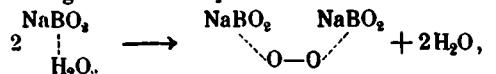
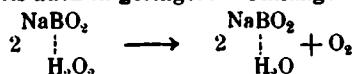


Bei langem Liegen, besser und weit vollständiger beim Erwärmen, zerfällt das  $H_2O_2$  in der üblichen Weise:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ .

Hiervom tritt größtenteils  $O_2$  an die Nebenvalenz:

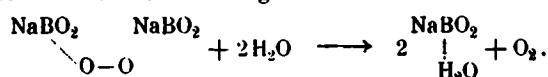


während andererseits auch in geringerem Umfange die Umsetzung nach



vor sich geht.

Bei Berührung mit flüssigem Wasser geht der erstere Körper unter stürmischer Sauerstoffentwicklung in letzteren über:

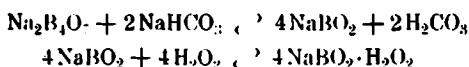


Stimmt auch die hier angenommene Formel  $(NaBO_2)_2O_2$  mit der Bruttoformel  $NaBO_3$  überein, so zeigt sie doch, daß die bei weitgehendem Entwässern des Perborats entstehende Verbindung ganz andere, etwa an die des  $K_2O_4(K_2O_2 \cdot O_2)$  erinnernde, Eigenschaften hat, als man sie für einen Körper der Formel  $NaBO_3$  erwarten sollte, nach der

man geneigt ist, ein Substitutionsprodukt des  $H_2O_2$ , etwa  $NaOB\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ , zu erwarten. Dieses müßte analog den Persulfaten oder Percarbonaten wohl eine verhältnismäßig hohe, nicht aber eine äußerst verminderte Beständigkeit besitzen. Daß beim Entwässern des Perborats ein Übergang von einem Additions- in ein Substitutionsprodukt des  $H_2O_2$  höchstwahrscheinlich nicht eintritt, lehrt der Umstand, daß auch beim Eintragen des bei 55° entwisserten oder des auf 120° erhitzen Produktes in starke Jodkaliumlösung nicht mehr als Spuren freien Jods neben  $O_2$  auftreten.

Für die Auffassung des Natriumperborates als eines Substitutionsproduktes des  $H_2O_2$  könnte die Tatsache ins Feld geführt werden, daß es — scheinbar in Analogie mit solchen — nach K. Arndt (Z. Elektroch. 22, 63 [1916]) auch elektrolytisch dargestellt werden kann. Dies ist aber nur möglich in einer mit Soda versetzten Boraxlösung. Vergleicht man aber den zeitlichen Verlauf der Stromausbeute an aktivem Sauerstoff einmal in einer mit Borax versetzten und dann in einer auf etwa gleiche  $OH^-$ -Konzentration durch  $NaHCO_3$  abgestimmten Sodalösung, so zeigt sich vollständiges Zusammenfallen beider Kurven. In letzterem Falle entsteht Percarbonat, welches nach  $Na_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2O_2$  in Lösung Wasserstoffsuperoxyd liefert. Dadurch ist bewiesen, daß die elektrolytische Perboratbildung kein primärer Anodenvorgang ist, sondern nur sekundär durch Vernittelung des primär entstandenen Percarbonats vor sich geht und darum auf die Mitwirkung der Soda angewiesen ist.

Sehr bemerkenswert erscheint schließlich die Tatsache, daß durch Zutritt des  $H_2O_2$  an das Metaborat das entstehende Perborat sich als das Salz einer Säure von erheblich größerer Stärke erweist, als es die Borsäure ist. Obgleich in einer  $NaHCO_3$ -Lösung durch  $Na_2B_4O_7$  die  $OH^-$ -Konzentration etwas zunimmt, kann man, wenn zugleich neutralisiertes  $H_2O_2$  zugefügt wird, auch dann, wenn noch keine Perboratkristallisation die Gleichgewichte stört, durch einen Luftstrom sehr weitgehend die Kohlensäure gemäß einer Umsetzung nach:



austreiben. Die nähere Verfolgung des hieraus sich ergebenden Stärkezuwachses der Borsäure ist in Angriff genommen. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß die Elektroaffinität des Boratoms durch Anlagerung von  $H_2O_2$  an eine seiner Nebenvalenzen ähnlich gesteigert wird wie die des Wasserstoffatoms durch Anlagerung von  $NH_3$  im Ammonium.

Die praktische Bedeutung des Natriumperborates liegt in seiner geringen Löslichkeit. Diese erlaubt z. B. aus einer 0,5%  $H_2O_2$  enthaltenden Lösung bei 0° etwa zwei Drittel dieser Verbindung in Gestalt des kristallisierten und sehr halbaren Perborats zur Abscheidung zu bringen. Dadurch kann unter andren nach dem eleganten Verfahren von Henkel & Co. (D.R.P. 302735) die von M. Traube zuerst beobachtete kathodische Reduzierbarkeit des Sauerstoffs zu Wasserstoffsuperoxyd technisch in einfachster Weise verwertet werden. Dieses Verfahren beruht, wie die Untersuchungen des Vorlagenten gelehrt haben, darauf, daß an amalgamierten Kupfer- oder Silberdrahtnetzkathoden in sauerstoffgesättigter Lösung der Vorgang  $O_2 + 2H \rightarrow H_2O_2$  z. B. bei  $D_K = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Amp}/\text{cm}^2$  und bei etwa +10° C ein um 0,2—0,3 Volt niedrigeres Kathodenpotential beansprucht als der Vorgang  $H_2O_2 + 2H \rightarrow 2H_2O$  in 0,5%  $H_2O_2$  enthaltender Lösung. Bei lebhaftem Durchleiten von Sauerstoff durch eine verdünnte, schwach saure Natriumsulfatlösung kann man daher unter den genannten Bedingungen  $H_2O_2$  von solcher Konzentration mit 80% Stromausbeute erhalten. [A. 139.]

## Tetralin als Reaktionsretardator bei der Herstellung von Faktis.

Von Dr. RUDOLF DITMAR, Graz.

(Eingeg. 18.5. 1921.)

Mehr denn je muß man heute im deutschen Wirtschaftsleben darauf bedacht sein, die Einfuhr von Rohstoffen aus dem Auslande zu verringern und alle ausländischen Produkte durch Erzeugnisse des eigenen Landes nach Tunlichkeit zu ersetzen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich versucht, das Tetralin in der Faktisindustrie an Stelle der sonst üblichen Verdünnungsmittel als Reaktionsverzögerer bei der Einwirkung von Schwefel und Schwefelchlorür auf die zur Herstellung von Faktis verwendeten Öle in Anwendung zu bringen.

Die Herstellung von Faktis kann ich als bekannt voraussetzen; ich habe darüber eingehend berichtet in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1914, I. Bd., S. 537—543 im Artikel: „Schwefelchlorürte und geschwefelte Öle“ und in der Gummi-Zeitung, Berlin, 28. Jahrg., Nr. 26 ff., S. 61 im Artikel: „Einiges über Faktis“.

„Tetralin“ ist ein ungültiges Hydrierungsprodukt des Naphthalins, es siedet bei 205—210°, hat ein spez. Gew. von 0,975, einen Flammpunkt von 79° und einen Gefrierpunkt von unter —20°. Ihm verwandt ist das „Tetralin extra“. Beide Stoffe werden von der Tetralingesellschaft m. b. H. in Berlin hergestellt und finden in der Lackindustrie und Firnisindustrie als Terpinolölersatz, ferner bei der Herstellung von Schuhcreme und Bohnermassen, im graphischen Gewerbe und in der Gummiindustrie<sup>1</sup>) Verwendung. Im Kriege wurde das Tetralin als Betriebsmittel für die Unterseeboote benutzt, da die Mineralöldestillate knapp wurden.

Seine Eigenschaft, sich mit trocknenden Ölen in jedem Verhältnis zu mischen, legte den Gedanken nahe, die in der Faktisindustrie verwendeten Öle, wie Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Baumwollsamöl, Rizinusöl usw. vor der Behandlung mit den Faktisbildnern Schwefel und Schwefelchlorür in Tetralin oder in Tetralin extra zu lösen. Durch die Verdünnung der Öle mit den durch katalytische Hydrogenisation erhaltenen flüssigen Hydronaphthalinen, wie Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin und den zwischen diesen beiden Hydrierungsprodukten liegenden Produkten (vgl. D. R. P. Nr. 320807, Kl. 22b, Gr. 1) tritt eine wesentliche Verzögerung und bedeutende Herabminderung der stürmischen Reaktion bei der Einwirkung der Faktisbildner ein. Vor allem wird dadurch die starke Erhitzung des sich bildenden Faktis vermieden und damit einer Verbrennung vorgebeugt. Ich unterlasse es mit Absicht, in die Rezeptbücher der Faktisfabriken einzutragen und die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Öle mit den Hydrierungsprodukten des Naphthalins anzugeben. Es hängt dies begreiflicherweise nicht bloß von den einzelnen Ölsorten und den angewandten Schwefel- und Schwefelchlorürmengen, sondern auch von der Qualität der Ölsorten ab. Von großem Einfluß ist es auch, ob das Öl im oxydierten Zustande oder als nichtoxydiertes Öl zur Anwendung gebracht wurde und ob noch andere Substanzen, wie Paraffin und Mineralöle, zugesetzt wurden.

Auf jeden Fall läßt sich durch Verwendung von Hydronaphthalinen als Ölverdünnungsmittel Mineralöl sparen, und das ist für das deutsche Wirtschaftsleben von ausschlaggebender Bedeutung. [A. 96.]

## Bemerkungen zur Abhandlung von Marcusson und Picard: „Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren“.

Von AD. GRÜN, Aussig.

(Eingeg. 14.6. 1921)

In ihrer interessanten Mitteilung über „Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren“ beschäftigen sich Marcusson und Picard<sup>1)</sup> auch mit der Frage der Bildung von Erdöl aus Fettsäuren auf dem Wege über die Ketone. Sie erwähnen dabei eine einschlägige Untersuchung von mir und Wirth<sup>2)</sup>, von der sie aber gerade nur das für die Erdölyhypothese ganz Unwesentliche wiedergeben, und die sie dementsprechend auch unrichtig glossieren. Sie schreiben nämlich: „Im Jahre 1920 haben Grün und Wirth erneut auf die Möglichkeit einer Ketonbildung bei der Erdöalentstehung hingewiesen. Sie zeigten, daß beim Destillieren von stearinsaurem Natron im Vakuum neben Kohlenwasserstoffen ein festes Keton, das Pentatriakontanon, entsteht, welches sich bei gewöhnlicher Destillation unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Nun verläuft aber die Erdölbildung wohl kaum im Vakuum, sondern eher unter Überdruck. Demgegenüber bedeuten die bei Untersuchung der beiden Braunkohlenteere erhaltenen Ergebnisse insofern einen Fortschritt, als hier zum ersten Male bei

<sup>1)</sup> „Auto-Technik“, Verlag Klasing & Co., Berlin, Nr. 7, X. Jahrg.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 201 [1921].

<sup>3)</sup> „Über den Ursprung des Erdöls. Bildung aus freien Fettsäuren oder Seifen; Bildung aus animalischen Kobleuwasserstoffen.“ B. 53, 1301 [1920].

einem Prozeß, welcher der Erdölbildung ähnelt, erhebliche Mengen von Ketonen nachgewiesen sind.“

Diese Ausführungen müssen den Eindruck erwecken, daß ich und Wirth aus der Darstellung des Ketons der Stearinsäure durch Destillation ihres Natronsalzes im Vakuum irgendwelchen Schluß auf die Erdölbildung gezogen hätten. Gerade das Gegenteil ist der Fall! Wir zeigten vielmehr, daß die Umwandlung von Fettsäuren in Erdöl auf dem Wege über die Ketone erfolgt sein kann, daß aber die Ketone durchaus nicht aus fettsauren Salzen, sondern direkt aus den freien Fettsäuren entstanden sein dürfen. Wir geben ausdrücklich an, daß die Annahme der intermediären Bildung von Kalksalzen oder anderen Seifen ganz überflüssig ist, weil „... auch freie Fettsäuren leicht in Ketone übergeführt werden können, nicht nur Dämpfe flüchtiger Säuren durch gewisse Katalysatoren, sondern auch freie Fettsäuren vom höchsten Molekulargewicht, im flüssigen Zustande, durch die Einwirkung katalytischer Substanzen — es genügt sogar die bloße Berührung mit einer sehr heißen Gefäßwand“. Als Beleg für die letzte Angabe wurde das D. R. P. 296, 677 (Firma Georg Schlicht A.-G. und Ad. Grün) zitiert; in der Patentbeschreibung wird, nebenbei bemerkt, auch angegeben, daß die Reaktion selbst bei relativ hohem Überdruck noch glatt von statt geht. Was die zweite Phase, die Umwandlung der Keton in Kohlenwasserstoffe betrifft, so haben wir ebenfalls ausdrücklich bemerkt, daß sie unter Druck ebenso gut oder vielmehr, wie zu erwarten, besser verläuft wie im Vakuum. Wir schrieben „... bei der Destillation unter Atmosphärendruck tritt fast vollständige Zersetzung — Krackung — ein, wobei sich mehr ungesättigte als gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden“ und belegten diese Angabe im Versuchsteil auch zahlenmäßig. Übrigens sagen Marcussen und Picard ja selbst, daß sich nach unserer Angabe das Pentatriakontanon „bei gewöhnlicher Destillation unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt“. Es ist mir deshalb unverständlich, wie Marcussen ironisch schreiben kann, „nun verläuft aber die Erdölbildung wohl kaum im Vakuum, sondern eher unter Überdruck“, und wie er gerade daraus den Schluß ziehen kann, daß die Ergebnisse seiner Untersuchung insofern einen Fortschritt bedeuten, „als hier zum ersten Male bei einem Prozeß, welcher der Erdölbildung ähnelt, erhebliche Mengen von Ketonen nachgewiesen sind“. Ich habe nicht nur die gewöhnlichen Fettsäuren, wie Stearinsäure usw. durch bloßes Erhitzen, ohne Destillation, auch unter Druck (also durch einen Prozeß, welcher der Erdölbildung doch wenigstens ebenso sehr ähnelt wie die Teerdestillation) ketonisiert, sondern speziell auch mit Ulbrich<sup>3)</sup> die Montansäure auf diesem Wege in ihr Keton verwandelt, ferner diese von uns als Montanon bezeichnete Verbindung zuerst im Montanwachs aus den Schwelkohlen aufgefunden. Wir haben das Montanon sowohl isoliert, als auch mittels einer für diesen Zweck ausgearbeiteten Methode indirekt quantitativ bestimmt: Behandeln des Wachses mit Natrium und Amylalkohol, darauf quantitative Bestimmung der neugebildeten Hydroxylgruppen im Reduktionsprodukt mittels der Hydroxylzahl. Es ist daher im Grunde genommen nicht überraschend, daß Marcussen und Picard mit Hilfe dieser Methode auch in den Braunkohlenteeren unverändert gebliebenes Montanon nachweisen konnten. Jedenfalls freut es mich, daß ein so erfahrener Analytiker wie Marcussen unsere Methode akzeptiert und mit Erfolg angewendet hat.

[A. 132.]

## Kieselgur zum Zurückhalten von Niederschlägen.

Von Dr. ZINKEISEN, Hamburg.

(Eingeg. 10. 6. 1921.)

Als Ergänzung zu den in dieser Zeitschrift (34, S. 242, 1921) von Bruhns gemachten Mitteilungen möchte ich noch darauf hinweisen, daß Kieselgur nicht nur mechanisch feste Schwimmstoffe zurückhält, sondern vorteilhaft auch zum Klarfiltrieren von wässrigen Flüssigkeiten verwendet werden kann, die durch ölige Substanzen getrübt sind. Ich habe diese Erfahrung bei alkoholischen Auszügen aus Zitronenschalen gemacht, aus welchen die Terpene durch Zusatz von Wasser ausgeschieden wurden. Die Terpene sammeln sich zum größten Teil auf der Flüssigkeit, ein Teil bleibt aber suspendiert und geht beim Filtrieren ohne Kieselgur mit durch das Filter. Schüttelt man aber eine kleine Menge vorher mit Kieselgur und gibt sie alsdann auf das Filter, so können ganz erhebliche weitere Mengen klar filtriert werden. Die zurückhaltende Kraft der Kieselgur (Adsorption?) geht sogar so weit, daß zuletzt eine dünne Ölenschicht auf der Flüssigkeit im Filter schwimmt, ohne daß das Öl durch das Filter geht. [A. 133.]

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Die diesjährige Handels-Hochschul-Konferenz fand an den letzten drei Tagen der Pfingstferien in der Berliner Handels-Hochschule statt. Den wichtigsten Gegenstand der Beratungen bildete die Frage der Angliederung der Handels-Hochschulen an Universitäten oder Technische Hochschulen. Die Rektorenkonferenz ist nach eingehenden Beratungen zu dem Beschuß gekommen, daß gegen jede Art der

<sup>3)</sup> Zur Kenntnis des Montanwachses, Chem. Umschau 23, 57 [1916]; Chem. Umschau 24, 43 [1917].

Verschmelzung einer Handels-Hochschule mit anderen Hochschulen große Bedenken bestehen, wenn nicht die Erfüllung der bisherigen Aufgaben der Handels-Hochschule in vollem Umfange gewährleistet bleibt. Gegen Arbeitsgemeinschaften mit anderen Hochschulen wurden keine Bedenken erhoben. Von weiteren Beratungsgegenständen sind zu erwähnen die Bedingungen für die Zulassung zum Handels-Hochschul-Studium und die Regelung der Gebühren. Die Hochschulvertreter haben beschlossen, einstweilen keine Erhöhung der Gebühren vorzuschlagen. Zum nächsten Vorort der deutschen Handels-Hochschulen wurde an Stelle des bisherigen Vororts Berlin die Handels-Hochschule Mannheim gewählt.

Ehrungen: Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg wurde zum Dr. phil. nat. h. c. der Naturwissenschaftl.-mathematischen Fakultät der Ruperto Carola Universität Heidelberg ernannt. — Die Technische Hochschule Karlsruhe ernannte den Generaldirektor der Pumpen- und Armaturenfabrik Klein, Schanzlin u. Becker, A.-G., Frankenthal (Pfalz), Kommerzienrat J. Klein, zum Ehrendoktor.

Es wurden berufen: Der o. Dozent am Polytechnikum zu Cöthen, Dipl.-Ing. E. Diepschlag, zum o. Professor für Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule in Breslau als Nachfolger des Professors Oberhoffer; Prof. Dr. E. Müller, Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg, in gleicher Eigenschaft an die Universität Köln.

Gestorben ist: Prof. Dr. Th. Diehl, stellvertretender Vorsitzender des Vereins deutscher Chemiker, am 2. 7. in Darmstadt im 67. Lebensjahr.

## Bücherbesprechungen.

Oetling, Dr. C., Schmiede und Schmiedetechnik. Ein Handbuch für Betriebsleiter, Schmiedemeister und Studierende. Band I: Die Brennstoffe, die Erwärmungsvorrichtungen für feste Brennstoffe und zugehörige Meßinstrumente, handbiente Vorrichtungen, Werkzeuge, Maschinen, ausschließlich Druckluftmaschinen, sowie zugehörige Prüfvorrichtungen, Transport- und Bedienungsmittel. Mit 606 Textabbildungen. Druck und Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1920.

Das umfangreiche Werk von 608 Seiten ist entstanden aus einer Preisarbeit des Verfassers auf Grund eines Preisausschreibens des Vereins deutscher Maschineningenieure über Schmiedetechnik aus dem Jahre 1911. Die Arbeit ist alsdann vom Verfasser ausgebaut worden. Fast alle wesentlichen Schmiedehilfsmittel sind systematisch zusammengefaßt und nicht nur beschreibend erwähnt, sondern auch zahlenmäßig, d. h. in ihrer Wirtschaftlichkeit dargelegt worden. Die Öfen, Maschinen und Apparate sind im Wirklichkeitsbild, zum Teil in Strichzeichnung wiedergegeben. Die Abmessungen sind meistens tabellarisch zusammengestellt, ebenso die wirtschaftlichen Ergebnisse. Die Wärmebilanzen der Öfen sind klar herausgeholt und die theoretischen Grundlagen ebenfalls dargelegt worden. Besonders hervorzuheben sind auch wertvolle Kurventafeln, die eine gute Übersicht über alle Faktoren geben. Daß das Werk dazu beiträgt, den Wert guter Wärmeanlagen für die Großschmiede klar vor Augen zu führen und dadurch die Grundlage zu geben für weitere Verbesserungen, insbesondere durch Anwendung der nötigen Meßverfahren zur Betriebskontrolle, sei lobend erwähnt.

Auch die verschiedenen mechanischen Hämmer sind gut dargestellt, nur wären hier mehr Strichzeichnungen am Platz gewesen. Die theoretischen und wirtschaftlichen Grundlagen der Hämmer sind leider nur stiefmütterlich behandelt. Die nächste Auflage könnte diesem Mangel abhelfen. Etwa das letzte Drittel des Buches dient den Pressen und den Maschinen zum Trennen, also den Schneid- und Lochmaschinen, für welche dasselbe gilt wie für die Hämmer. Die Schweißmaschinen sind in einem kurzen Kapitel von 6 Seiten zu kurz behandelt. Sehr wertvoll ist das Kapitel über Meßinstrumente und Meßmethoden für Arbeitsmaschinen, welches jedoch ebenfalls noch weiter ausgebaut werden kann. Die Transport- und Bedienungsmittel, die am Schlusse des Werkes zusammengestellt sind, könnte man vielleicht ganz entbehren und auf die entsprechende umfängliche Literatur verweisen. Will der Verfasser aber für die nächste Auflage diesen Abschnitt aufrechterhalten, so muß auch er weiter ausgebaut werden. Die überaus fleißige Arbeit des Verfassers verdient jedoch Einführung in die weitesten Kreise der interessierten Fachwelt, zumal die vollkommene Schmiedetechnik in den meisten Werken nicht zu ihrem Rechte kommt.

Freund. [BB. 141.]

**Das Ganze der Fabrik-Buchhaltung** nach doppeltem und amerikanischem System für höhere Textilschulen, höhere Handelsschulen, verwandte Lehranstalten und für das Geschäftsleben von Prof. Ed. Feuerstein. Dritte Auflage, besorgt von Handelsschulleiter Dr. O. Hertel. Verlag der modernen kaufmännischen Bibliothek G. m. b. H., Leipzig-Reudnitz.

Preis geb. M 10,— + 20% Teuerungszuschlag.

Durch methodische Behandlung und Auswahl des Stoffes nach den Bedürfnissen der Praxis zeichnet sich das Lehrbuch vor vielen dieser Art aus. Das Buch ist deshalb auch zum Selbststudium allen Fachgenossen zu empfehlen, die sich mit dem Wesen der doppelten Buchhaltung vertraut machen wollen. Scharf. [BB. 190.]