

Schwerlöslichkeit färbte das 4'-Isopropyl- $\alpha$ -naphthoflavonol die Beizen schlecht an, immerhin konnten auf Tonerdebeize hellgelbe Färbungen erhalten werden.

$C_{22}H_{18}O_3$ . Ber. C 80.00, H 5.45.  
Gef. » 80.07, » 5.66.

Das Acetyl-4'-Isopropyl- $\alpha$ -naphthoflavonol,

$C_{19}H_{10}O_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$ ,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, voluminösen Nadelchen, welche bei 157° schmelzen.

$C_{24}H_{20}O_4$ . Ber. C 77.42, H 5.37.  
Gef. » 77.06, » 5.59.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 524. M. Dennstedt: Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 22. Juli vom Verf.; eingeg. am 9. August 1907.)

Im heutigen Hefte (S. 3217) veröffentlichen Arnold Jacobsen und Georg Landesen eine Abhandlung über die Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse. Sie bedienen sich dabei der von mir angegebenen Methode mit der Abänderung, daß sie an Stelle des Platins als Kontaktsubstanz Palladium in der Form von Palladiumasbest benutzen und den Teil des Verbrennungsrohrs, wo der Katalysator liegt, einengen. Im übrigen benutzen sie die ältere Anordnung, d. h. die einfache Sauerstoffzufuhr, wie ihnen denn überhaupt die 2. Auflage meiner Anleitung offenbar unbekannt ist<sup>1)</sup>. Da, wie ich gleich zeigen werde, das Palladium als Kontaktsubstanz dem Platin in keiner Weise überlegen ist, so bestätigen sie zu meiner Genugtuung lediglich, daß man bei einiger Geschicklichkeit auch mit der einfachen Sauerstoffzuführung selbst leicht flüchtige Stoffe von hohem Molekulargewicht, wie z. B. Naphthalin, Benzamid usw., tadellos verbrennen kann.

Jacobsen und Landesen gehen von der Meinung aus, daß Palladium als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse weder von mir, noch von sonst jemand versucht worden sei. Aus den von ihnen selbst angezogenen Stellen aus meiner Entwicklungsgeschichte der

<sup>1)</sup> M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Otto Meissners Verlag, 1906.

organischen Elementaranalyse<sup>1)</sup> geht aber deutlich hervor, daß ich Palladium als Kontaksubstanz auch wirklich benutzt habe. Auch meine Versuche erstreckten sich darauf, ob Palladium etwa wirksamer sei als Platin, zumal bei der Verbrennung von Steinkohle.

Da man bei der Verbrennung organischer Substanzen ganz ohne Katalysator gewöhnlich nur 2—4 % Kohlenstoff zu wenig findet, also nur ein ganz kleiner Teil der Gase überhaupt des Katalysators bedarf, so genügt bei richtiger Leitung der Verbrennung ein kleines Stückchen Platin oder Palladium und eine ganz kleine Strecke heller Rotglut, um die Verbrennung vollständig zu machen.

Nur ein organisches Gas macht davon eine Ausnahme, d. i. das durch eine außergewöhnlich hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Methan.

Das ist der Grund, weshalb bei der Verbrennung von Steinkohlen, wobei sich anfangs Methan bildet, etwas unverbrannt hindurchgehen kann. Daher hielten wir bei der Analyse von Steinkohlen es für wünschenswert, einen besseren Katalysator als Platin anzuwenden, wenn es den gibt. Es gibt ihn aber nicht.

In Frage kam dabei nur Palladium und ferner das seit 100 Jahren für Verbrennungen benutzte Kupferoxyd.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß man das Methan gemischt mit Sauerstoff mit Hilfe der doppelten Gaszuführung in dem gewöhnlichen Verbrennungsgestell entweder über ein etwa 5 cm langes, zusammengerolltes, glühendes Platinblech oder Palladiumblech, oder eine etwa 20—25 cm lange Schicht stark glühenden Kupferoxyds leitete, die Verbrennungsprodukte in gewohnter Weise absorbierte, dann aber die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase noch einmal über glühendes Platin, diesmal aber im elektrischen Ofen im Porzellanrohr auf 1200° erhitzt, leitete und die Gase nochmals durch Absorptionsapparate schickte.

Hierbei stellte sich heraus, daß reines Methan bei keinem dieser Katalysatoren vollständig verbrannte, daß Platin und Palladium aber gleichwertig waren, während Kupferoxyd in der Wirksamkeit zurückblieb. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei Gemischen von Methan mit anderen brennbaren Gasen, nur waren die Mengen des unverbrannt Hindurchgehenden wesentlich geringer, besonders beim Platin und Palladium, so daß eine Beeinträchtigung der Analysenresultate dadurch nicht bewirkt wird.

Während das Palladium als Katalysator demnach dem Platin gleichwertig ist, so hat es diesem gegenüber in anderer Beziehung

<sup>1)</sup> Stuttgart, Ferd. Enke 1899, S. 100 u. 103.

einige Nachteile. Glüht man Palladiumblech im Sauerstoffstrom, und läßt man im Sauerstoffstrom erkalten, so verliert es seine metallisch glänzende Oberfläche und überzieht sich mit einer graugrünen Schicht, so daß man bei der Verbrennung nie ganz sicher ist, ob sich nicht Kohle auf dem Blech niedergeschlagen hat. Benutzt man außerdem das Palladiumblech lange Zeit, so wird es allmählich brüchig und zerfällt schließlich ganz.

Jacobsen und Landesen benutzen nun allerdings nicht Palladiumblech, sondern Palladiumasbest. Sie bestreiten hierbei, daß der Asbest bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen Schwefelsäure zurückhalte. Diese meine Behauptung stützt sich nun nicht bloß, wie Jacobsen und Landesen annehmen, auf eine ältere Beobachtung Grittners, sondern auf eigene Versuche, und zwar nicht bloß auf Platinasbest, sondern auch auf Asbest überhaupt.

Bekanntlich können alle festen Körper, selbst wenn sie chemisch nicht angegriffen werden, auch bei Rotglut Schwefelsäure zurückhalten; das tun in gleicher Weise Platinquarz und Platinblech, aber auch Palladiumquarz und Palladiumblech. Hier hat man es offenbar nur mit Adsorption zu tun. Ebenso findet man aber immer bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen im Verbrennungsrohr und auch im Asbest Spuren von Schwefelsäure, meist so wenig, daß sie das Analysenresultat kaum beeinflussen. Trotzdem habe ich schon seit langem empfohlen (s. u. a. Anleitung S. 66), bei schwefelhaltigen Stoffen nach der Verbrennung das Rohr mit Wasser auszuspülen und die Flüssigkeit dem Extrakt aus dem Bleisuperoxyd zuzufügen. Wenn man dabei so verfährt, wie ich angegeben habe, so ist das eine bei einer Verbrennung gar nicht in Betracht kommende kleine Mühe. Beim Glase haben wir es nicht nur mit Adsorption, sondern auch mit chemischer Bindung zu tun: man findet in dem Spülwasser stets Spuren von Alkalisulfat, und das gleiche scheint bei Asbest der Fall zu sein.

Wenn Jacobsen und Landesen in ihrem Palladiumasbest keine Schwefelsäure gefunden haben, so haben sie nicht lege artis darauf geprüft. Da es sich bei der Verbrennung schwefelarmer Stoffe immer nur um Spuren handelt, bekommt man auf Zusatz von Bariumchlorid nicht immer gleich Trübung, sondern man muß einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmen und 24 Stunden stehen lassen.

Will man aber, was bei genauen Analysen erforderlich ist, nach der Verbrennung Rohr und Kontaksubstanz mit Wasser abspülen, so eignet sich dazu Asbest am allerwenigsten; ein Stück Platinblech ist im Augenblick abgewaschen, nicht aber eine lockere Masse wie Asbest, die die Schwefelsäure naturgemäß viel fester hält.

Wie schon erwähnt, haben Jacobsen und Landesen den mittleren Teil des Verbrennungsrohrs, wo der Palladiumasbest liegt, durch Zusammenfallenlassen und Ausziehen verjüngt. Die Verjüngung soll die Vermischung der aus dem breiteren Teil eintretenden Dämpfe mit dem Sauerstoff begünstigen und die Berührungsdauer des Gasgemisches mit der Kontaktsubstanz verlängern. Das erste ist unbedingt zugegeben, die genügende Mischung der Dämpfe mit dem Sauerstoff ist aber durch die an dieser Stelle herrschende hohe Temperatur sowieso gewährleistet. Der zweite Punkt ist richtig, wenn man — gerade das Gegenteil behauptet; indem die Gase mit einer gewissen Geschwindigkeit aus dem weiteren in den engeren Teil des Rohres eintreten, müssen sie natürlich in dem engeren Querschnitt ihre Geschwindigkeit vergrößern, sie bleiben also nicht längere, sondern kürzere Zeit mit der Kontaktsubstanz in Berührung. Jacobsen und Landesen folgern die bessere Wirkung der Einengung aus 11 Naphthalinverbrennungen, von denen 5 im Rohr ohne und 6 im Rohr mit Einengung ausgeführt wurden; bei der ersten Reihe finden sie im Durchschnitt größere Abweichungen vom Mittelwert, bei der zweiten Reihe geringere. Wenn man bedenkt, wie zahlreich die Umstände sind, die bei einer Elementaranalyse eine geringe Abweichung nach oben oder unten bedingen können, ferner daß die Analysen beider Serien nicht durchgehend nach der einen oder anderen Seite fallen, sondern ineinandergreifen, so sieht man ohne weiteres, daß der gezogene Schluß viel zu weit geht.

Das eingeengte Rohr hat nun aber noch einen anderen, nicht geringen Nachteil. Da die Einengung über der Rinne schweben würde, und man daher nicht genügend hohe Temperatur erhalten kann, so muß man die Rinne weglassen und diesen Teil des Rohres unmittelbar mit der Flamme erhitzen. Es ist klar, daß dieser schon durch das Ausziehen weniger widerstandsfähig gemachte Rohrteil besonders angegriffen und so die Lebensdauer der Verbrennungsrohre wesentlich heruntergedrückt werden muß.

Für leicht verpuffende Substanzen und solche, die vor der Verdampfung schmelzen und sich daher gern an einem Ende des Schiffchens ansammeln, glauben Jacobsen und Landesen Schiffchen mit Querwänden empfehlen zu sollen; leider hatten sie, wie sie sagen, solche Schiffchen nicht zur Hand. Nun, diese Schiffchen werden von uns seit Jahren benutzt und empfohlen (s. Anleitung S. 45/46 und 50), wobei sich Schiffchen aus poröser Porzellanmasse ganz besonders bewährt haben. Andere, von Jacobsen und Landesen empfohlene kleinere Abänderungen, wie z. B. Anwendung eines »Asbestblöckchens« zur Erkennung des Ganges der Verbrennung an Stelle des von mir

angegebenen Platindrahts und andere Kleinigkeiten, bedürfen keiner Erwähnung.

Zum Schluß geben Jacobsen und Landesén an, daß es vorläufig nicht gelungen sei, in Substanzen, die Stickstoff und Schwefel enthalten, neben dem Schwefel zugleich auch Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Diese Behauptung mutet mich seltsam an, da solche Bestimmungen im hiesigen Laboratorium ich möchte fast sagen täglich mit Erfolg durchgeführt werden. Ich muß daher annehmen, daß ihr Mißerfolg bei schwefelhaltigen Substanzen nur einem unglücklichen Zufall zugeschrieben werden kann. Der von ihnen angenommene Grund, daß das Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure die Stickoxyde nicht absorbiere, ist, wie unsere Versuche beweisen, jedenfalls unzutreffend.

#### 525. A. Windaus und A. Hauth: Notiz über Phytosterin.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir berichtet, daß es uns mittels der Bromadditionsprodukte der Ester gelungen sei, das Rohphytosterin der Calabarbohne in zwei Bestandteile zu zerlegen, in das Stigmasterin,  $C_{30}H_{50}O$  (oder  $C_{30}H_{48}O$ ) und in ein Phytosterin,  $C_{27}H_{46}O$  (oder  $C_{27}H_{44}O$ ) vom Schmp. 136—137°. Über letzteres handelt die vorliegende Notiz.

Darstellung. Das von Merck-Darmstadt gelieferte Rohphytosterin wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert. 20 g getrocknetes Acetylprodukt wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 250 ccm einer Brom-Eisessig-Mischung versetzt (5 g Brom in 100 ccm Eisessig). Alsbald fielen reichlich kleine, derbe Krystalle aus, die nach zweistündigem Stehen der Lösung abfiltriert wurden. Sie bestehen aus dem Tetrabromid des Stigmasterin-acetats<sup>2)</sup>. Das Filtrat enthält das Bromadditionsprodukt des anderen Bestandteils. Zur Darstellung des letzteren wurde die Lösung in kleinen Portionen mit 200 g 4-prozentigem Natriumamalgam versetzt und darauf nach dem Entfernen des Quecksilbers und dem Abdestillieren des Äthers noch mit 10 g Zinkstaub zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubes wurde das Acetat durch Zusatz von Wasser ausgefällt und durch vierstündiges Kochen mit 200 ccm einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4378 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4381 [1906].