

treten von Nitrosobenzolspuren bei der Darstellung von Phenyl- β -Hydroxylamin aus Nitrobenzol und Zinkstaub wahrgenommen hatte, belehrte die Potentialmessung, indem sie den Charakter des Nitrosobenzols als stärkeren Oxydationsmittels gegenüber Nitrobenzol festlegte, dass überhaupt nur Spuren entstehen können. Die Messung kennzeichnete zugleich möglichst hohe Potentiale als günstigste Bedingung für die Nitrosobenzolbildung und erschloss damit den Weg, einen zwingenden Beweis für den Durchgang des Nitrobenzols durch diese Reductionsstufe — durch Elektrolyse in Gegenwart von Hydroxylamin und Naphtol (Bildung von Benzolazonaphthol) — zu erbringen.

Ueber zufällige Verunreinigungen von Calciumkarbid.

Von Felix B. Ahrens.

Im Calciumkarbide sind von verschiedenen Seiten grössere metallische Stücke gefunden worden, die sich als Eisensilicid und Karboeisensilicid erwiesen. Der grosse Eisengehalt dieser Legirungen liess sich nicht gut auf Verunreinigungen von Kohle und Kalk zurückführen, vielmehr war er nur zu erklären dadurch, dass Eisen durch Abschmelzen der Elektrodenklammern in die Schmelze gerathen war. Ein solches Abschmelzen der die Kohlen umfassenden Klammern ist jedenfalls eine nicht angenehme Zugabe bei der Karbidfabrikation und rechtfertigt wohl den Schluss, dass dasselbe mit einem starken Verbrauch an Elektrodenmaterial Hand in Hand geht. Die Schuld daran trägt in fast allen Fällen der Ofen, der entweder durch seine Bauart dem Verbrennen der Elektroden Vorschub leistet oder eine sichere Regulirung unmöglich macht; dass diese Annahme zutrifft und die Bildung von Eisensilicid in grösserer Menge nicht nur auf eine zufällige Betriebsstörung zurückzuführen ist, geht wohl daraus hervor, dass man solche Metalllegirungen häufig im technischen Calciumkarbid antrifft.

gebnisse der Reduction ist dem Einwand zugänglich, dass auch nachträgliche Oxydation von Phenyl- β -Hydroxylamin bei der Verarbeitung ihre Entstehung bedingen kann (cf. Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Ges. 33, S. 113). Wo mehr wie riechbare Spuren bei der Zinkstaubreduction des Nitrobenzols gefunden werden, ist deren Charakter als primäres Reductionsproduct nach meiner Anschauung mit den Verhältnissen des Nitro- und Nitrosobenzolpotentials unvereinbar, und schon die Auffassung eben riechbarer Spuren als primärer Reductionsproducte (statt als secundärer Oxydationsproducte) erscheint im Lichte der Potentialbetrachtung anfechtbar.

Vor einiger Zeit begegneten mir in einem Calciumkarbide wiederum grosse Metallstücke von mehreren cm im Durchmesser, die ich in grösserer Menge sammeln konnte; dieselben enthielten nicht nur Silicium und Eisen, sondern noch dazu grosse Mengen von Kupfer. Es darf wohl angenommen werden, dass dieses Metall von den Stromzuleitungen stammt und durch einen Kurzschluss in den Ofen gekommen ist. Dieses Kupfer-Eisen-Silicid zeigte einen strahlig krystallinischen Bruch, war ziemlich spröde und sehr beständig gegen Chemikalien. Kochende Salzsäure griff es gar nicht an; kochendes Königswasser zersetzte es langsam; von 0,5 g waren nach dreitägigem Kochen mit Königswasser 0,1382 g zersetzt. Schmelzende Ätzalkalien zersetzen die Legirung leicht, und auch schmelzende Alkalikarbonate sind dazu geeignet.

Zur Analyse wurden zunächst einige Stücke wahllos im Stahlmörser zerkleinert, in der Achatschale zerrieben und gebeutelt; dann wurde durch Schmelzen mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen, es brachen dabei grüne Flämmchen aus der Schmelze hervor. Es gelang nie, durch einmaliges, selbst stundenlanges Schmelzen eine völlige Zersetzung der Silicide herbeizuführen, vielmehr musste die mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure noch 1–2 mal derselben Schmelzprocedur mit dem Alkalikarbonat unterworfen werden. Es wurde nach dem Aufschliessen in gewöhnlicher Weise durch Salzsäure — unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Kaliumchlorat — die Kieselsäure abgeschieden und unlöslich gemacht und das Eisen durch Ammoniak gefällt; letzteres wird in grossem Überschuss zugegeben, um das Kupfer in Lösung zu halten. Das Eisenhydroxyd wird dreimal gelöst und wieder gefällt, um es kupferfrei zu erhalten. Das Kupfer wird endlich aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Da das Silicid Kohlenstoff enthielt, so wurde derselbe durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt:

0,1595 g Silicid gaben	$\left\{ \begin{array}{l} 0,006 \text{ g CO}_2 \\ 0,2362 \text{ g SiO}_2 \\ 0,3384 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \\ 0,0654 \text{ g Cu}_2\text{S} \end{array} \right.$	= 1,03 Proc. C = 27,61 Proc. Si = 58,96 Proc. Fe = 12,76 Proc. Cu
		100,36 Proc.

Bei der Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Silicids zeigten sich bei den verschiedenen Stücken Unterschiede; es fanden sich rein graue neben in überwiegender Menge vorhandenen schwach-röthlich schimmernden Stücken; erstere besaßen eine Härte zwischen 8—9 der Skala, waren sehr spröde

und leicht zu pulvern, letztere hatten die Härte 7—8 und waren zäher. Endlich fanden sich noch in geringerer Menge schaalenartige Krusten, die innen grau, auf der Oberfläche hellmessinggelb waren.

Alle drei Sorten wurden analysirt und zeigten sich verschieden von einander zusammengesetzt. Die angewandte Analysen-Methode war der oben beschriebenen analog.

Von den grauen Stücken der Härte 8—9 wurden bestimmt:

0,2642 g Substanz	$0,1884 \text{ g SiO}_2 = 27,00 \text{ Proc. Si}$
gaben	$0,2288 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 60,62 \text{ Proc. Fe}$
	$0,0154 \text{ g Cu}_2\text{S} = 4,66 \text{ Proc. Cu}$
	$0,0186 \text{ g P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7 = 1,97 \text{ Proc. P}$

Der an 100 Proc. fehlende Rest dürfte im Wesentlichen Kohlenstoff sein.

Die röthlichen Stücke — bei weitem die Hauptmenge — zeigten folgendes Analysenresultat:

0,6682 g Substanz	$0,3436 \text{ g SiO}_2 = 24,00 \text{ Proc. Si}$
gaben	$0,4924 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 51,58 \text{ Proc. Fe}$
	$0,1988 \text{ g Cu}_2\text{S} = 23,76 \text{ Proc. Cu}$
	Rest zu 100 = 0,66 Proc. C

Die schaalenartigen Krusten wurden gepulvert und gut durcheinander gemischt:

0,3475 g Substanz	$0,1453 \text{ g SiO}_2 = 19,6 \text{ Proc. Si}$
gaben	$0,2904 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 58,5 \text{ Proc. Fe}$
	$0,0956 \text{ g Cu}_2\text{S} = 21,9 \text{ Proc. Cu}$
	100 Proc.

Breslau, im April 1900.

Sitzungsberichte.

Sitzungen der Chemical Society vom 29. März und vom 5. April 1900.

Sitzung vom 29. März. Vorsitzender Prof. Thorpe. Jährl. Generalversammlung. Nach Verlesung der üblichen Berichte u. s. w. wird dem Prof. W. H. Perkin die Longstaffmedaille verliehen für seine Arbeiten über cyclische Verbindungen der Trimethylen- und ähnlicher Reihen und für seine Synthese von Campherderivaten. Am Abend hielt Prof. Roscoe als Freund und Schüler Bunsen's die Bunsen-Gedächtnissrede.

Sitzung vom 5. April. Vorsitzender Prof. Thomson. — G. S. Newth zeigt in einfacher Weise die Verflüssigung von Gas durch Selbstkühlung unter Benutzung einer Lustgasbombe und einer dünnen Kupferspirale. — Derselbe liest weiter über theilweis mischbare wässrige anorganische Lösungen. Wenn concentrirte NH_3 -Lösung zu einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung hinzugefügt wird, entstehen 2 deutlich verschiedene Schichten, genau wie in dem Falle von Wasser und Aether. Starke wässrige Lösungen von Trimethyl- und Triäthylamin verhalten sich ähnlich wie Ammoniak.

W. H. Sodeau liest über die Zersetzung von Bleichlorat. Bei langsamer Erhitzung ergeben sich 2 von einander unabhängige Reactionen, welche nach den folgenden Gleichungen verlaufen: 1) $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 = \text{PbCl}_2 + 3\text{O}_2$ und 2) $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 = \text{PbO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$. Zu gleicher Zeit hat die folgende Gleichung Geltung: $\text{PbO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{O}_2$, d. h. Chlor wird aufgenommen. Bei schneller Zersetzung entsteht als weiteres Product Bleioxychlorid.

J. T. Hewitt und W. G. Aston lesen über Bromirung von Benzoazophenol. Das erste Product der Bromirung in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat ist Benzolazo-o-dibromphenol; die Ausbeute ist beinahe quantitativ, wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden. Schmpkt. 136° ; die Acetylverbindung schmilzt bei 143° , die Benzoylverbindung bei 120° und der Äthyläther bei 71° .

H. A. D. Jowett liest über ein neues Glucosid der Weidenrinde. Dasselbe ist zu etwa 1 Proc. in der Rinde vorhanden, Schmpkt. 195° ; spaltet sich bei der Hydrolyse in d-Glucose und m-Oxybenzaldehyd. $[\alpha]_D^{15} = -87,3^\circ$. Der Name „Salinigrin“ wird vorläufig für das neue Glucosid vorgeschlagen.

G. D. Lauder liest über Alkylierung mittels trocknen Silberoxyds und Alkyljodiden. Mit Acetanilid erhielt man Äthyl-i-acetanilid, Siedepkt. $207-208^\circ$, welches beim Erwärmen mit Anilin in Diphenyläthenylamidin übergeht; mit Äthylmalonat erhielt man Äthyläthylmalonat und mit Salicylsäure Methylmethoxybenzoat, Siedepkt. 245° . Eine theilweise Oxydation bei diesen Alkylierungen findet statt im Falle von Benzoin und von Äthylacetacetat. — Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: A. W. Crossley: Einwirkung von Mesityloxyd und Äthyl-natriummethylmalonat auf einander; H. R. Le Sueur: Einwirkungsprodukte von geschmolzener Pottasche auf Dihydroxy-stearinsäure.

A. F.

Referate.

Technische Chemie.

W. Luis. Verschlussdeckel für Röhrenkessel. (Mitth. a. d. Praxis des Dampfkessel- und Dampfmasch.-Betr. 23, 173.)

Verf. macht auf die vielen Unannehmlichkeiten aufmerksam, welche das Reinigen der Wasser-

röhrenkessel von Schlamm und Kesselstein im Allgemeinen bietet und beschreibt eingehend eine neuere Construction von Verschlussdeckeln, welche gestattet, einen Röhrenkessel in kurzer Zeit mit wenig Mühe und ohne Betriebsstörung gründlich von dem angesammelten Schlamm und Kesselstein-Splittern zu reinigen.

—g.