

die abnorm hohe Zersetzungstemperatur eingeleitet haben. Die Selbstzersetzung kann direkt zur schließlich explosionsartigen Zersetzung geführt haben oder dieselbe durch mechanische Einflüsse, wie Deformationen, Funkenbildung an den Metalleilen u. a. eingeleitet haben.

Die Versuche, die Berl<sup>2)</sup> in Hochdruckschießröhren anstellte, sind irreführend, daher abzulehnen, da in Bodio derartige Bedingungen nie maßgebend sein konnten. Ebenso sind diese Schießrohrversuche vom chemischen Standpunkt abzulehnen, da Gemische von Normal- oder Schwerbenzin oder flüssigem Paraffin auch unter den Berlischen Bedingungen nicht explodieren, wie Vortr. mit von Bojan nachweisen konnte. Fernerhiu ist auch der Berlische Vorschlag für die Aufarbeitung des Bodigemisches abzulehnen, da der von Berl mit 8 ccm der Mischung angestellte Laboratoriumsversuch ungeeignet ist, eine entsprechende Bearbeitung von 6000 kg im Betriebe zu rechtfertigen.

Auf Grund der experimentellen Befunde kann gesagt werden, daß die Anordnungen der Chemiker in Bodio durchaus zweckmäßig und dem damaligen Stande unserer Kenntnisse auf den fraglichen Gebieten sowie den gegebenen Umständen angepaßt waren.

Prof. Dr. A. Schaaerschmidt, Charlottenburg: „Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd.“

Die Technik liefert in Zukunft Stickstoffoxyd als primäres Produkt sowohl bei der Luft- als auch bei der Ammoniakverbrennung. Anderseits stehen aliphatische Kohlenwasserstoffe in größten Mengen zur Verfügung. Dies veranlaßte den Verfasser, die Verwendung des Stickstofftetroxydes oder Stickstoffdioxydes für Oxydations- und Nitrierzwecke zu untersuchen.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden in der Kälte bei einem Mischungsverhältnis von 3 Teilen  $N_2O_4$  und einem Teil Kohlenwasserstoff erst bei wochenlangem Stehen in wesentlichen Mengen oxydiert. Die Angreifbarkeit nimmt ab in der Reihe flüssiges Paraffin, Schwerbenzin, Normalbenzin. Das letztere wird also am schwersten oxydiert. Die primären Einwirkungsprodukte werden rascher weiter verändert wie das Ausgangsmaterial. Man erhält Fettsäuren und gleichzeitig bereits Oxalsäure und Kohlensäure. Infolge Bildung der Reduktionsprodukte des  $N_2O_4$  tritt bald eine wesentliche Volumenabnahme und nach kurzer Zeit bereits Schichtenbildung ein, wodurch der überaus langsame Oxydationsprozeß nahezu zum Stillstand kommt.

In der Wärme verläuft der Prozeß rascher. Verfasser arbeitete mit von Bojan in einer besonderen Apparatur unter Druck. Auf Durobax-Schießröhren (von Schott u. Genossen, Jena) von etwa 50 cm Länge und 45 ccm Inhalt wurde aufgeschmolzen ein Hochdruck-Capillarrohr von etwa der gleichen Länge und auf dieses mittels einer Metallhülse ein Metallrohr mit einem Hochdruckmanometer aufgesetzt. Das mit der Mischung 3 Teile Stickstofftetroxyd und 1 Teil Kohlenwasserstoff gefüllte Rohr wurde mittels Paraffinbad erhitzt und durch Spiegel beobachtet. Die Apparatur ermöglicht die Kontrolle von Druck, Temperatur und Färbungen in der Reaktionsmasse. Es wurde Schwer- und Normalbenzin benutzt. Die anfänglich braungelbe Farbe der Mischung wird allmählich dunkeloliv und schließlich tief schwarzgrün unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd, welches sich im oberen Teil der Röhre kondensiert. Bei weiterer Reduktion des Stickstofftrioxydes zu Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff tritt starke Drucksteigerung ein. Bei Temperaturen zwischen 90 und 150° und Drucken von etwa 120–150 Atmosphären platzen regelmäßig die Rohre. Explosion tritt nicht ein. Die Versuche sind wichtig für die Beurteilung der Katastrophe in Bodio.

Komplizierter verläuft die Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Man muß hier unterscheiden:

1. Bildung von isomeren Nitrosaten verschiedener Stabilität.
2. Bildung von Pseudonitrositen unter gleichzeitiger Oxydationswirkung.
3. Polymerisationsreaktionen.

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch., 36, 90 [1923] und 37, 164 [1924].

Verfasser konnte nachweisen, daß die Nitrosate um so zerstörender sind, je niedriger die Temperatur bei ihrer Bildung war und führt die Ursachen der Katastrophe in Bodio auf derartige Additionsprodukte zurück.

Eindeutiger verläuft die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Benzol und Toluol treten nur sehr langsam in Reaktion und werden dabei z. T. weitgehend verändert unter Bildung von Pikrinsäure bzw. Trinitrotoluol, in dem ein Teil der Nitrogruppen in Form von leicht verseifbaren Nitrit- oder Nitratresten vorhanden ist. Auf die Bildung derartiger Körper hat Verfasser die Explosion in Zschornewitz zurückgeführt. Verfasser fand, daß Stickstofftetroxyd auch an aromatische Kohlenwasserstoffe glatt addiert wird bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid. Es bilden sich Additionsprodukte, bestehend aus:  $(2 AlCl_3 \cdot 3 C_6H_6 \cdot 3 N_2O_4)$  oder  $(FeCl_3 \cdot 2 C_6H_6 \cdot 2 N_2O_4)$ . Die neuen Komplexe zerfallen nach Wegnahme des Aluminium- oder Eisenchlorids mit Wasser in Nitrobenzol und salpetrige Säure.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. C. Baumann feierte als Vorsteher des Untersuchungsamtes in Recklinghausen am 1. 11. sein 25 jähriges Dienstjubiläum.

Dr. H. Müller blickte am 1. 10. auf eine 35 jährige Tätigkeit bei der „Adler“ Deutsche Portland-Zementwerke A.-G., Kalkberge (Mark) zurück.

Berufen wurden: Dr. W. Eitel auf den Lehrstuhl für Mineralogie an der Universität Freiburg; Dr. Dix, Leiter der Saatbauabteilung der Schlesischen Landwirtschaftskammer Breslau auf den Lehrstuhl für landwirtschaftlichen Pflanzenbau an der Universität Kiel.

Dr. G. Grube, o. Prof. für physikalische und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, hat die Berufung an die Technische Hochschule Hannover abgelehnt.

Ernannt wurden: Zu Ordinarien: die Proff. F. Angelico für pharmazeutische und I. Bellucci für allgemeine Chemie an der Universität Messina, G. Bargellini für organische Chemie an der Universität Rom, B. Oddo für pharmazeutische Chemie an der Universität Pavia; Dr. H. Braun, Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Hannover zum a. o. Prof.; J. P. Cockcroft, M. Sc., zum Dozent für Elektrochemie an der Technologischen Abteilung der Universität Manchester; Dr. A. E. Dunstan zum Chefchemiker der Anglo-Persian Oil Company, Ltd.; Dr. F. Grossé, bisher erster Stadtchemiker und stellvertretender Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz zum Direktor dieses Amtes ab 1. 11.; Dr. R. O. Howell zum Dozent für Chemie, C. A. Kerr zum Assistenten am University College, Dundee; Prof. Dr. C. Kippelberger, Vorstand der Technisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn, zum o. Prof.; H. Lamourne, M. A., M. Sc., zum Vorstand der Chemischen Abteilung am Borough Polytechnischen Institut; Dr. A. T. Mouilpied von der British Dyestuffs Corporation zum Prof. of Science an der Royal Academy, Woolwich; S. G. P. Plant, B. Sc., M. A., zum Lektor für organische Chemie an der Universität Oxford; J. R. Withrow zum Prof. für chemisches Ingenieurwesen und zum Vorstand der neuen Abteilung für chemisches Ingenieurwesen an der Universität Ohio.

Gestorben sind: Dr. J. Bertrand, Direktor der Zuckerraffinerie Tirlemont, im Alter von 54 Jahren. — H. H. Dains, früher Prof. der Chemie beim Maharajah's College, Vizianagram, im Alter von 56 Jahren, in Highgate. — E. Falbe, Direktor der Asphaltfabrik F. Schlesing Nachf. A.-G., Berlin, am 30. 10. — Geh. Hofrat Dr. R. Gottlieb, langjähriger Ordinarius der Pharmakologie an der Universität Heidelberg im 60. Lebensjahr. — Dr. E. König, Leiter der photographischen Abteilung der Höchster Farbwerke, im Alter von 55 Jahren, am 29. 10. — Dr. C. W. Moulton, seit 1894 Prof. der Chemie am Vassar College, New York, im Alter von 65 Jahren. — J. W. Spencer, langjähriges Mitglied der Society of Chemical Industry.