

damit bei Aufheben des Vakuums und Entleeren der Vorlage kein Zurückdrücken der Substanz von O in N und M stattfindet.

Der Apparat kann in verschiedenen Größen ausgeführt werden, insbesondere kann die Destillierkolonne den Bedürfnissen entsprechend länger oder kürzer gemacht werden. Zur Destillation von Steinkohlenteerölen mit einem Siedepunkt von 200–350° bei 15 mm hat sich ein Apparat von 500 g Kolbeninhalt und einer Destillierkolonne von etwa 35 cm Höhe vorzüglich bewährt.

Bei Fraktionierung eines schweren Teeröles, das bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 420° überging, wurden mit dem beschriebenen Apparat schon bei der ersten Destillation Destillate von großer Reinheit erreicht. So ging die Fraktion 180–190° (15 mm) bei Destillation unter gewöhnlichem Druck auch innerhalb 10° über, die Hauptmenge bei 317–322°, also innerhalb 5°. Die Fraktion 300–320° (15 mm) ergab bei gewöhnlichem Druck Siedepunkte von 450–476°, wobei aber Zersetzung eintrat.

Die Anordnung, daß der Destillieraufsatz mit dem Kolben verschmolzen und der Verbindungsstutzen zum Kühler erst am oberen Ende der Kolonne mittels Kork eingesetzt ist, hat sich besonders bei hochsiedenden Substanzen als nötig erwiesen, weil es nicht möglich war, die Verbindung am Kolbenhals mit Kork dauernd vakuumdicht zu machen. Die Temperatur im Kolben ist natürlich viel höher als am oberen Ende der Kolonne und der Kork einer stärkeren Zerstörung ausgesetzt. Für niedriger siedende Öle wurde ein Destillieraufsatz verwendet, bei dem der Vakuummantel direkt mit der Fraktionieröhre verschmolzen war. Dieser wurde in der üblichen Weise mit Kork in einen Kochkolben eingesetzt. Bei höheren Temperaturen war es jedoch unvermeidlich, daß an der unteren Verschmelzstelle Sprünge eintraten, die, meist mit freiem Auge kaum erkenntlich, doch ermöglichten, daß Luft eindrang und das Vakuum aufgehoben wurde.

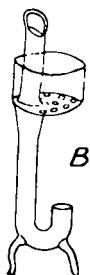


Fig. 2.

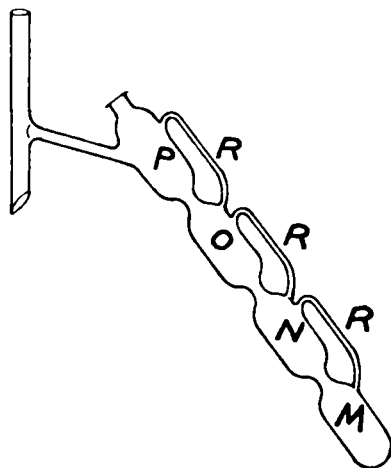


Fig. 3.

Der als selbständiger Teil ausgebildete abnehmbare Vakuummantel läßt sich natürlich für alle Arten von Destillationsaufsätzen verwenden, die eine zylindrische Oberfläche haben, wie dies bei den Anordnungen von Hempel, Hart, Braun, Young u. a. der Fall ist. Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Körbchen aus Messingdraht erwiesen, die in allen den zahlreichen Fällen gebraucht werden können, wo es sich um Destillationen von Substanzen handelt, die indifferent gegen Messing sind. Die U-Röhren werden durch eine Verdickung so festgehalten, daß sich das obere Ende etwa 2 cm oder mehr über dem Boden des Körbchens befindet. Zur Verbesserung der Wirkung wird dieses mit Glasperlen oder Stücken aus Glasrohr gefüllt. Um das Herausnehmen zu erleichtern, ist ein Drahtbügel angebracht.

Die von mir seinerzeit durchgeführten umfangreichen Untersuchungen über die Wirkungsweise von Destillationsapparaten, die sich auf etwa 40 oder mehr Formen und Größen erstreckten, haben ergeben, daß die Youngsche Anordnung auch aus anderen Gründen den meisten übrigen überlegen ist. Die von mir verwendete Anordnung vereinigt das Youngsche Prinzip mit dem Hempelschen und hat noch den Vorteil, daß man alle Größen bequem herstellen kann. Die Drahtkörbchen lassen sich leicht einschieben und halten durch die Elastizität des Gewebes so fest, daß sie an der gewünschten Stelle bleiben. Young benutzte Drahtnetzschalen und bewirkte ein Festhalten durch Einschnürungen des Glasrohrs, wodurch aber eine nachträgliche Entfernung nicht möglich ist. Für Substanzen, die andere Metalle angreifen, empfiehlt Young eingeschmolzene Platinnetze, die aber heutzutage wohl kaum mehr in Frage kommen. Außerdem ist bei hochsiedenden Substanzen die Gefahr des Springens an den Einschmelzstellen sehr groß. Er empfiehlt seine Aufsätze allerdings nur für Substanzen von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt. Wie schon erwähnt, sind für Substanzen, die Metalle angreifen, die ganz aus Glas hergestellten Einsätze B bestimmt.

Die auswechselbaren Aufsätze haben noch den Vorteil, daß eine Beschädigung eines Teiles nicht den ganzen Apparat unbrauchbar

macht, und daß insbesondere nur die Röhren in verschiedenen Längen vorrätig gehalten werden brauchen, um Aufsätze von beliebiger Höhe zusammenzustellen. Die einfache äußere Form kommt auch dann sehr zu statten, wenn man aus irgendwelchen Gründen von der Verwendung der immerhin kostspieligen Vakuummäntel absehen will. Nicht in allen Fällen ist ja nötig, den höchsten Grad der Fraktionierung zu erreichen, oft genügt eine Isolation durch eine ruhende Luftschicht, die man durch Überschieben eines Kühlermantels und Abschluß mit Kork oder Gummi erhält. So konnten mit einem 1,80 m hohen Aufsatz bei Verwendung eines solchen Mantels durch einmalige Destillation Benzol und Toluol nahezu vollkommen getrennt werden. Die Trennung war bei etwa gleicher Destillationsgeschwindigkeit eine wesentlich bessere, als bei der Anordnung, die Friedrichs<sup>3)</sup> in seinen Untersuchungen über Destillationsapparate beschrieb. Auch eine Luftverdünnung auf 15 mm, wie man sie durch die Wasserluftpumpe bequem erreicht, gibt, wie angestellte Versuche zeigen, sehr günstige Resultate. Ein Aufsatz von 50 cm Höhe leistete bei Vakuumdestillationen bei niedrig siedenden Ölen (bis 57°, 15 mm) vorzügliche Dienste.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf den von mir seinerzeit konstruierten Druckregler (V in Fig. 1) hingewiesen. Er hat sich bei den ausgeführten Destillationen sehr gut bewährt. Wenn der Druck plötzlich fällt, wird die Destillation natürlich stark beschleunigt, so daß auch Substanzen mit höherem Siedepunkt übergehen. Eine Erhöhung des Luftdrucks im Apparat hat lediglich eine Unterbrechung der Fraktionierung zur Folge. Es ist also vor allem nötig, dafür zu sorgen, daß ein Fallen des Druckes unter eine bestimmte Grenze vermieden wird, die wohl meist bei 15 mm liegt. Fällt der Luftdruck im Apparat durch Erhöhung des Druckes in der Wasserleitung unter diesen Stand, so wirkt der Druckregler in der Weise, daß das Quecksilber in dem einen Schenkel steigt und die Absaugröhre abschließt. Sobald durch Eindringen der Luft durch die Kapillare oder die Verschlüsse der Druck im Apparat wieder höher wird als 15 mm, steigt das Quecksilber im Druckregler wieder zurück und die Luftpumpe kann wieder in Tätigkeit treten.

Die Apparate werden von der Firma Janke & Kunkel, Fabriken chemischer Apparate, A.-G., Köln und Leipzig, hergestellt.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Chemische Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.

Sitzung vom 19. 11. 1923. P. Pfeiffer: „Über den Rotholzfarbstoff“ (nach Versuchen gemeinsam mit J. Oberlin). Vgl. Ber. 57, 208 [1924].

Sitzung vom 3. 12. 1923. H. Kappen: „Über die Verfahren zur Veredlung des Kalkstickstoffs“ (mit Versuchen).

Vortr. weist einleitend auf die mangelhafte physikalische Beschaffenheit des Kalkstickstoffs hin, die der Ausbreitung seiner Verwendung in der Landwirtschaft sehr hinderlich im Wege steht. Zahlreich sind infolgedessen die Versuche gewesen, entweder durch entstaubende Zusätze oder durch vollkommene Umarbeitung den Kalkstickstoff zu veredeln. Die hauptsächlichsten Verfahren, wie die Überführung in Ammoniak oder in Harnstoff, werden beschrieben und ihre Mängel gekennzeichnet. Als letzte Möglichkeit der Kalkstickstoff-Veredlung wird seine Umwandlung in cyanamidokohlensauren Kalk erörtert. Das Haupthindernis, das der Darstellung dieses Stoffes aus Kalkstickstoff bisher entgegenstand, nämlich der Übergang des Cyanamids in Dicyandiamid, ist durch die in Gemeinschaft mit Christopeit ausgeführten Arbeiten des Vortr. aus dem Wege geräumt worden. Aber erst Versuche in größerem Maßstabe können darüber entscheiden, ob sich die Umwandlung in cyanamidokohlensauren Kalk zu einem technisch brauchbaren Veredlungsverfahren für den Kalkstickstoff ausbauen läßt.

Sitzung vom 17. 12. 1923. P. Pfeiffer: „Über das Aussalzen der Aminosäuren“. Vgl. H. 133, 180 [1924].

H. Rheinboldt: „Anorganische Molekülverbindungen, bei denen die Bindung der angelagerten Moleküle durch einzelne, bestimmte Atome vermittelt wird“.

Vortr. ging bei seinen Untersuchungen aus von den im Jahre 1908 von V. Auger dargestellten Molekülverbindungen jodhaltiger Stoffe mit Schwefel, z. B.  $\text{AsJ}_3$ , 24 S;  $\text{SbJ}_3$ , 24 S, denen die allgemeine Formel  $\text{RJ}_n\text{nS}$ , zukommt, oder  $\text{R}(\text{J} \dots \text{S})_n$ , wenn man annimmt, daß die S-Moleküle an die einzelnen Jodatome gebunden sind. Da nun von Demassieux 1909 die Verbindung  $\text{SnJ}_4$ , 16 S beschrieben wurde, so besteht andererseits die Möglichkeit, daß hier Koordinationsverbindungen des Typus  $[\text{J}_2\text{Me}_2(\text{S}_2)_2]$  resp.  $[\text{J}_2\text{Me}_2(\text{S}_2)_2]$  vorliegen, die den von Hilpert dargestellten Verbindungen  $[\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Ag}_3]$  entsprechen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten mußte entschieden werden, da die erstgenannte Auffassung einen der selten beobachteten Fälle darstellt, wo addierte Moleküle an einzelne bestimmte Atome des addierenden Moleküls gebunden sind.

Als Untersuchungsmethode diente die thermische Analyse. Die Aufnahme der Erstarrungsdiagramme von  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,

<sup>3)</sup> Z. f. ang. Ch. 32, 340 [1919].

mit Schwefel bewies, daß zwischen diesen Komponenten keine Verbindung entsteht. Dagegen wurde das Zustandekommen von Verbindungen nachgewiesen bei  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{SiJ}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$ .  $\text{SnJ}_4$  gibt nur eine Verbindung mit  $2\text{S}_8$ ;  $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SnJ}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{AsJ}$  geben keine Verbindung mit Schwefel, ebenso nicht  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{As}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{Sn}$ . Bei  $\text{SiJ}_4$  wurde dagegen die Verbindung  $\text{SiJ}_4\cdot 4\text{S}_8$  aufgefunden, bei  $\text{AsJ}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  die Existenz der Verbindungen mit  $3\text{S}_8$  bestätigt. Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß die Fähigkeit, Schwefelmoleküle zu addieren, beschränkt ist auf die Jodide; auch durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Jodatome durch Alkyl- oder Phenylreste geht die Additionsfähigkeit verloren. Zudem lassen die Versuche erkennen, daß die Bindung der Schwefelmoleküle durch die einzelnen Jodatome erfolgt. Daher werden auch die Hilpertischen Verbindungen in analoger Weise als Nebenvalenzverbindungen der Halogenatome aufgefaßt. Das Sonderverhalten des Zinntetrajodids wird erklärt durch die Stellung des Zinns im periodischen System der Elemente.

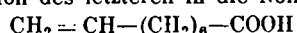
Vortr. besprach dann das Verhalten der Halogenide gegen Schwefel an Hand des periodischen Systems. Nur die Halogenverbindungen der Elemente rechts im System lösen sich in Schwefel, und von diesen nur die, welche sich von der nichtmetallischen Valenzstufe ableiten. Vollkommen parallel mit der Löslichkeit in Schwefel geht die Löslichkeit der Halogenide in Schwefelkohlenstoff. Es ergeben sich danach zwei Klassen von Halogeniden, die sich im System der Elemente gegenüberstehen. Dieselbe Gruppierung der Halogenide folgt auch aus den Schmelzpunkten, was für die Jodide dargelegt wird. Diese Einteilung stimmt überein mit einer Systematik der Chloride, die W. Biltz 1922 gegeben hat. Einige hochhalogenierte Elemente ( $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{UF}_6$  u. a.) in der Mitte des periodischen Systems lösen sich ebenfalls in Schwefelkohlenstoff; dergleichen andere von Biltz als „Komplexverbindungen erster Ordnung“ bezeichnete Verbindungen, die nicht zu den Halogeniden gehören.

Sitzung vom 28. 1. 1924. C. Kippenberger: „Neuerungen in der Herstellung von Betriebsstoffen für Luftschiffahrt und Kraftfahrzeuge“ (mit Lichtbildern).

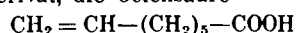
Sitzung vom 6. 2. 1924. A. Grün, Schreckenstein b. Aussig (als Gast): „Neue Untersuchungen aus dem Gebiete der Fettchemie“.

Vortr. berichtet über die Auffindung von Olefinsäuren in Fetten und ihre Synthese. Die Untersuchung von Grün und Wirth über das Vorkommen bisher unbekannter Olefinsäuren von niedrigem Molekulargewicht in Fetten, vor allem im Butterfett, hat Vortr. mit Rud. Winkler und Fritz Schwarz fortgesetzt. Zunächst wurden die Trennungsmethoden verbessert, in erster Linie die fraktionierte Destillation des aus dem Fett durch Umesterung erhaltenen Gemisches von Methylestern und zwar so, daß auch bei Verarbeitung größerer Mengen — je 20 kg — der einmal gewählte Minderdruck bei allen Wiederholungen auf 0,1 mm genau eingehalten, und die Homologen mit geringstem Verlust — weniger als 0,2 % — voneinander getrennt werden konnten. Man erhält so Anteile, von denen die einen vollkommen einheitlich sind, die anderen aus je einem Säurepaar, einer gesättigten und einer kleinen Menge ungesättigter Säure von gleicher C-Zahl, bestehen. Genauer untersucht wurden bisher die Fraktionen der Säurepaare mit 10, 12 und 14 C-Atomen. Aus jeder derselben wurde die ungesättigte Säure nach der Bromestermethode abgetrennt. Das Vorkommen der Decylensäure wurde bestätigt, die Verbindung ist im Butterfett sogar in weit größerer Menge enthalten, als bei der ersten Untersuchung gefunden wurde, wenigstens zu 0,19 %. Ebenso wurde die Konstitution — unverzweigte Kohlenstoffkette, endständige Doppelbindung — bestätigt. Ferner wurden zwei Homologe gefunden: eine Dodecensäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,  $K_p = 165/66^\circ$ , Methylester  $K_{p_{15}} = 142^\circ$ , gibt bei der katalytischen Hydrierung Laurinsäure, bei der Bromierung Dibromlaurinsäure, Methylester  $K_p = 186^\circ$ , sowie eine Tetradecensäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , Methylester  $K_p = 143,5^\circ$ , Bromderivat  $K_p = 187^\circ$ . Von der Dodecensäure wurden etwa 0,08 %, von der Tetradecensäure 0,31 % des verarbeiteten Butterfettes isoliert, also mit der Decensäure zusammen 0,58 %, das ist das achtzigfache der bei der ersten orientierenden Untersuchung in der Butter gefundenen Menge an neuen Säuren.

Die Synthese der  $\beta$ , $\gamma$ -Decensäure haben Grün und Wirth bereits beschrieben; sie haben auch die der niederen Homologen mit endständiger Lücke ausgeführt, der  $\zeta$ , $\eta$ -Octensäure und der  $\eta$ , $\theta$ -Nonensäure, sowie der nächsthöher homologen  $\alpha$ , $\lambda$ -Dodecensäure, die durch H. Winkler kontrolliert und ergänzt wurde. Ölsäure wurde zum Oleinalkohol reduziert, und dieser in Übertragung des von Grün und Wirth zur Undecenolspaltung ausgearbeiteten Verfahrens als Schwefelsäureester in wässriger Lösung mit Permanganat in Pelargon- und 9-Oxy-Pelargonsäure gespalten, die dann über den Äthylester und den Stearyl-Oxypelargonsäureester durch destruktive Destillation des letzteren in die Nonensäure

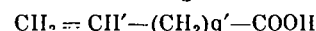


übergeführt wurde. Aus dieser konnte durch die gleiche Reaktionsfolge, nämlich über den Äthylester, Reduktion desselben zum Nonenol, seinen Schwefelsäureester, die 8-Oxycaprylsäure, deren Äthylester und dessen Stearylderivat, die Octensäure



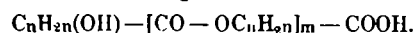
erhalten werden. Noch weniger Umstände macht die Synthese der Dodecensäure: Undecenol, aus Undecylensäure leicht zugäng-

lich, wird mittels Thionylchlorid in Undecylchlorid verwandelt, dieses durch Kondensation mit Cyankalium in Undecylcyanid, das als Nitril der Dodecensäure bei der Verseifung die Säure selbst



gibt. Die so synthetisierten Säuren geben, ebenso wie die schon bekannten Säuren mit endständiger Doppelbindung, mit 80 %iger Schwefelsäure Lactone. Durch Kondensation der Äthylester nach Claisen mit Äthylformiat und Natrium können sie in die Aldehyde verwandelt werden.

Die zur Synthese der Olefinsäuren als Zwischenprodukte dargestellten Oxyssäuren sind auch insofern interessant, als sie niedere Homologe der Oxyssäuren mit endständiger Hydroxylgruppe sind, die als integrierende Bestandteile der Koniferenwachse in der Natur vorkommen. Sie finden sich in den Naturprodukten als innere Ester, sogenannte Estolide der allgemeinen Formel



Es gelang, verschiedene Estolide hochmolekularer Säuren darzustellen, in denen bis 8 Moleküle Oxyssäure (Oxystearinsäuren, Oxyolefinsäuren) kondensiert sind. Durch Verestern dieser Verbindungen mit Glycerin wurden Triglyceride von extrem hohem Molekulargewicht — fast 7000 — synthetisiert; aus diesen wiederum durch andere Kondensationsreaktionen Substanzgemische, in denen Produkte mit dem doppelten, z. T. vielleicht sogar solche mit dem dreifachen Molekulargewicht enthalten sind.

## Neue Bücher.

Festband der Zeitschrift für Kristallographie. P. v. Groth zum achtzigsten Geburtstag gewidmet. Herausgeber und Schriftleiter Prof. P. Niggli. 1923. Mit einem Bildnis des Jubilars in Lichtdruck, 131 Textfiguren und 8 Tafeln. G.-M. 42

Am 23. Juni 1923 beging der Altmeister mineralogischer Wissenschaft P. v. Groth in erfreulichster Frische seinen achtzigsten Geburtstag. Das schönste Zeichen der Verehrung, das ihm dargebracht wurde, ist der in Rede stehende Festband, ein stattliches Werk von 640 Seiten Umfang und reichem Inhalt, gewiß ein würdiger Ausdruck der Freude der Fachgenossen an dem seltenen Feste. Forscher deutscher, schwedischer, englischer, tschechoslowakischer, holländischer, schweizerischer, italienischer, russischer und französischer Nationalität haben sich zu gemeinsamer Huldigung vereint, geleitet vom Gefühl der Dankbarkeit gegenüber dem Herausgeber von mehr als fünfzig Bänden der Zeitschrift für Kristallographie, gegenüber dem Verfasser des großen Werkes Chemische Kristallographie, des Lehrbuches der physikalischen Kristallographie und manchen anderen Werkes der mineralogischen Forschung und Lehre.

Der Festband bietet nach einem Geleitwort von P. Niggli, dem Nachfolger von P. v. Groth in der Leitung der Zeitschrift für Kristallographie, und einem Verzeichnis der Veröffentlichungen des Jubilars nicht weniger als 32 Arbeiten aus dem Gebiete der Kristallographie, Mineralogie, dabei auch der Lagerstättenlehre, in einem Gewande buchhändlerischer Aufmachung dar, für die man dem Verleger W. Engelmann in Leipzig gern Anerkennung zollt. Von der reichen Fülle des Inhalts möge die nachstehende Übersicht in hier nötiger Kürze lediglich andeutend Zeugnis ablegen.

J. Beckenkamp erörtert (S. 7—39) Beziehungen zwischen Atomanordnung und Spaltbarkeit der Kristalle. Nach ihm ist es der minimale positive oder der negative Wert der elektronischen anziehenden Kräfte zwischen zwei Atomschichten, der die Spaltung bedingt. A. E. H. Tutton hat die Vollendung seiner bedeutsamen Untersuchungen über die monosymmetrischen Doppelsulfat- und Doppelselenat-Hexahydrate für den Festband beigelegt (S. 40—74). Es ergibt sich, daß sowohl die gestaltlichen als auch die optischen Verhältnisse dieser und verwandter vom Verfasser in langjähriger ausdauernder Forschung untersuchten Salze zahlenmäßig in eine Reihung gebracht werden können, die sich der Atomordnungszahl anpaßt. Die Ammoniumsalze schließen sich dabei denen des Rubidiums an. A. Meier beschreibt (S. 75—107) Kristalle von Cerussit, Anglesit, Schwefel, und Wulfenit des Flußspatvorkommens „Pfingstsegen“ am Schwarzwälder Belchen. A. Hadding (S. 108 bis 112) macht auf den großen Nutzen der Anwendung von Debye-Scherrer-Diagrammen bei der mineralogischen Erforschung von feinkristallinen Gemengen, wie Ton, Löß usw. aufmerksam, deren Einzelbestandteile röntgenspektrographisch bekannt sind und sich im Spektrogramm des Gemisches identifizieren lassen. V. Rosický erörtert die Symmetrie des Schwefels (S. 113—124) in Ansehung von Ätzfiguren. Es herrscht nach ihm bisphenoidische Hemiëdrie, E. Kaiser bespricht auf Grund eigener reicher Erfahrung die Erscheinungen der Kaolinisierung und Verkieselung in der südwestafrikanischen Namibwüste (S. 125—146) und erweist die bedeutsame Rolle, welche auch die chemische Verwitterung in solchen trocknen, episodisch indes stark durchfeuchteten Bezirken spielt. C. Leiß schlägt eine Vervollkommnung der Wülfingischen Refraktoskoprichtung zur Darlegung der Grenzkurven vor (S. 147—149). M. H. Ungemach bespricht Kristallformen mit verwickelten Indices