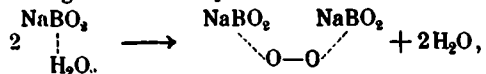
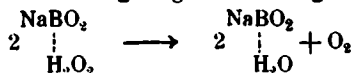


Bei langem Liegen, besser und weit vollständiger beim Erwärmen, zerfällt das H_2O_2 in der üblichen Weise: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Hiervon tritt größtenteils O_2 an die Nebenvaleanz:

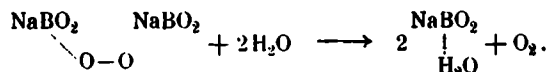


während andererseits auch in geringerem Umfange die Umsetzung nach



vor sich geht.

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



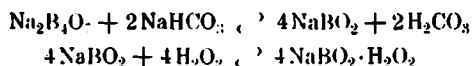
Stimmt auch die hier angenommene Formel $(\text{NaBO}_3)_2\text{O}_2$ mit der Bruttoformel NaBO_3 überein, so zeigt sie doch, daß die bei weitgehendem Entwässern des Perborats entstehende Verbindung ganz andere, etwa an die des $\text{K}_2\text{O}_4(\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2)$ erinnernde, 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 $\text{NaOB} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$,

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° entwässerten oder des auf 120° erhitzten 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 Soda-lösung, so zeigt sich vollständiges Zusammenfallen beider Kurven. In letzterem Falle entsteht Percarbonat, welches nach $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in Lösung Wasserstoffsuperoxyd liefert. Dadurch ist bewiesen, daß die elektrolytische Perboratbildung kein primärer Anoden-vorgang ist, sondern nur sekundär durch Vermittelung des primär entstandenen Percarbonats vor sich geht und darum auf die Mit-wirkung 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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 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:



astreiben. Die nähere Verfolgung des hieraus sich ergebenden Stärke-zuwachses der Borsäure ist in Angriff genommen. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß die Elektroaffinität des Boratoms durch An-lagerung von H_2O_2 an eine seiner Nebenvaleenzen 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 ent-haltenden Lösung bei 0° etwa zwei Drittel dieser Verbindung in Gestalt des kristallisierten und sehr haltbaren Perborats zur Abschei-dung zu bringen. Dadurch kann unter anderem nach dem eleganten Verfahren von Henkel & Co. (D.R.P. 302735) die von M. Traube zuerst beobachtete katalytische Reduzierbarkeit des Sauerstoffs zu Wasser-stoffsuperoxyd technisch in einfachster Weise verwertet werden. Dieses Verfahren beruht, wie die Untersuchungen des Vortragenden gelehrt haben, darauf, daß an amalgamierten Kupfer- oder Silberdrahtnetz-kathoden in sauerstoffgesättigter Lösung der Vorgang $\text{O}_2 + 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, z. B. bei $D_K = 2 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm und bei etwa + 10° C ein um 0,2–0,3 Volt niedrigeres Kathodenpotential beansprucht als der Vorgang $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ in 0,5% H_2O_2 enthaltender Lösung. Bei lebhaftem Durchleiten von Sauerstoff durch eine verdünnte, schwach saure Natriumsulfat-lösung kann man daher unter den genannten Bedingungen H_2O_2 von solcher Konzentration mit 80% Stromausbeute erhalten. [A. 139.]

Tetralin als Reaktionsretardator bei der Her-stellung 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 Flamm-punkt von 79° und einen Gefrierpunkt von unter – 20°. Ihm verwandt ist das „Tetralin extra“. Beide Stoffe werden von der Tetralin-gesellschaft m. b. H. in Berlin hergestellt und finden in der Lack-industrie und Firnisindustrie als Terpentinölersatz, ferner bei der Her-stellung von Schuhcreme und Bohnermassen, im graphischen Gewerbe und in der Gummiindustrie¹⁾ Verwendung. Im Kriege wurde das Tetralin als Betriebsmittel für die Unterseeboote benutzt, da die Mineralöledestillate knapp wurden.

Seine Eigenschaft, sich mit trocknenden Ölen in jedem Verhältnis zu mischen, legte den Gedanken nahe, die in der Faktisindustrie ver-wendeten Öle, wie Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Baumwollsamensöl, 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 Hydro-genisation erhaltenen flüssigen Hydronaphthalinen, wie Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin und den zwischen diesen beiden Hydrierungsprodukten liegenden Produkten (vgl. D. R. P. Nr. 320807, Kl. 22h, Gr. I) tritt eine we-sentliche Verzögerung und bedeutende Herabminderung der stürmischen Reaktion bei der Einwirkung der Faktis-bildner 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 einzugreifen und die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Öle mit den Hydrierungsprodukten des Naphthalins anzugeben. Es hängt dies begrifflicherweise 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 Hydro-naphthalinen als Ölverdünnungsmittel Mineralöl sparen, und das ist für das deutsche Wirtschaftsleben von aus-schlaggebender 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 Picard¹⁾ 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 Wirth²⁾, von der sie aber gerade nur das für die Erdölhypothese 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 Erdölentstehung hingewiesen. Sie zeigten, daß beim Destillieren von stearinsäurem Natron im Vakuum neben Kohlenwasserstoffen ein festes Keton, das Pentatriakontanon, entsteht, welches sich bei gewöhnlicher Destillation unter Bildung von Kohlen-wasserstoffen zersetzt. Nun verläuft aber die Erdölbildung wohl kaum im Vakuum, sondern eher unter Überdruck. Demgegenüber bedeuten die bei Untersuchung der beiden Braunkohlenteere erhaltenen Er-gebnisse insofern einen Fortschritt, als hier zum ersten Male bei

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

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 201 [1921].

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