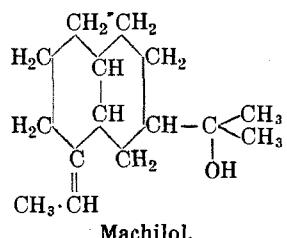


Machilol, C₁₅H₂₆O. Konstitution: Dem aus dem Machilusöl isolierten Machilol kommt nach Untersuchungen von S. Takagi¹⁴⁶⁾ die Konstitution eines 1-Äthylen-7-oxyisopropyl-dekahydronaphthalins zu.



Terpinhydrat, C₁₀H₂₀O₂ + H₂O. Gewinnung: Bei der Darstellung von Terpinhydrat, die auf der Umwandlung von α - und β -Pinen beruht, reagiert β -Pinen

¹⁴⁶⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924 Nr. 514. S. 1. C. 1925, I. 1715.

schneller und in besserer Ausbeute als α -Pinen. Dies bestätigen auch Versuche von G. Austerweil¹⁴⁷⁾. Dabei schien das aus β -Pinen erhaltene Hydrat auch ein viel feiner und angenehmer riechendes Terpineol zu liefern als das aus α -Pinen gewonnene Produkt. Demnach ist nach Austerweil die Gewinnung von Terpineol über β -Pinen empfehlenswerter als über α -Pinen oder Terpentinöl. Nach dem Verfasser¹⁴⁸⁾ erhält man mit rektifiziertem Terpentinöl im Fabrikationsbetriebe eine Ausbeute von etwa 80 % des Terpentinölgewichts an Terpinhydrat, mit β -Pinen hingegen beträgt die Ausbeute nahe an 105 % bei kürzerer Reaktionsdauer. Bei gewöhnlichem Terpentinöl enthält das entstehende Nebenprodukt (Rohterpinolen) hauptsächlich Terpinen, Terpinolen, etwas Dipenten, Cineol, Terpineol, Terpinenol mit einem Terpenalkoholgehalt von etwa 20 %. Bei β -Pinen entsteht nur halb soviel Rohterpinolen mit einem Gehalt von 40 % Terpenalkoholen, unter denen Terpineol überwiegt und nötigenfalls herausgearbeitet werden kann.

Kessylalkohol, C₁₄H₂₄O₂. Eigenschaften: Einer Untersuchung von Y. Asahina und G. Hongo¹⁴⁹⁾ folge wird der in *Valeriana officinalis L. var. latifolia Miq.* (im Rhizom?) enthaltene Kessylalkohol durch folgendes Drehungsvermögen gekennzeichnet: $[\alpha]_{D}^{20} = -44,72^\circ$. Die anderen Konstanten stimmen mit den von Bertram und Gildemeister angegebenen überein, Phenylurethan des Kessylalkohols, Schmp. 168°; α -Kessylketon C₁₄H₂₂O₂, Schmp. 105°. β -Kessylketon C₁₄H₂₂O₂, Schmp. 111 bis 112°, wird aus dem α -Keton durch mehrstündigiges Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Wasser erhalten. Isokessylalkohol C₁₄H₂₄O₂, Schmp. 118 bis 119°, bildet sich aus dem α -Keton durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol. Kessylalkohol ist als ein gesättigter sekundärer Alkohol anzusehen, der zwei Benzolringe und ein Sauerstoffatom im Ätherform enthält.

[A 346.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

¹⁴⁷⁾ Perfumery essent. Oil Record 16, 187 [1925].

¹⁴⁸⁾ Chem. Ztg. 50, 5 [1926].

¹⁴⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 506, S. 13. C. 1924, II. 673.

Einige Eigenschaften des Wolframcarbides W₂C.

Von Dr. K. BECKER und Dipl.-Ing. R. HÖBLING, Berlin.

(Eingeg. 12. Dezember 1926.)

In der Literatur ist das Carbid W₂C nur sehr unvollständig beschrieben bzw. seine Existenz überhaupt angezweifelt. In nachweisbar reinem Zustand ist diese Verbindung bis jetzt nicht hergestellt worden. Eine Literaturzusammenstellung über dieses Carbid findet sich bei Westgren und Phragmen¹⁾, welche das System Wolfram-Kohlenstoff röntgenographisch zu bestimmen suchten. Neben dem bekannten Carbid WC untersuchten sie nach dem Debye-Scherrer-Verfahren auch ein Carbid, welches im Kohlerohr-Vakuumofen aus einem Gemisch von Wolfram und Graphit bei 2000° hergestellt worden war. Es enthielt 34 Atomprozent Kohlenstoff. In der Deutung des Röntgenogramms sprechen jedoch Westgren und Phragmen diesem Carbid den Charakter einer chemischen Verbindung ab; sie fassen es als eine feste Lösung von Kohlenstoff in Wolfram auf, obwohl das Röntgenogramm von jenem des Wolframs verschieden ist. Über die chemischen Eigenschaften dieses Produktes ist von ihnen nichts angegeben. Fassen wir die gesamte Literatur über die Wolframcarbide zusammen, dann können wir feststellen, daß über das Carbid WC zwar Ein-

stimmigkeit herrscht, über die anderen Carbide jedoch die Ansichten sehr weit auseinandergehen.

Wir haben die Verbindung W₂C synthetisch hergestellt, indem wir ein stöchiometrisches Gemenge von 2 W + C bzw. WC + W bei 1000° C, bei 1600° C und bei 1900° C in kohlefreier Atmosphäre sinterten und ein vierstes Mal das Gemenge im Vakuumlichtbogen schmolzen. Zur Charakterisierung einer Verbindungsbildung wurde das Debye-Scherrer-Röntgenogramm herangezogen. Es zeigte sich, daß von 1600° C ab eine neue definierte Verbindung entstanden war, deren Röntgenogramm weder die Linien von WC, W oder Graphit mit merklicher Intensität zeigte. Besonders grobkristallin war das im Lichtbogen geschmolzene Produkt erstarrt, welches mit freiem Auge an der Oberfläche 1 bis 2 mm große Kristalle erkennen ließ. Der metallographische Schliff dieses Produktes war äußerst schwer ätzbar und konnte erst nach einigen Minuten langem Ätzen von einem konzentrierten Fluorwassertoff-Salpetersäure-Gemisch schwach angegriffen werden. Die Analyse ergab 3,07% C. Der theoretische Wert beträgt 3,15%. Bei der Lichtbogenschmelze hatte das Carbid bei 3 Minuten langer Schmelzdauer keinerlei merkliche Mengen Kohlen-

¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chemie 156, 27 [1926].

stoff verloren. Chemisch unterscheidet sich das Carbid W_2C von dem Carbid WC durch seine Empfindlichkeit gegen Chlor²⁾. Es reagiert schon bei 3–400° im Chlorstrom unter Bildung von WCl_6 , wobei das gesamte Wolfram in Hexachlorid umgewandelt wird und Graphit übrigbleibt. WC und W reagieren bei diesen Temperaturen noch nicht, wie folgender Versuch zeigt:

Die beiden Carbide und Wolfram wurden in ein Schiffchen gefüllt und je $\frac{1}{2}$ Stunde bei der gleichen Temperatur von 400° unter gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit in einer Glaskugel mit getrocknetem Cl_2 -Gas behandelt. Unter diesen stets gleichen Versuchsbedingungen verloren die drei Substanzen an Gewichtsprozenten:

| | |
|--------|-------|
| W | 4,2% |
| WC | 0,8% |
| W_2C | 88,4% |

Die zu diesem Versuch verwendeten Carbide waren synthetisch aus reinem Wolfram und reinstem Ruß hergestellt worden, indem das stöchiometrische Gemenge WC bei 1400°, W_2C bei 1900° gesintert worden waren. W bestand aus reinstem zusatzfreien Metall. Die Reinheit dieser drei Substanzen wurde durch Analyse und mittels des Debye-Scherrer-Diagramms geprüft. Aus dem Liniencharakter des Debye-Scherrer-Diagramms und durch Auszählen der Korngröße im Metallmikroskop ergab sich, daß sämtliche drei Präparate die gleiche Korngröße besaßen. Das Korn besaß einen Durchmesser bei

| | |
|--------|----------------|
| W | : 0,5–20 μ |
| WC | : 0,5–15 μ |
| W_2C | : 0,5–12 μ |

Die großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit können also keinesfalls auf Korngrößenunterschiede zurückgeführt werden. In Figuren 1, 2 und 3 sind die Debye-Scherrer-Diagramme von W_2C , W und WC angeführt³⁾. Die Gitterstruktur wurde nicht näher diskutiert, da eine Gitterbestimmung lediglich aus dem Debye-Scherrer-Diagramm vieldeutig sein kann. Es

2) Ein Hinweis auf die Chlorempfindlichkeit findet sich schon bei Moissan. (Zitiert in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie Bd. 3/1. S. 782.)

3) Die von Westgren und Phragmen (l. c.) aufgenommenen Röntgenogramme sind mit den unseren identisch, wenn man berücksichtigt, daß Westgren und Phragmen mit Eisen- und wir mit Kupferstrahlung arbeiteten.

wurde aber einwandfrei durch das Röntgenogramm nachgewiesen, daß WC und W_2C zwei vollkommen verschiedene Verbindungen sind, und daß W_2C infolge



Fig. 1

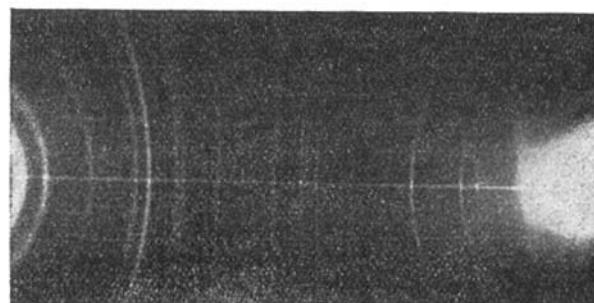


Fig. 2

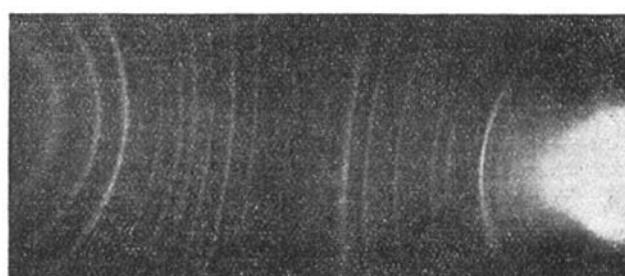


Fig. 3

seiner chemischen Eigenschaften nicht als feste Lösung im Sinne von Westgren und Phragmen aufzufassen ist. Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dir. Dr. Skaupy in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern) ausgeführt.

[A. 347.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Manganbestimmung in Kobaltstählen.

Aus der Versuchsanstalt der Siemens-Schuckertwerke.

Von Dr. ASTA HALLBAUER und PAUL KRÜGER, Siemensstadt bei Berlin.

(Eingeg. 21. Nov. 1926.)

In letzter Zeit sind hochprozentige Kobaltstähle vielfach in den Handel gekommen, da sie sich als gute Werkstoffe zur Herstellung von Magneten, Ventilen für Explosionsmotoren, Werkzeugen usw. erwiesen haben. Die starke reduzierende Wirkung des Kobalts macht eine Modifizierung der analytischen Methoden zur Bestimmung der Bestandteile solcher Stähle notwendig.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Manganbestimmung. Bei großen Mengen von Kobalt läßt sich die Volhard-Wolffsche Methode nicht mehr anwenden, weil das Kobalt durch Zinkoxyd nicht mit ausgefällt wird und daher einen höheren Verbrauch an Permanganat bewirkt, als dem Mangangehalt entspricht.

Man bedient sich augenblicklich zweier Verfahren in diesem Falle, nämlich 1. des Chloratverfahrens nach Hämpe, 2. des Perhydrolverfahrens nach Schiffer. Beide beruhen darauf, daß Mangan durch ein Oxydationsmittel von Kobalt zu trennen und dann nach irgendeiner anderen Methode zu bestimmen.

Das erstere Verfahren führt dies in der Weise aus, daß der Stahl in salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat versetzt wird, wodurch sich Mangan als Braунstein abscheidet. Dieser wird abfiltriert, gewaschen und mit Ferrosulfatlösung reduziert. Der Überschuß wird mit Permanganat zurücktitriert.