

wird, trotz der erheblichen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoffgas nie innere Spannungen auf, da sich diese bei dem weichen Metall bereits im Entstehen wieder ausgleichen können. Der Schmelzpunkt des Cadmiums liegt bei etwa 320°.

Die Abscheidung des Metalls kann, wie bei Kupfer, aus sauren und auch cyanalkalischen Lösungen erfolgen. Für die Praxis haben nur die cyanalkalischen Lösungen Bedeutung gewonnen. Im Verhältnis zu den anderen cyanalkalischen Bädern kann mit beträchtlich höheren Stromdichten gearbeitet werden. Diesem Umstand und dem hohen Äquivalentgewicht des Cadmiums (ungefähr 56) ist es zuzuschreiben, daß die Dauer der Behandlung im Cadmiumbad sehr verkürzt werden kann. Unter Zugrundelegung der Verhältnisse bei normalen in der Praxis benutzten Bädern ist, um einen Niederschlag von $\frac{1}{100}$ mm Dicke zu gewinnen, eine Behandlungsdauer von 20–25 m bei Cadmium notwendig, im cyanalkalischen Kupferbad dagegen ungefähr 2–4 h, beim Vernickeln etwa 1 h (früher sogar 1,4 h); in Schnellvernickelungsbädern verringert sich diese Zeit auf ebenfalls 20–25 m, doch ist diese Zeit selbstverständlich nur auch mit entsprechenden Verhältnissen in Cadmiumbädern zu vergleichen, bei welchem sich etwa 10–15 m ergeben. Man sieht, ein Vorteil der Cadmiumüberzüge bei gleicher Schichtdicke des Überzuges besteht jedenfalls in Zeitgewinn und Stromgewinn, die sich aus dem hohen Abscheidungsäquivalent ergeben. Ein zweiter Vorteil liegt in der weitgehenden Porenfreiheit der Niederschläge, sowie in der im Verhältnis zu Nickel und Kupfer bedeutend günstigeren Potentiale gegenüber Eisen, welches bei Verletzung des Überzuges im Hinblick auf die Bildung von schädlichen Lokalelementen von außerordentlicher Bedeutung ist. Die Normalpotentiale (bezogen auf Wasserstoff = 0) sind für Eisen – 0,43, Cadmium – 0,4, Nickel – 0,22 und Kupfer + 0,34. Aus diesem Grunde gehören die Cadmiumüberzüge mit zu den besten Schutzüberzügen gegen atmosphärische Korrosion. Gegen Angriff von Säuren ist die Beständigkeit des Metalls selbstverständlich zu gering, da die dünne Oxydschicht, welche wohl beständig ist gegen die Einflüsse der Atmosphärien, durch stärkere Säuren sofort gelöst wird. Als normaler Rostschutz bewährt sich das Cadmium dagegen ausgezeichnet.

Das Anwendungsgebiet der Cadmiumniederschläge ist jedoch einer gewissen Beschränkung unterworfen. Man kann zwar, wie auch bei anderen Verfahren, sowohl gebeizte oder gesandete als auch polierte Flächen mit Cadmium überziehen und kann auch durch Wahl geeigneter Arbeitsbedingungen mehr oder weniger glänzende Überzüge erzielen. Ein nachträgliches Polieren auf Hochglanz mit den sonst üblichen rotierenden Tuschscheiben ist jedoch infolge der zu geringen Härte des

Metalles nicht möglich. Die Überzüge „verschmieren“. Die einzig mögliche Nachbehandlung von Cadmiumniederschlägen ist ein leichtes Bearbeiten mit Metalldrahtbürsten, welches zu dem gleichmäßigen glänzenden Aussehen gebürsteter Flächen allgemein führt, wie man es auch bei anderen Metallen kennt.

Die geringe Härte des Cadmiums, seine Neigung zum Verschmieren, ist andererseits der Grund für seine hervorragende Eignung als Überzugsmetall auf Schrauben und anderen ähnlichen Teilen, da das Cadmium beim Einschrauben nicht wie andere Überzüge sich vom Grundmetall losreißt, sondern sich dem Gewindengang weitgehend anschmiegt und die Zwischenräume gegen jedes Eindringen korrodierender Agenzien vollkommen dicht abschließt. Wegen seines hervorragenden Rostschutzes wird das elektrolytische Niederschlagen von Cadmium in letzter Zeit besonders auch an Stelle der Verkupferung vor der Vernickelung angewandt.

Die anfänglichen Schwierigkeiten, besonders beim Arbeiten auf glänzende Niederschläge hin, sind heute überwunden. Das Verfahren ist längst reif für die technische Durchführung und wird auch schon, ebenso wie die Trommelgalvanisierung kleiner Massenteile mit Cadmium, in der Technik in großem Maßstabe durchgeführt.

Zum Cadmium wird man nach dem Genannten vor allem dann greifen, wenn es sich darum handelt, wirklich einen besonders guten Rostschutz zu erhalten, ohne daß aus ästhetischen Gründen ein spiegelnd glänzender Überzug verlangt wird, oder daß eine nennenswerte mechanische Beanspruchung in Frage kommt. In all diesen Fällen, besonders bei Schraubenteilen und Teilen mit Gewinden ist das Cadmium der Vernickelung weit überlegen und wird die Vernickelung hier bald verdrängt haben, zumal durch die Möglichkeit, matgrau oder gebürstete glänzende Überzüge zu erzielen, nicht nur eine gewisse Auswahl geboten ist, sondern auch in vielen Fällen dem Schönheitsbedürfnis genügt werden kann.

Man sieht, jedes der drei geschilderten Verfahren hat seine Vorteile und damit seine besondere Eignung. Das Nickel durch seine gute Polierfähigkeit bei gleichzeitig verhältnismäßig großer Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff der Atmosphärien, das Chrom durch seine Temperaturbeständigkeit und seine Härte, oder besser gesagt, die Verschleißfestigkeit seiner Niederschläge, sowie seine das Nickel noch weit übertreffende Widerstandskraft gegen oxydative Einflüsse und die dadurch bedingte Erhaltung des Glanzes poliert-verchromter Flächen, das Cadmium durch seine günstigen galvanischen Niederschlagsbedingungen, sowie seine durch die Porenfreiheit des Überzuges bedingte außerordentliche Schutzwirkung gegen die atmosphärische Korrosion.

[A. 9.]

Beitrag zur Trennung von Phenolgemischen, insbesondere solchen aus Braunkohlenteer.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. GUSTAV SCHULZ[†] und Dr.-Ing. HANS MENGELE,
chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule München¹⁾.

(Eingeg. 23. November 1929.)

Für die großen Mengen der im Steinkohlenurteer, im Braunkohlen- und Braunkohlengeneratorteer vorkommenden Phenole hat sich bis heute keine rationelle Verwendungsmöglichkeit gefunden. Das liegt zum großen Teil daran, daß die Zusammensetzung solcher Phenolgemische in bezug auf die einzelnen Individuen nur zum Teil bekannt ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, durch Trennung und Nachweis der ein-

zelnen Phenole Aufschluß über die Zusammensetzung der Phenolgemische, besonders solchen aus Steinkohlenteer und aus Braunkohlenteer zu erhalten.

Erinnert sei hier nur an die Arbeiten von F. von Boyen²⁾, Börnstein und Bernstein³⁾, Avenarius⁴⁾, K. E. Schulze⁵⁾, F. Schütz,

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 5, 675 [1892].

³⁾ Ebenda 27, 71 [1914].

⁴⁾ Ebenda 36, 165 [1923].

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 410.

¹⁾ Dissertation München 1925.

W. Buschmann und H. Wissebach⁶⁾, Béhal⁷⁾, W. Glund und P. K. Breuer⁸⁾, Lederer⁹⁾ und Gray¹⁰⁾.

Alle diese Versuche scheiterten aber an der Tatsache, daß bereits bei den Xylenolen die Isolierung einzelner Individuen sehr umständlich oder sogar unmöglich ist. Über dem Siedepunkt der Xylenole liegende Phenolfractionen wurden ohne Erfolg bearbeitet.

Auch wir konnten aus einem vom Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig zur Verfügung gestellten Rohphenolgemisch eines Braunkohlengenerators nach sorgfältiger Reinigung und fünfmaliger fraktionierter Destillation von 5 zu 5° über eine 40 cm hohe Raschigkolonne keine anderen Erfolge verzeichnen. Unsere Trennungsversuche durch Benzoilieren, Chlorieren, Kuppeln mit diazotierter Sulfonsäure und durch Ausfrieren verliefen durchaus unbefriedigend und lieferten mit einzelnen Ausnahmen schmierige oder amorphe Produkte.

Diese Widerstandsfähigkeit der 5°-Phenolfraction scheint darin begründet, daß sich die einzelnen Individuen gegenseitig in ihren Siedetemperaturen stark beeinflussen, so daß in jeder einzelnen Fraction eine viel zu große Anzahl von Einzelphenolen vorhanden ist, als daß eine direkte Trennung auf chemischem Wege möglich wäre.

Der Isolierung einzelner Phenole mit chemischen Methoden muß also ein weiteres Auseinanderziehen jeder 5°-Fraction vorausgehen. Dies gelingt mittels Veräthern und darauffolgendem nochmaligem Fraktionieren. Behandelt man die 5°-Phenolfractionen auf bekannte Weise mit Dimethylsulfat, so erhält man aus jeder ein Äthergemisch, dessen Siedegrenzen in einem Intervall von 17–30° liegen und dessen untere Grenze 30–35° niedriger liegt als die Siedetemperatur der ursprünglichen Phenolfraction. Man erhält also aus jeder 5°-Phenolfraction 3 bis 6 Ätherfraktionen zu 5°.

Von den ursprünglich vorhandenen 24 Phenolfractionen von 185–305° wurden die ersten 8 Fractionen (185–225°) veräthert und die aus jeder Fraction gewonnenen Äther viermal von 5 zu 5° fraktioniert. Die nebenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über Phenol- und Ätherfraktionen.

Die weitere Aufgabe bestand nun lediglich darin, die so gewonnenen Ätherfraktionen in wohldefinierte, kristallisierende Verbindungen überzuführen, was durch Bromierung geschah. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch die Einführung anderer Substituenten zum Erfolg führt. Die Bromierung wurde mit 6 mol Brom, entsprechend einem zu erwartenden Tribromderivat, durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der dabei entstehende Bromwasserstoff bei einem Teil der Phenoläther eine Verseifung der Methoxygruppe bewirkt, man erhält also bromierte Phenole, während wieder andere unverändert als bromierte Äther aus der Reaktion hervorgehen. Dieses verschiedene Verhalten der Methoxygruppe gegenüber den geringen Mengen Bromwasserstoff, der größte Teil entweicht ja während der Reaktion, ist offenbar auf die Stellung der übrigen Substituenten zurückzuführen.

Eine Beobachtung sei hier erwähnt. Wurde die Bromierung in Eisessig vorgenommen, so zeigten sich im Kolben über der Reaktionsflüssigkeit regelmäßig eine große Zahl wohlausgebildeter Kristalle, welche aber

Phenol- fraction	Daraus gewonnene Ätherfraktionen	Temperatur- intervall der Ätherfraktionen	Depression des Siedepunktes durch Methylieren
0	0	0	0
185 – 190	152 – 160 160 – 165 165 – 170	18	33
190 – 195	155 – 165 165 – 173 173 – 180	25	35
195 – 200	165 – 173 173 – 176 176 – 180 180 – 190	25	30
200 – 205	173 – 176 176 – 180 180 – 184 184 – 190	17	27
205 – 210	176 – 180 180 – 184 184 – 190 190 – 195 195 – 200 200 – 205	29	29
210 – 215	176 – 180 180 – 184 184 – 190 190 – 195 195 – 200	24	34
215 – 220	180 – 184 184 – 190 190 – 195 195 – 200 200 – 205 205 – 210	30	35
220 – 225	185 – 190 190 – 195 195 – 200 200 – 205 205 – 210 210 – 215	30	35

nach Öffnen des Kolbens und an die Luft, z. B. auf eine Glasschale gebracht, sehr rasch in Eisessig und Bromwasserstoff zerfielen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine Additionsverbindung, welche nur in Bromwasserstoffatmosphäre beständig ist.

Im weiteren Verlauf des Arbeitsganges wurden die Bromierungsprodukte, Phenol und unveränderter Äther, durch Natronlauge getrennt, die Äther mit Eisessig-Bromwasserstoff verseift und dann die einzelnen, stets wohlkristallisierenden Produkte durch fraktionierte Kristallisation bis zu konstantem Schmelzpunkt gereinigt. Durch Darstellung des Acetats bzw. durch Analyse des bromierten Phenols, dessen Äther oder Acetat wurden weitere Daten zur Definition der jeweils vorliegenden Verbindung gewonnen.

Es konnten jedoch nur bei einem Teil der erhaltenen Verbindungen entsprechende Literaturangaben gefunden werden, da diese bezüglich der Bromderivate, deren Äther und Acetate bei den höheren Homologen des Phenols recht spärlich sind.

Auf Grund vorhandener Literaturangaben wurden somit nachgewiesen:

	Literatur- angabe	Gefunden
1) Phenol		
Siedepunkt	180° C	185 – 190° C Fraction
Äther Sd. P.	155° C	155 – 165° C „
2,4 Dibromäther Sm. P.	59° C	61° C
Br	60,11%	60,60%
C	31,60%	31,76%
H	2,28%	2,43%
Acetat Sm. P.	36° C	36 – 37° C
Benzoat Sm. P.	96 – 98° C	98° C

⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 162 u. 1967.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France (3) 11, 603 u. 702.

⁸⁾ Ges. Abhdlg. II, 236 u. 257.

⁹⁾ Fndl. IV (1894/97), 91.

¹⁰⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1902, 845.

2) m-Kresol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	200° C	{195 — 200° C Fraktion 200 — 205° C "
Äther Sd. P.	177° C	{165 — 173° C " 173 — 180° C "
2,4,6 Tribromäther Sm. P.	—	75,5° C "
2,4,6 Tribromphenol Sm. P.	81 — 82° C	81° C
Br.	69,52%	69,06%
C	24,37%	24,35%
H	1,46%	1,68%
Acetat Sm. P.	68° C	67° C
Tetrabromphenol Sm. P.	194° C	196° C
Br.	75,44%	76,48%
C	19,83%	19,96%
H	0,95%	1,05%
Acetat Sm. P.	165° C	145° C
Benzoat Sm. P.	153 — 154° C	154° C

Im Gegensatz zur Literaturangabe habe ich den Schmelzpunkt des Acetats des Tetrabrom-m-Kresols stets bei 145° gefunden.

3) o-Äthylphenol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	202 — 203° C	200 — 205° C Fraktion
Äther Sd. P.	185° C	184 — 190° C "
Tetrabromäther Sm. P.	—	137 — 141° C "
Tetrabromphenol Sm. P.	—	183 — 185° C "
Br.	73,02%	73,40%
C	21,94%	22,10%
H	1,38%	1,52%
Acetat Sm. P.	—	133 — 134° C

Literaturangaben über die Tetrabromderivate waren nicht zu finden.

4) m-Äthylphenol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	214° C	210 — 215° C Fraktion
Äther Sd. P.	196° C	195 — 200° C "
Tetrabromphenol Sm. P.	—	178 — 179° C "
Br.	73,02%	73,41%
C	21,94%	21,80%
H	1,38%	1,59%
Acetat Sm. P.	—	139 — 141° C

Auch hier waren keine Literaturangaben über die Tetrabromderivate zu finden.

5) asym-o-Xylenol, 4 oxy-1,2 Dimethylbenzol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	222° C	215 — 220° C Fraktion
Äther Sd. P.	204° C	200 — 205° C "
Tribromäther Sm. P.	—	117° C "
Br.	64,30%	64,53%
C	28,97%	28,93%
H	2,43%	2,28%
Tribromphenol Sm. P. ¹¹⁾	169° C	168° C
Acetat Sm. P.	—	143° C

6) vic-m-Xylenol, 2 oxy-1,3 Dimethylbenzol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	218° C	210 — 215° C Fraktion
Äther Sd. P.	182 — 183° C	180 — 184° C "
Tribromäther Sm. P.	—	141 — 143° C "
Tribromphenol Sm. P. ¹²⁾	200° C	198° C
Acetat Sm. P.	—	149 — 150° C

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 105, 177; Chem. Ztrbl. 1914, I, 1270.

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2336 [1908].

7) asym-m-Xylenol, 4 oxy-1,3 Dimethylbenzol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	208 — 209° C	210 — 215° C Fraktion
Äther Sd. P.	192° C	184 — 190° C "
Tribromäther Sm. P.	—	121° C "
Tribromphenol Sm. P. ¹³⁾	179° C	176 — 178° C
Acetat Sm. P. ¹⁴⁾	121° C	127° C
Br.	59,81%	60,22%
C	29,94%	29,68%
H	2,26%	2,20%

8) p-Xylenol, 2 oxy-1,4 Dimethylbenzol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	208 — 209° C	210 — 215° C Fraktion
Äther Sd. P.	194° C	190 — 195° C "
Tribromäther Sm. P.	—	125 — 126° C "
Tribromphenol Sm. P. ¹⁵⁾	179 — 180° C	178 — 180° C
Br.	66,82%	66,99%
C	26,76%	26,71%
H	1,97%	1,89%
Acetat Sm. P. ¹⁵⁾	125° C	135 — 136° C

9) o-Isopropylphenol	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	212° C	215 — 220° C Fraktion
Äther Sd. P.	198 — 199° C	195 — 200° C "
Tetrabromphenol Sm. P.	—	178 — 199° C "
Br.	70,76%	71,17%
C	23,91%	24,07%
H	1,79%	1,84%
Acetat Sm. P.	—	140 — 141° C
Br.	64,74%	64,54%
C	26,74%	26,72%
H	2,04%	2,12%

Literaturangaben über die Tetrabromderivate waren nicht aufzufinden.

10) Brenzcatechin als solches vom F.-P. 103° nachgewiesen.

11) ? Phenol (Xylenol)¹⁶⁾

	Literatur- angabe	Gefunden
Sd. P.	—	205 — 210° C Fraktion
Äther Sd. P.	—	184 — 190° C "
Tribromäther Sm. P.	—	130° C "
Tribromphenol Sm. P.	183° C	181 — 183° C
Br.	66,82%	67,1 %
C	26,76%	26,98%
H	1,97%	2,04%
Acetat Sm. P.	—	126 — 127° C

Bezüglich der übrigen dargestellten, aber infolge Mangels an Literaturangaben nicht einwandfrei identifizierten Verbindungen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß, nach sorgfältiger Fraktionierung von Phenolgemischen, die Verätherung mit Dimethylsulfat und Fraktionieren der Äther einen Weg zeigt, um selbst aus den kompliziert zusammengesetzten Braunkohlenteer-Phenol-Gemischen durch Überführung in kristallisierende Verbindungen, was in vorliegender Arbeit durch Bromierung erfolgte, die einzelnen Phenole zu isolieren. [A. 8.]

¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 25 [1878].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 105, 176; Chem. Ztrbl. 1914, I, 1270.

¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3592 [1899].

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 83, 128; Chem. Ztrbl. 1903, I, 231, 449.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Holztagung.

Berlin, 4. bis 7. Februar 1930.

Der Verein deutscher Ingenieure veranstaltete in Verbindung mit dem Deutschen Forstverein, dem Verein ostdeutscher Holzhändler und Sägewerke und dem Wirtschaftsverband der

deutschen Holzindustrie eine Holztagung, bei der alle die Holzherzeugung und Holznutzung betreffenden Fragen erörtert wurden.

1. Forsttagung, Holzherzeugung.

Vorsitzender:

Ministerialdirektor a. D. Dr.-Ing. e. h. Dr. Wappes.

Im Laufe der gewaltigen Entwicklung der Technik ist man betreffs des Holzes leider auf einem Standpunkt stehengeblieben,