

Temperatur 38,7°.

Zeit	<i>d,l</i> -Alanin		<i>d,l</i> -N-Methyl-alanin		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	12 mm ³	12 mm ³	10 mm ³	11 mm ³		6 mm ³
20'	25 mm ³	26 mm ³	24 mm ³	24 mm ³		20 mm ³
30'	38 mm ³	40 mm ³	39 mm ³	39 mm ³	16 mm ³	31 mm ³
45'	55 mm ³	59 mm ³	58 mm ³	56 mm ³	26 mm ³	41 mm ³
60'	68 mm ³	71 mm ³	72 mm ³	70 mm ³	34 mm ³	46 mm ³

Zeit	α,α' -Imino- capronsäure- propionsäure ¹⁾		α,α' -Imino- essigsäure- propionsäure		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	9 mm ³	8 mm ³	11 mm ³	11 mm ³	13 mm ³	11 mm ³
20'	19 mm ³	18 mm ³	23 mm ³	20 mm ³	27 mm ³	20 mm ³
30'	25 mm ³	25 mm ³	32 mm ³	27 mm ³	35 mm ³	24 mm ³
45'	31 mm ³	33 mm ³	42 mm ³	33 mm ³	41 mm ³	29 mm ³
60'	37 mm ³	40 mm ³	48 mm ³	38 mm ³	49 mm ³	34 mm ³
90'	50 mm ³	53 mm ³	61 mm ³	52 mm ³	66 mm ³	47 mm ³

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

124. Zur Kenntnis der Löslichkeit von Silicium in Aluminium

von W. D. Treadwell und R. Walti.

(29. VII. 42.)

Die Löslichkeit des Siliciums in Aluminium beansprucht im Hinblick auf die Vergütungsvorgänge der Aluminiumlegierungen besonderes Interesse. Von verschiedenen Autoren sind Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden. Besonderes Gewicht kommt den Bestimmungen von *E. H. Dix* und *A. C. Heath*²⁾ und von *W. Koester* und *F. Müller*³⁾ zu, welche ihre Proben sehr ausgiebig getempert haben.

Bei den Versuchen von *E. H. Dix* und *A. C. Heath* wurden Aluminiumproben mit genau bekanntem Siliciumgehalt bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes auf der Versuchstemperatur gehalten und nun diejenige Temperatur ermittelt, bei welcher die erste Ausscheidung des Siliciums im Schliffbild eben zu erkennen war.

¹⁾ Dargestellt aus *l*-Leucin und *d*- α -Brompropionsäure.

²⁾ Am. Inst. Mining Met. Eng., Tech. Publ. **30**, 31 pp. (1927), vgl. den Auszug in Z. Metallkunde **20**, 223 (1928).

³⁾ Z. Metallkunde **19**, 52 (1927).

Die chemische Bestimmung von gelöstem Silicium neben der graphitischen Form basiert auf der Erfahrung, dass das gelöste Silicium bei der Zersetzung der Legierung mit Säuren mit dem Lösungsmittel zunächst unter Bildung von Silan reagiert, welches dann sehr leicht zu hydratischer Kieselsäure oxydiert wird, während das graphitische Silicium unverändert zurückbleibt. Es handelt sich nun darum, die entstandene hydratische Kieselsäure, welche dem atomar gelösten Silicium entspricht, von dem unveränderten graphitischen Silicium zu trennen.

Verschiedene Autoren schlagen hierfür eine Behandlung des Gemisches mit Flussäure vor. Nach *Manchot* und *Funk*¹⁾ ist jedoch nicht zu erwarten, dass sich eine allgemein gültige Trennungsvorschrift angeben lässt, da sehr fein verteiltes Silicium bereits ziemlich rasch mit Flussäure reagiert. Schon *M. Philips*²⁾ hat erwähnt, dass die Flussäuretrennung ungenau sei. Nach diesem Autor gelingt es auch nicht, das Gemisch von Silicium und Kieselsäure zu konstantem Gewicht zu glühen. Hierbei wird das Silicium in beträchtlichem Masse oxydiert.

Um in dem geglühten Gemisch den Gehalt an Silicium zu bestimmen, wird vorgeschlagen, die Masse durch eine Natrium-Kalium-carbonat-Schmelze aufzuschliessen und das gesamte Silicium als Kieselsäure zu bestimmen. Aus der Gewichtszunahme gegenüber der Einwaage ($\text{Si} + \text{SiO}_2$) kann nun der Siliciumgehalt der Probe berechnet werden. Nach diesem Verfahren haben *Koester* und *Müller*³⁾ ihre Legierungen analysiert. Die Autoren lösten die getemperte Legierung, welche in Drahtform vorlag, in Schwefelsäure ($d = 1,60$), wobei der atomar gelöste Anteil des Siliciums von der in dieser Konzentration schon stark oxydierenden Säure vollständig zu Kieselsäure oxydiert wird.

Bei der Auflösung der Legierung in Salzsäure unter Luftabschluss kann nach *W. D. Treadwell* und *A. Wiegner*⁴⁾ weitgehende Verflüchtigung des atomar gelösten Siliciums als Silan beobachtet werden. Beim Einleiten der Gase in Natronlauge wird das Silan quantitativ zu Alkalisilicat zersetzt.

Um beim Auflösen der Legierung in Salzsäure Verluste an Silan zu vermeiden, muss der Säure ein Oxydationsmittel zugesetzt werden. Sehr geeignet erweist sich ein Zusatz von einigen Tropfen 30-proz. Wasserstoffperoxyd.

Nach *J. K. Kljatschko*⁵⁾ kann in einem Strom von Wasserstoff und Chlorwasserstoff bei mässiger Erhitzung das Aluminium mit dem

1) Z. anorg. Ch. **120**, 277 (1922) und **122**, 22 (1922).

2) Z. angew. Ch. **14**, 1969 (1905). 3) loc. cit.

4) Helv. **15**, 1025 (1932) und *A. Wiegner*, Diss. E.T.H. (1930).

5) C. **1936**, I. 3183.

darin gelösten Silicium verflüchtigt werden, indem das Aluminium in Chlorid, das Silicium in Silan übergeführt wird, während das graphitische Silicium zurückbleibt.

Um die Unsicherheit, welche das Verglühen des Rückstandes von $\text{Si} + \text{SiO}_2$ mit sich bringt, zu vermeiden, bestimmt *M. Philips*¹⁾ das Silicium neben der Kieselsäure durch Zersetzen der Probe mit 30-proz. Kalilauge, wobei die Menge des Siliciums aus dem Volumen des entwickelten Wasserstoffs berechnet wird.

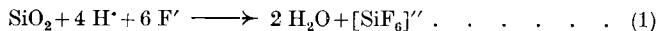
Um den beim Glühen unvermeidlich eintretenden Fehler durch Oxydation des Siliciums zu umgehen, empfehlen *Hunt, Clapp* und *Handy*²⁾, die Kieselsäure aus dem bei mässiger Temperatur getrockneten Rückstand mit Flussäure zu extrahieren.

Trotz der geäusserten Bedenken sind auch wir dazu gekommen, die Flussäuremethode zur Bestimmung des gelösten Siliciums im Aluminium zu verwenden. Um eine gute Trennung der hydratischen Kieselsäure vom Rückstand des Siliciums zu erreichen, ist es wichtig, dass die Zersetzung der Legierung durch einen milden oxydierenden Angriff erfolgt, damit das gelöste Silicium zu besonders leicht löslicher hydratischer Kieselsäure oxydiert wird.

Werden nun zu den Löslichkeitsbestimmungen des Siliciums im Aluminium lange getemperte Proben verwendet, so liegt der graphitische Anteil des Siliciums in relativ groben Krystallflittern vor, die bei kurzem Erwärmen mit 1-proz. Flussäure noch nicht merklich angegriffen werden, während die hochdisperse hydratische Kieselsäure von der Flussäure rasch vollständig gelöst wird.

Zur direkten gravimetrischen Bestimmung des Siliciums in der flussauren Lösung müsste nun die etwas umständliche Fällung in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit Metallhydroxyden gewählt werden. Viel eleganter ist indessen nach Versuchen von *R. Walti* die spektrographische Bestimmung in der neutralisierten Fluoridlösung.

Nach den Daten von *W. M. Latimer*³⁾ bildet sich H_2SiO_3 resp. SiO_2 aus Silicium mit einem Energiegefälle von 0,84 Volt. Mindestens doppelt so gross wird das Gefälle, wenn wir von Silan ausgehen. Die Bildung von Fluosilicat aus Siliciumdioxid entspricht nach *Kubelka* und *Pristoupil*⁴⁾, gemäss der Gleichung:



noch einem Energiefall von 0,395 Volt, während für die Bildung von $[\text{SiF}_6]''$ aus dem Silicium der bedeutende Potentialsprung von 1,235 Volt zur Verfügung steht.

1) loc. cit. 2) Chem. News **65**, 223 (1892).

3) The Oxydation States of Elements and their Potentials in Aqueous Solutions (1938). 4) Z. anorg. Ch. **197**, 391 (1931).

Bei der Auflösung einer siliciumhaltigen Legierung in Salz- oder Schwefelsäure bedecken sich nun offenbar die freigelegten Siliciumflitter sofort mit einer Schicht von Kieselsäure, welche den weiteren Angriff der Säure abhält und auch die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf das Silicium stark zu hemmen, nicht aber abzuhalten vermag.

Der Bau der entstehenden Deckschicht wird einerseits durch die Valenz der reagierenden Atome und andererseits durch die in Frage kommenden Atom- und Ionenradien bedingt, die wir der Tabelle von V. M. Goldschmidt¹⁾ entnehmen:

$$r(\text{Si}) = 1,13 \text{ \AA}, r(\text{Si}^{++++}) = 0,39 \text{ \AA} \text{ und } r(\text{O}''') = 1,32 \text{ \AA}.$$

Wenn wir annehmen, dass das Siliciumgitter bei der Anlagerung des Sauerstoffs nicht zerrissen wird, so fehlt offenbar nach den obigen Daten der nötige Raum für die Bildung einer zusammenhängenden ebenen SiO_2 -Schicht. Man könnte sich daher vorstellen, dass die Anlagerung des Sauerstoffs an einem intakten Siliciumgitter teilweise schon bei der Bildung der basischen SiO -Gruppe stehen bleibt, so dass im chemischen Sinne Gebilde von der Struktur $[\text{SiO} \cdot \text{SiO}_2]$ vorliegen, die gemäss ihrem Salzcharakter gegen Fluorwasserstoffsäure indifferent wären. Vielleicht würde damit auch die Beobachtung von Regelsberger²⁾ verständlich, wonach Silicium von Fluorwasserstoffsäure erst auf Zusatz eines Oxydationsmittels (HNO_3) rasch gelöst wird, denn es scheint sich nicht um eine gewöhnliche Depolarisation der Wasserstoffentwicklung zu handeln.

In siliciumhaltigem Aluminium stellt sich beim Tempern das Gleichgewicht zwischen dem graphitischen Silicium und seiner atomaren Lösung, wegen der guten Krystallisationsfähigkeit des Siliciums, rasch und vollständig ein. Kolloiddisperse Phasen als Zwischenstufe sind daher nicht in merklicher Konzentration zu erwarten. Bei der Zersetzung solcher Legierungen mit oxydierenden Lösungsmitteln erhält man deshalb den gelösten Anteil des Siliciums quantitativ in der Form von Kieselsäure, während das gut ausgebildete graphitische Silicium durch Deckschichtenbildung vollkommen geschützt bleibt.

Da Lösungen von hydratischer Kieselsäure bis zu etwa 0,01-m. Konzentration lange haltbar sind und somit für die Spektralanalyse verwendbar sein sollten, haben wir geprüft, ob sich bei der Zersetzung der Aluminiumlegierungen durch Säure die aus dem atomaren Silicium entstandene Kieselsäure vollständig vom Rückstand abfiltrieren lässt. Dies ist nun nicht der Fall, da ein Teil der gebildeten Kieselsäure vom Rückstand des graphitischen Siliciums adsorbiert wird. Wir haben daher versucht, ob sich die mitgerissene Kieselsäure durch geeignete

¹⁾ Norweg. Akad. Ber. Mathem.-naturw. Kl. Nr. 2, S. 58 (1926).

²⁾ Z. angew. Ch. 477 (1891).

Lösungsmittel aus dem Siliciumrückstand herauslösen lässt. Besonders günstig hierfür erwies sich 1-proz. Fluorwasserstoffsäure, während mit verdünnter Lauge keine so gute Trennung erzielt werden konnte. Im neutralisierten Filtrat lässt sich sodann das Silicium mit Hilfe der konzentrationsempfindlichen Linie 2516,1 Å quantitativ bestimmen, wobei sich die Aluminiumlinien 2568,0 und 2660,2 Å als Vergleichswerte eignen.

Die Verwendbarkeit von 1-proz. Flussäure zur Entfernung von hydratischer Kieselsäure aus einem Rückstand von graphitischem Silicium zeigen die folgenden Versuche:

0,25 g Aluminium-Silicium-Legierung wurden in einem 50 cm³-Schliffkolben mit Rückflusskühler mit 4,2 cm³ Salzsäure (1:1) und 1 cm³ 30-proz. Perhydrol erwärmt, wodurch eine vollständige Zersetzung erzielt wurde. Nun wurde mit Wasser auf 60 cm³ verdünnt und vom Rückstand abfiltriert. Der aus 25 mg bestehende Rückstand von graphitischem Silicium wurde mit dem Filter in eine Platinschale gebracht, mit 5 cm³ 1-proz. Flussäure übergossen, während 10 Minuten erwärmt und dann die Lösung durch ein Filter, welches sich in einem paraffinierten Glastrichter befand, in eine weitere Platinschale abfiltriert. Zur Neutralisation der Flussäure wurden nun 3 cm³ 1-m. NaOH zugesetzt und die Lösung in einen Messkolben von 50 cm³ gegossen, mit 9 cm³ Aluminiumchloridlösung (Leitmetall)¹⁾ versetzt und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Das im Filter zurückgebliebene graphitische Silicium wurde nun weitere 5 mal in der beschriebenen Weise mit Flussäure extrahiert und die Auszüge spektrographiert.

Auswertbare Siliciumlinien zeigten sich nur in dem ersten Auszug, während in den folgenden Auszügen nur noch Spuren von Silicium spektrographisch zu erkennen waren.

Ferner wurden zu einem Siliciumrückstand von 25 mg Proben von hydratischer Kieselsäure von 2—10 mg zugefügt und hierauf die Extraktion mit 1-proz. Flussäure in der oben beschriebenen Weise vorgenommen. In den Auszügen konnte die zugefügte Kieselsäure durch Spektrographie der Lösung auf 0,3 mg genau ermittelt werden. Es lässt sich also die dem graphitischen Siliciumrückstand anhaftende Kieselsäure durch eine kurze Behandlung mit 1-proz., warmer Flussäure vollständig extrahieren.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Silicium in Aluminium wurde eine eutektische Legierung aus Aluminium (99,99 %) und Silicium (0,7 % Fe und 0,9 % Al) hergestellt, mit einem Siliciumgehalt von 11,5 %. Die Metalle wurden in einem elektrischen Tiegelofen eingeschmolzen, mit einem Magnesiastab gut durchgerührt, hierauf in einer Eisenkokille in Stäbchen von 5 mm Durchmesser und 10 cm Länge gegossen und dann genau auf 4,5 mm abgedreht.

¹⁾ 25 g Al-Liter.

Zur Temperung der Proben wurde ein kippbarer elektrischer Ofen von 60 cm Länge gebaut, in dessen Mitte ein aus Aluminium hergestellter Träger für die Stäbchen angebracht war, der 6 Stück derselben fasste. Die Temperatur konnte auf 2–3° C genau eingestellt werden. Durch Verstellen eines Schiebers war es möglich, die Stäbchen einzeln, nach der gewünschten Temperzeit, aus dem vertikal gestellten Ofen herausfallen zu lassen¹⁾.

Zur Ermittlung der Solidus-Kurve wurden je 2 Stäbchen der eutektischen Legierung während ca. 100 Stunden bei 8 Temperaturstufen zwischen 300 und 570° C getempert und hierauf durch Herausfallenlassen in Wasser abgeschreckt.

Auflösung der getemperten Proben: Je 0,25 g der aus den Stäbchen gedrehten Späne wurden in einem 50 cm³-Schliffkolben mit Rückflusskühler mit 4,2 cm³ konz. Salzsäure + 4,2 cm³ Wasser + 1 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd während 15 Stunden gelinde erwärmt, wodurch eine vollständige Zersetzung erzielt wird. Nach Verdünnen mit Wasser auf ca. 60 cm³ wurde das graphitische Silicium durch ein Hartfilter abfiltriert und das Filtrat mit der Hauptmenge des gelösten Siliciums in einem Messkolben von 100 cm³ aufgefangen. Das Hartfilter wurde nun mit 5 cm³ 1-proz. Flussäure während 10 Minuten in einer Platinschale erwärmt, die Lösung durch ein zweites kleines Filter, in einem paraffinierten Trichter, in eine Platinschale abfiltriert und nach Neutralisation der Flussäure mit 3 cm³ 1-m. NaOH ebenfalls in den Messkolben gegossen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. In dieser Lösung wurde nun das Silicium mit der von uns früher beschriebenen Versuchsanordnung²⁾ spektrographisch bestimmt, wobei möglichst genau angepasste Vergleichslösungen aus Aluminiumchlorid und Natriumsilicat³⁾ verwendet wurden.

Die Spektralanalyse der siliciumhaltigen Lösungen wurde mit den nachfolgenden Versuchsbedingungen ausgeführt:

Spektrograph für Chemiker der Firma *Zeiss; Feussner*-Funkenerzeuger mit ausgeschalteter rotierender Funkenstrecke; Primärwiderstand: 80 Ohm; Transformatorstufe: 4; Selbstinduktion: $\frac{1}{10}$; Kapazität: 1; Blende an der Zwischenabbildung: 5 mm; Spektrographenspalt: 0,04 mm; Elektrodenabstand: 3 mm; Vorfunkzeit: 30 Sekunden; Belichtungszeit: 60 Sekunden; Photographische Platte: Agfa Isochrom; Entwickler: Metol-Hydrochinon; Entwicklungsdauer: 5 Minuten, Temperatur 18° C; Analysenlinien: Si 2516,1; Al 2586,0 2660,2 Å.

Die erhaltenen Werte für das gelöste Silicium sind, berechnet auf Gewichtsprocente Silicium, in Tabelle 1 zusammengestellt. Durch Abzug von je 4 Prozent an diesen Zahlen erhält man ohne merklichen Fehler die atomprozentische Löslichkeit des Siliciums in Aluminium.

¹⁾ Nähere Einzelheiten bei *R. Walti*, Diss. E.T.H. (1942).

²⁾ *Helv.* **23**, 1446 (1940).

³⁾ Stammlösungen: $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit 25 g Al/l; Na_2SiO_3 mit 1 g Si/l.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, handelt es sich bis zur eutektischen Temperatur von 577° C um hochverdünnte Lösungen.

Tabelle 1.
Löslichkeit von Si in Al.

Temp. °C	10 ³ /T	Löslichkeit in Gew. %		Mittelwert in %	log (Si%)
		1. Probe	2. Probe		
300	1,745	0,16	0,28	0,22	-0,658
350	1,605	0,34	0,24	0,29	-0,538
400	1,485	0,36	0,42	0,39	+0,409
450	1,383	0,45	0,39	0,42	-0,377
500	1,294	0,90	0,80	0,85	-0,071
530	1,245	1,00	1,06	1,03	+0,013
550	1,215	1,21	1,19	1,20	+0,079
570	1,186	1,42	1,48	1,45	+0,161

Bei der stofflichen Ähnlichkeit von Bodenkörper und gelöster Phase war zu erwarten, dass die Löslichkeitskurve des Siliciums einer gut konstanten latenten Lösungswärme entspricht und durch einen Ansatz von der Form:

$$\log C_{Si} = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$

dargestellt werden kann, mit welchem auch eine recht sichere Extrapolation der Löslichkeit bis in die Nähe der Zimmertemperatur möglich wird.

In Fig. 1 sind unsere Daten von Tabelle 1 nach Gleichung (2) graphisch eingetragen und zum Vergleich die Werte von *W. Koster* und *F. Müller* und von *E. A. Dix* und *A. C. Heath* zugefügt. Die gezeichnete Gerade wird durch die Gleichung:

$$\log (100 \cdot c_{Si}) = -\frac{1896}{T} + 2,386 \quad (3)$$

dargestellt, worin c_{Si} die gewichtsmässige Konzentration des Siliciums im Aluminium bedeutet. Für die atomare Konzentration $c_{Si}(At)$ lautet die Gleichung der Löslichkeit im Aluminium wie folgt:

$$\log c_{Si}(At) = -\frac{1896}{T} + 0,403 \quad (4)$$

Die kleine Konstante in Gleichung (4) ist bemerkenswert. Gemäss den Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz sollte die Löslichkeit des Siliciums bei tiefen Temperaturen dem Wert 0 zustreben. Auch schon aus Gleichung (4) ist zu ersehen, dass die Löslichkeit des Siliciums in Aluminium bei Zimmertemperatur auf unmessbar kleine Beträge herabsinkt.

In Tabelle 2 sind einige mit den Gleichungen (3) und (4) für tiefere Temperaturen berechnete Werte der Löslichkeit des Siliciums in Aluminium zusammengestellt.

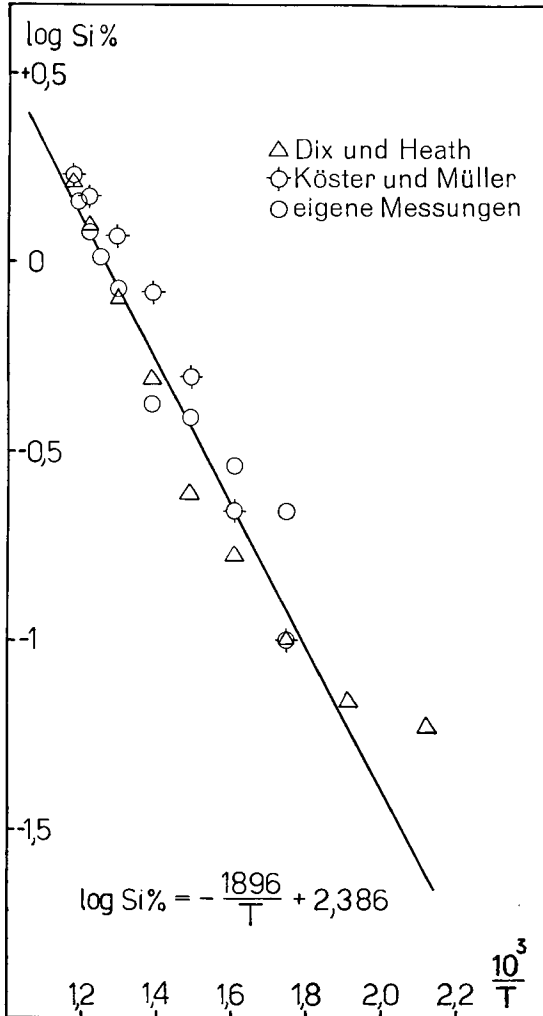


Fig. 1.

Tabelle 2.

Werte der Löslichkeit von Silicium in Aluminium nach Gleichung (3)

Temperatur	200°	180°	150°	100°	0° C
Löslichkeit von Si in Al Gew. Proz.	$57,7 \times 10^{-3}$	$15,9 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-5}$
Atomare Konzentration $c_{\text{Si}}(\text{At})$	$55,4 \times 10^{-5}$	$15,3 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-7}$

Die latente Lösungswärme des Siliciums im Aluminium ergibt sich nach Gleichung (4) zu:

$$(\text{Si in Al}) = \frac{2,3 \cdot RT^2 \cdot d \log c_{\text{Si}}}{dT} = 1,896 \cdot 4,573 = 8,67 \text{ Kcal}$$

Aus dem chemischen Verhalten der Lösung und aus Gitterbetrachtungen vermuten wir, dass das Silicium im Aluminium atomar gelöst wird und als ideale verdünnte Lösung betrachtet werden kann. Aus diesen Eigenschaften der Lösung könnte vielleicht eine Deutung des Lösevorganges auf kinetischer Grundlage abgeleitet werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Neubestimmung der Löslichkeit des Siliciums in Aluminium ausgeführt und die latente Lösungswärme pro Gramm-atom Silicium zu 8,67 Kcal ermittelt.

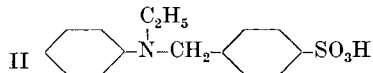
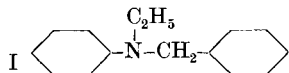
Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

125. Über die Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins

von L. Blangey, H. E. Fierz-David und G. Stamm.

(31. VII. 42.)

Durch Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins (I) mit Oleum unter milden Bedingungen erhält man eine Monosulfosäure, die schon seit langer Zeit ein wichtiges Zwischenprodukt der Teerfarbenindustrie bildet. Von *Gnehm* und *Schönholzer*¹⁾ wurde nachgewiesen, dass die Sulfogruppe nicht im Anilin-, sondern im Benzylrest steht. Ohne weiteren Beweis wurde dann als selbstverständlich angenommen, dass sie die p-Stellung zur CH₂-Gruppe einnehme; dementsprechend figuriert sie in *Beilstein's* Handbuch als Äthyl-[4-sulfobenzyl]-anilin²⁾, und Formel II fand allgemein Aufnahme in zahlreichen Publikationen der Farbenchemie³⁾. Nun ist aber bekannt, dass bei der Ni-



trierung des Äthyl-benzyl-anilins in konz. schwefelsaurer Lösung die Nitrogruppe zur Hauptsache in die m- und nur in untergeordnetem

¹⁾ J. pr. [2] **76**, 489 (1907).

²⁾ IV. Aufl., Bd. **14**, 731.

³⁾ Vgl. z. B. *Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Braunschweig 1926, Bd. **1**, S. 333; *Davidson*, Intermediates für Dyestuffs, London 1926, S. 50; Colour Index, S. 170/1, 178; *Ullmann*, Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. **1**, S. 472; *Fierz-David*, Künstliche Organische Farbstoffe, Berlin 1926, S. 231, 256 ff.