

willigen Verdunstens in einem Exsiccator, dessen Hahn geöffnet war, zunächst derbe Stäbchen und quadratische Blättchen aus, die, mit der Pinzette entfernt, scharf bei  $129^{\circ}$  schmolzen. Bei weiterem Eindunsten fielen neben den derben Krystallen auch lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei  $119^{\circ}$  schmolzen und nun nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmp.  $122^{\circ}$  zeigten. Beide Verbindungen, zu gleichen Teilen gemischt und aus Alkohol krystallisiert, ergaben das unscharf bei  $102^{\circ}$  schmelzende „Distyrol-dibromid“.

Die Analyse des Bromids vom Schmp.  $122^{\circ}$  ergab:

o.1386 g Sbst.: o.1413 g AgBr. —  $C_{16}H_{16}Br_2$ . Ber. Br 43.44. Gef. Br 43.39.

Bei der Verarbeitung sehr beträchtlicher Mengen Distyrol (aus mehreren hundert Gramm Zimtsäure) auf die Dibromide wurde zunächst aus Alkohol das Mischprodukt vom Schmp.  $102^{\circ}$  und aus der Mutterlauge das Dibromid vom Schmp.  $79^{\circ}$  isoliert, sodann das erstere aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Äther langsam zur Krystallisation gebracht. Es gelang so, das Dibromid  $129^{\circ}$  in derben Krystallen von Bohnengröße und das Dibromid  $122^{\circ}$  in Nadeln von 1 mm Stärke und 4 cm Länge zu erhalten. Die mechanische Trennung gelang leicht, teils mit der Pinzette, teils mit Drahtsieben von verschiedener Stärke. Von jedem wurden gegen 25 g erhalten und fast ebensoviel an dem bei  $79^{\circ}$  schmelzenden Dibromid aus den alkoholischen Mutterlauen. Aus allen drei Dibromiden wurde der Kohlenwasserstoff Distyrol durch Zinkstaub wiedergewonnen und aufs neue bromiert. Der Siedepunkt war in allen Fällen der gleiche,  $175-176^{\circ}$  bei 14 mm Druck, der Brechungsindex 1.590. Bei der Wiederbromierung des völlig fluorescenz-freien Kohlenwasserstoffs trat keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, und in jedem Falle wurden alle drei Dibromide isoliert. Die Ozonisierung ergab bei allen dreien Benzaldehyd und Hydratropaldehyd.

Durch weitere Fraktionierung der Mutterlauge von dem Dibromid  $79^{\circ}$  sank der Schmelzpunkt immer weiter, zuletzt bis auf  $55-65^{\circ}$ , ohne daß ein einheitlich und scharf schmelzendes viertes Dibromid isoliert werden konnte. Der tiefste Schmelzpunkt, der bei einer aus Gemischen der Dibromide  $79^{\circ}$  und  $102^{\circ}$  aufgenommenen Schmelzpunktkurve gefunden wurde, lag bei  $65^{\circ}$  (60% Dibromid  $79^{\circ}$  und 40% Dibromid  $102^{\circ}$ ), so daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß auch noch das fehlende 4. Dibromid darin sich findet.

Rostock, Oktober 1928.

### 361. D. Butescu:

#### Über eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 10. August 1928.)

Bei organischen Substanzen, welche Schwefel, Arsen, Phosphor und Thallium enthalten, pflegt man den Kohlenstoff mit dem von Brunner (1855) und von Messinger<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Chromsäure-Gemisch (Chrom-

<sup>1)</sup> B. 21, 2910 [1888].

säure und Schwefelsäure<sup>2)</sup> zu oxydieren. In diesem Fall muß aber der Wasserstoff auf andere Weise bestimmt werden. Meist schreitet man jedoch zur Verbrennung der Substanz, d. h. zur Oxydation auf trockenem Wege mit Hilfe von Sauerstoff-Überträgern.

Lavoisier<sup>3)</sup> (1784) hat die ersten Verbrennungen unter Verwendung von Sauerstoff gemacht. Er wog das in Alkali absorbierte Kohlendioxyd und kondensierte das bei der Verbrennung entstehende Wasser. Gay-Lussac und Thénard (1810) benutzten als Oxydationsmittel Kaliumchlorat — mit bekanntem Prozentgehalt an Sauerstoff — und mischten es mit der zu analysierenden Substanz. Berzelius (1814) bediente sich als erster des Calciumchlorids, um das bei der Verbrennung gebildete Wasser zu absorbieren, und benutzte statt des Gefäßes, welches das Oxydationsmittel im Gemisch mit der Analysensubstanz enthielt, das Verbrennungsrohr. Gay-Lussac (1815) brachte Kuperoxyd als Oxydationsmittel in das Rohr.

Im Jahre 1831 führte Liebig den Holzkohlen-Ofen statt der Lampen zum Erhitzen, sowie das Bajonetrohr ein, das sich noch heute im Gebrauch befindet, und gab dem Kaliapparat die nach ihm benannte Form, die beibehalten wurde, bis der Geißlersche Kaliapparat<sup>4)</sup> aufkam. Prout (1838) schlug vor, während der Verbrennung einen Sauerstoffstrom durch das Rohr gehen zu lassen. Die Liebigsche Methode liefert nicht mit jeder beliebigen Substanz sichere Analysenresultate, denn es gibt Stoffe, die bei der Verbrennung Kohlenoxyd oder Methan entwickeln<sup>5)</sup>. Deshalb wurde der Liebigsche Ofen zwecks Erreichung höherer Temperaturen dadurch etwas modifiziert, daß man ihn mit Gasflammen erhitzte, über die man, von Volhard (1894) vorgeschlagene, feuerfeste Tonplatten legte. Zwecks Erzielung einer gleichmäßigeren und für den die Analysen ausführenden Chemiker erträglicheren Heizung hat Heraeus dann den elektrischen Ofen konstruiert; da aber diese Öfen teuer sind, wurden, außer neuen Apparaten, schnellere Methoden empfohlen, welche die älteren Verfahren der Elementaranalyse nicht unwesentlich verbesserten und dadurch auch ihrerseits zur Entwicklung der organischen Chemie beitrugen<sup>6)</sup>. Die am häufigsten angewandte dieser Methoden ist die von M. Dennstedt<sup>7)</sup>. Obgleich das Rohr bei diesem Verfahren ebenso lang ist, wie das Liebigsche (86 cm, Durchmesser 18 mm), kürzt man die Dauer der Verbrennung dadurch wesentlich ab, daß man als Katalysator mehrere, ungefähr 6 cm lange, blättchen-förmige Platinbleche benutzt.

Man braucht bei diesem Verfahren zwar weniger Gasflammen und erleichtert dem Chemiker die Arbeit; da aber der Preis des als Katalysator benutzten Platins und auch des Platinschiffchens sehr hoch ist, ist die Apparatur doch kostspielig. Man hat deshalb verschiedene andere Katalysatoren für die Verbrennung vorgeschlagen, damit der Ofen nicht nur durch Vergrößerung der oxydierenden Wirkung der Katalysatoren geringere Dimensionen annehmen könnte, sondern auch leichter zu handhaben wäre, ohne daß die Genauigkeit der Analyse darunter litte. So sind z. B. Bleisuperoxyd<sup>8)</sup> und Cerdioxyd<sup>9)</sup> als Kontaktsubstanzen vorgeschlagen worden, ferner die Oxyde des Nickels und Vanadins<sup>10)</sup>, letztere besonders für die Verbrennung des Methans. Vor kurzem hat dann E. Berl<sup>11)</sup> eine Methode beschrieben, bei welcher Bleichromat als Katalysator dient. Aber dieses bereits von Berzelius (1838) in Vorschlag gebrachte Agens ist sehr hygroskopisch und darf nicht zu stark erhitzt werden, da sonst das Glasrohr weich wird.

Zu erwähnen bleibt schließlich noch die Methode von ter Meulen und Heslinga<sup>12)</sup>, welche das bereits 1894 vorgeschlagene Mangandioxyd<sup>13)</sup> als

<sup>2)</sup> vergl. C. 1927, II 2086.

<sup>3)</sup> Kopp, Geschichte d. Chemie IV, 249.

<sup>4)</sup> B. 33, 3393 [1900].

<sup>5)</sup> vergl. z. B. B. 41, 1390 [1908]; B. 46, 203 [1913].

<sup>6)</sup> Dennstedt, Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899.

<sup>7)</sup> vergl. Vereinfachte Elementaranalyse [1919].

<sup>8)</sup> Liepmann, Chem.-Ztg. 27, 810 [1903].

<sup>9)</sup> Bekk, B. 46, 2574 [1913].

<sup>10)</sup> C. 1927, II 1121, 1194.

<sup>11)</sup> B. 59, 890 [1927].

<sup>12)</sup> Neue Methoden der organischen chemischen Analyse, Paris, Dunod [1927].

<sup>13)</sup> vergl. B. 27, 97 [1894].

Katalysator benutzt und nur einen sehr kleinen, 12 cm langen Ofen erfordert. Dieses Verfahren scheint an sich sehr bequem zu sein, da aber der Ofen das Arbeiten bei einer festen Temperatur von 400—450<sup>0</sup> erfordert, ober- oder unterhalb welcher das Mangandioxyd nicht mehr aktiv ist (l. c., S. 2), so haben wir versucht, den Gebrauch des Thermometers zu vermeiden. Wir benutzen als Katalysator platinieren Asbest, um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können. Der Asbest ist, mit Kupferoxyd gemischt, für die Verbrennung organischer Verbindungen bereits von Lippmann und Fleißner<sup>14)</sup> vorgeschlagen worden; andererseits hat schon Kopfer<sup>15)</sup> das Platin als Katalysator bei Oxydationen benutzt. Auf den platinieren Asbest als Katalysator bei Oxydationen haben bereits Weidel und Schmidt<sup>16)</sup> hingewiesen; ferner empfahlen Herzig und Faltis<sup>17)</sup>, wenn die Substanz in dem Kupferoxyd oder Bleichromat enthaltenden Rohr schwer verbrennt, etwas platinieren Asbest in das Rohr zu geben.

Im Laboratorium ist der platinieren Asbest auch zur Dehydrogenisation hydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe brauchbar, wie N. Dănăilă und Venere Stoenescu<sup>18)</sup> gezeigt haben; in diesem Fall wird der Asbest aber in einer Wasserstoff-Atmosphäre angewandt. Der Asbest besitzt ferner den von Pregl<sup>19)</sup>, der ihn neben Kupferoxyd gebraucht, beobachteten Vorteil, die Oberfläche des erhitzten Körpers zu vergrößern, so daß die Gase nicht zu schnell durch den Ofen gehen. Andererseits dient das Platin als Oxydations-Katalysator, so daß die Verbrennung vollständig und sehr schnell verläuft, besonders bei flüchtigen Substanzen, die zum Sublimieren neigen.

Die Bereitung des platinieren Asbestes geschieht nach Löw<sup>20)</sup> folgendermaßen: Der reine, zuvor mit Lauge, dann mit Salpetersäure und Wasser in der Wärme gewaschene, faserige Asbest wird mit einer schwach angesäuerten Lösung von Platinchlorid getränkt und nach dem Erkalten mit 33-proz. Formaldehyd-Lösung (3 cem auf 1 g Metall) reduziert. Nach einiger Zeit wird das Ganze mit einer Lösung von 50-proz. Ätznatron behandelt. Das Metall schlägt sich dann unter Schwärzung auf der Asbestfaser nieder; die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und der Asbest zur Entfernung des Chlors mit Wasser gewaschen.

Der so hergestellte platinieren Asbest wird in ein an beiden Enden offenes, ungefähr 50 cm langes Rohr (s. Figur) aus schwer schmelzbarem Glas, besser noch aus Quarz, von 0.8 cm Durchmesser und 0.2 cm Wanddicke eingeführt, das zuvor, wie jedes Rohr für organische Analysen, gesäubert und mit gereinigten und trocknen Kautschuk-Stopfen versehen ist. Der Asbest soll in etwa 30 cm Länge den ganzen leeren Raum des Rohres lose ausfüllen. Auf beiden Seiten der Asbestsäule befinden sich je 4 cm lange Spiralen aus oxydiertem Kupfer, die platinieren Asbest enthalten. Sie sollen verhindern, daß die Asbestsäule sich beim Hantieren mit dem Rohr verschiebt. An dem Ende, wo der Sauerstoff eintritt, enthält das Rohr eine dritte Spirale aus oxydiertem Kupfer, die ebenfalls mit platinieren Asbest gefüllt ist. Diese Spirale hat

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. **27**, 810 [1903].

<sup>5)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **5**, 169 [1866].

<sup>16)</sup> B. **10**, 1131 [1877].

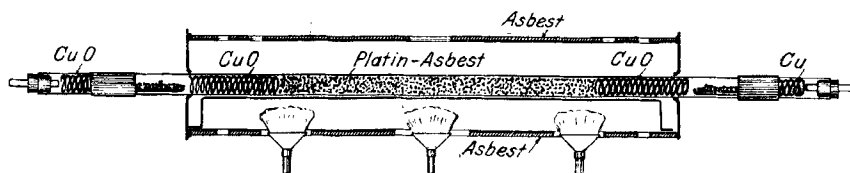
<sup>17)</sup> vergl. H. Meyer, Analyse u. Konstitutions-Ermittlung organ. Verbindungen [Springer, 1922]; vergl. a. B. **43**, 342 [1910].

<sup>18)</sup> Bulet. Chim. pur. aplicat., Bukarest **29**, No. 1—3 [1926].

<sup>19)</sup> B. **38**, 1434 [1905].

<sup>20)</sup> vergl. B. **58**, 1300 [1925] und Bulet. Chim. pur. aplicat., Bukarest **29**, No. 1—3 [1926].

den Zweck, den Sauerstoff zu erwärmen und gleichzeitig zu verhindern, daß die flüchtigen Dämpfe eine entgegengesetzte Richtung zum Sauerstoffstrom nehmen. Die Kupferspirale dieses Rohrteiles wird nur schwach erhitzt, denn die kleine Flamme des darunter stehenden Brenners erreicht das Rohr nicht, sondern erwärmt es nur durch Vermittlung einer um das Rohr gelegten Kupferhülle. Hinter der Kupferspirale ist ein freier Raum für das die Substanz enthaltende Platinschiffchen. Dieser Teil des Rohres ragt über den Ofen hinaus.



Am andern Ende des Rohres befindet sich ein Schiffchen mit Bleisuperoxyd oder eine reduzierte Kupferspirale, um die Stickoxyde zurückzuhalten, auch wohl eine Silberspirale, um die Halogene zu binden<sup>21)</sup>, oder, wenn es nötig ist, ein Schiffchen mit Bleichromat. Dieses Ende des Rohres wird mittels einer ungefähr 5 cm langen Kupferhülle indirekt erhitzt. Der zylindrische, 40 cm lange Ofen ist aus Eisenblech. Die äußere Wand ist mit einer dicken Asbestschicht umkleidet, um die Ausstrahlung der Hitze zu verhindern. An der unteren Seite des Ofens sind drei große, längs laufende Öffnungen, unter denen 3 Teclu-Brenner mit fächerförmigen Flammen brennen. Am oberen Teil befinden sich 3 oder 5 Löcher zum Abführen der von den Flammen herrührenden Verbrennungsgase. Unter dem Rohr ist ein mit Asbest umwickelter Eisendraht angebracht, der die Flamme verhindert, das Rohr direkt zu erwärmen. Der Ofen ist mit Hilfe von 2 Haken an einem einzigen Träger aufgehängt.

Der aus einem Gasometer entnommene Sauerstoff oder die mit Sauerstoff gemischte Luft wird gereinigt und getrocknet, indem man die Gase durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure, Calciumchlorid und Natronkalk gehen läßt, die sich in geeigneten Gefäßen befinden. Der Sauerstoffstrom passiert das Rohr mit der Geschwindigkeit von 1–2 Blasen in der Sekunde.

Zuerst erhitzt man den platinieren Asbest und prüft die austretenden Gase auf etwa darin enthaltenes Kohlendioxyd und auf Wasserdampf mit einem gewogenen Proberohr, das Natronkalk und Calciumchlorid enthält. Gleichzeitig sieht man, ob das Ganze luftdicht zusammengefügt ist. Das Schiffchen mit der Substanz wird erst eingeführt, wenn die Hälfte des Ofens an der Seite der Gefäße, die für die Aufnahme des bei der Verbrennung entstehenden Wassers und Kohlendioxyds bestimmt sind, vollständig rotglühend ist. Diese Gefäße sind die gebräuchlichen: ein U-Rohr mit Chlorcalcium und ein Geißlersches Kaligefäß, die wie üblich vorbereitet sind.

Die Verbrennung wird wie folgt ausgeführt: Die beiden Enden des Verbrennungsrohres mit den oben erwähnten Kupferhüllen werden sehr schwach mit kleiner Flamme erhitzt. Die Flamme unter dem Schiffchen mit dem

<sup>21)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 41, 525 [1902], 46, 771 [1907].

Bleisuperoxyd oder Bleichromat kann länger sein, während die unter dem Platinschiffchen sehr kurz sein darf. Der Sauerstoffstrom muß langsam hindurchgehen. Asbestscheibchen schützen die Gummistopfen. Man kann den Beginn der Zersetzung der Substanz im Schiffchen beobachten. Wenn man bemerkt, daß Neigung zum Sublimieren vorhanden ist, bedeckt man den Teil des Rohres mit der schwach erhitzten Kupferhülle. Ebenso ist die andere Seite des Rohres zu bedecken, wenn man Kondensation des Wasserdampfes bemerkt, um diesen auszutreiben. Man erhitzt dann das Rohr wie vorher zur Rotglut. Bemerkt man bei durchströmendem Sauerstoff, wenn alles hermetisch geschlossen ist, keine Gasblasen im Geißlerschen Gefäß, so ist dies ein Zeichen, daß der Sauerstoff vollständig zur Verbrennung verbraucht wird. Man prüft dann mittels einer kleinen Waschflasche mit Palladiumchlorür, ob die Verbrennung vollständig ist. Dies ist der Fall, wenn nur noch Sauerstoff durch die Apparate geht. Jetzt kann man das Schiffchen, welches die Analysesubstanz enthielt, zur Rotglut erhitzen. Zum Schluß verdrängt man den Sauerstoff mit Hilfe eines Luftstromes. Die Dauer einer vollständigen Verbrennung beträgt nur  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stde. Alle anderen Vorschriften, die man bei Verbrennungen nach den gebräuchlichen Methoden zu beobachten hat, finden selbstverständlich auch auf diese schnelle Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen sinngemäße Anwendung.

#### Beleg-Analysen.

1. Oxalsäure: 0.1069 g Sbst.: 0.0740 g CO<sub>2</sub>, 0.0449 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. C 19.05, H 4.76. Gef. C 18.80, H 4.66.
2.  $\beta$ -Methyl-anthracen (Merck, Schmp. 207°): 0.0790 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.38, H 6.24.
3.  $\beta$ -Methyl-anthracen- $\gamma$ -carbonsäure (Schmp. 197°): 0.0741 g Sbst.: 0.2205 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. C 81.32, H 5.09. Gef. C 81.15, H 5.10.
4. Naphthalin (durch Sublimation gereinigt, Schmp. 80°): 0.1042 g Sbst.: 0.3583 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.70, H 6.72.

#### Flüssigkeiten.

5. *tert.*-Butyl-benzol (Trimethyl-phenyl-methan, Sdp. 167.5°): 0.050 g Sbst.: 0.164 g CO<sub>2</sub>, 0.047 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. C 89.56, H 10.45. Gef. C 89.43, H 10.44.

Zu flüchtige (Äther) oder explosive Körper, welche auch mit dem Liebig'schen Ofen schwer zu verbrennen sind, erfordern besondere Vorsichtsmaßregeln. Das Glasfläschchen mit dem flüchtigen Stoff muß ein wenigstens 5—6 cm langes Capillarröhrchen tragen; die explosiven Substanzen müssen im Schiffchen mit Platinasbest gemischt werden. Mit der Ausarbeitung der für Analysen dieser Art am besten geeigneten Methoden sind wir noch beschäftigt; wir untersuchen ferner, ob das Platin auf dem Asbest regeneriert werden muß, oder ob es vorteilhaft mit Palladiumasbest gemischt wird, der für Verbrennungen von Leuchtgas und Methan erforderlich ist.

Universität Bukarest, Institut für industrielle Chemie.