

in 2NO_2 beinahe ein vollständiger ist, und weist ferner darauf hin, daß bei kleineren Drucken sogar schon bei 50°C . auch der Zerfall von NO_2 in NO und O bemerkbar wird. — Derselbe legt ferner eine Abhandlung vor: Studie über das Gleichgewicht der Reaktionen $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ und $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. —

Sitzung vom 12. März 1903. Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. Franz Exner legt zwei in seinem Institute ausgeführte Arbeiten des Dr. Jean Billitzer vor: I. Theorie der Suspensionen und der elektrischen Doppelschichte. II. Über die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten. —

Sitzung vom 19. März 1903. Das wirkliche Mitglied Hofrat Prof. Dr. Zdenko Hans Skraup legt vier im chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten vor: I. Über das Cholesterin (erste Mitteilung), von Hugo Schrötter. Der Verfasser berichtet in der eingereichten Abhandlung, daß durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Cholesterin zwölf Wasserstoffatome als Bromwasserstoff austreten und gleichzeitig ein Nonobromid $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Br}_9\text{O}$ und ein Hexabromid $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{O}$ eines Dehydrocholesterins entstehen. Bei der Reduktion dieser beiden Bromide wurde ein Dibromid erhalten, dem die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}$ zuzuschreiben ist. Der Verfasser kündigt eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Cholesterin an und teilt ferner mit, daß er eine analoge Untersuchung der Cholsäure in Gemeinschaft mit Dr. Pregl begonnen hat.

II. Über die Glukolisierung von Bienen, von R. Foerg. Es wird über Versuche berichtet, die Bienen Maltose und Milchsucker durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure in die zugehörigen Methylglukoside zu verwandeln; doch konnten dieselben trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Immer entstand nur das Methylglukosid; dasselbe wurde aus Rohrzucker unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen erhalten.

III. Über die Pasteurschen Umlagerungen, von Zdenko Hans Skraup. Der Verfasser bezeichnet als Pasteursche Umlagerung die bei einer Reihe von Chinaalkaloiden beim Erhitzen eintretenden Umlagerungen, die zuerst von Pasteur beobachtet wurden. Der Verfasser stellt fest, daß bei der Umlagerung des β -i-Cinchonins nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom eine Veränderung erleidet, hingegen nicht die beiden anderen. Es wird dies in der Weise bewiesen, daß sowohl das β -i-Cinchonin, als auch

das durch Umlagerung aus ihm entstehende β -i-Cinchonin bei der Oxydation eine und dieselbe bereits bekannte Base, das β -i-Merochinin, das dem Merochinin isomer ist, liefern. Auch in optischer Beziehung ist das aus dem β -i-Cinchonin und das aus dem β -i-Cinchonin dargestellte β -i-Merochinin identisch.

IV. Über sterische Behinderungen, von Zdenko Hans Skraup. In der Abhandlung werden verschiedene Anomalien, die beim α -i- und β -i-, sowie beim allo-Cinchonin beobachtet wurden, als sterische Behinderungen betrachtet und mit Zugrundelegung der Königsschen Cinchoninformel erklärt.

Das wirkliche Mitglied Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben übersendet eine ihm aus Straßburg zugekommene, mit Unterstützung der Wiener kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit des Privatdozenten Dr. Sigmund Fränkel: Darstellung und Konstitution des Histidin. Der Verfasser teilt mit, daß es ihm gelang, eine außerordentlich einfache Darstellungsmethode dieser seltenen, im Eiweiß enthaltenen Base auszuarbeiten. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen kann aus der Lösung von hydrolysiertem Eiweiß fast ausschließlich Histidin als Quecksilberverbindung gefällt werden. Wie der Verfasser festgestellt hat, ist das Histidin als Aminomethyldihydropyrimidincarbonsäure zu betrachten.

Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben übersendet ferner eine im k. k. Zweiten chemischen Universitätslaboratorium in Wien ausgeführte Arbeit des Dr. Alfred Wogrinz: Über α -Isopropyl- und α -Dimethyl- β -Oxybuttersäure. Der Verfasser hat in einer früher erschienenen Abhandlung nachgewiesen, daß sich Isovaleraldehyd mit Acetaldehyd zu einem Aldol kondensiert, dem im Sinne der Regel von Lieben und Zeisel eine der beiden Konstitutionsformeln:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CHO}) \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ (I)
oder

$\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (II)

zukunft kommen kann. Durch Oxydation des Aldols zur Oxyssäure und Vergleichung derselben mit den synthetisch dargestellten Oxyssäuren der den Formeln I oder II entsprechenden Konstitution wurde nachgewiesen, daß die aus dem Aldol erhaltene Oxyssäure identisch ist mit der der Konstitutionsformel I zugehörigen Oxyssäure. — Der Verfasser hat ferner auch die beiden isomeren α -Dimethyl- β -oxy- und β -Oxy- γ -dimethylbuttersäuren dargestellt.

Leopold Schneider, k. k. Bergirat in Wien, überreicht eine Abhandlung: Ein Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit einiger Salze und Salzgemische in Wasser. K.

Referate.

Anorganische Chemie.

R. Schenck. Untersuchungen über den Phosphor. (Berichte 36, 979.)

Der bei der Umwandlung des gelben Phosphors durch Kochen seiner Lösung in Phosphortribromid

Ch. 1903.

(vergl. diese Zeitschr. 1902, 283) entstehende rote Phosphor besitzt im Gegensatz zu dem violett gefärbten Handelsprodukt eine hellere, leuchtend rote Farbe. Das Produkt läßt sich durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff von unverändertem gelben Phosphor befreien; dagegen gelingt es nicht

33

auf diesem Wege die gesamte Menge des Phosphorbromürs zu entfernen. Kocht man die erhaltene Substanz mit Wasser aus, so erhält man zwar schließlich einen bromfreien Körper, der aber jetzt ebenso hartnäckig das Umwandlungsprodukt des Bromürs, übrigens vollständig ungiftige phosphorige Säure, zurückhält. — Erhitzt man die hellrote Phosphormodifikation, so färbt sie sich schwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Aus Kupfersulfatlösung fällt die Substanz metallisches Kupfer, Indigolösung entfärbt sie vollständig; Atzalkalien lösen sie unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Hypophosphiten, wobei die Einwirkung heftiger ist als bei der Zersetzung von gelbem Phosphor. Wendet man an Stelle der Atzalkalien Ammoniak an, so tritt die Phosphorwasserstoffbildung stark zurück, dagegen färbt sich der hellrote Körper intensiv schwarz. Die Bildung des schwarzen Produkts erfolgt in intensiverer Weise bei Anwendung der Lösung einer bezüglich ihrer Basizität zwischen Ammoniak und Kalilauge stehenden Base, z. B. des Piperidins. Der schwarze Körper stellt eine salzartige Verbindung der betreffenden Base dar; die letztere (z. B. Piperidin) wird beim Behandeln desselben mit Kalkwasser abgeschieden. Säuren zerlegen die salzartige Substanz unter Abscheidung eines gelbroten Körpers, der sich bei erneuter Behandlung mit Piperidin wieder schwarz färbt (gleichzeitig tritt bei der Einwirkung von Säuren der Geruch nach Phosphorwasserstoff auf, die Menge des letzteren ist aber gering). Etwas stärkere Piperidinlösungen liefern neben dem schwarzen Körper noch eine rote Lösung, die ein charakteristisches in Grün und Blau liegendes Absorptionsspektrum zeigt. Äthert man aus dieser Lösung Piperidin aus, so scheidet sich ein dunkelvioletter Stoff ab, der beim Waschen mit Wasser gelbe Färbung annimmt. Ein ganz ähnliches Produkt erhält man, wenn die rote Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingegossen wird. Es resultiert dabei ein orangegelber Körper, welcher sich in Piperidin wieder mit roter Farbe löst. Das Produkt enthält Wasserstoff.

Die Fähigkeit des hellroten Phosphors, sich in Piperidinlösung mit roter Farbe zu lösen, erinnert an das Verhalten des gelben Phosphors gegen alkoholisches Kali. Tatsächlich gibt dann auch der hellrote Phosphor mit alkoholischem Kali eine rotgefärbte Lösung. Verf. schließt daraus im Gegensatz zu Michaelis, daß der Alkohol sich bei dieser Reaktion nicht an der Bildung des Produkts beteilige, sondern lediglich die hydrolytische Spaltung des gebildeten Salzes zurückdränge. Eine Bestätigung dieser Ansicht findet er darin, daß auch sehr konzentrierte Alkalilauge mit Phosphor gefärbte Lösungen bilden. Der hohe Phosphorgehalt des Produkts und der nie fehlende Wasserstoffgehalt veranlassen den Verfasser, das Produkt als einen schwach sauren Polyphosphorwasserstoff und die roten Lösungen als solche von Polyphosphiden aufzufassen. Den Sauerstoffgehalt des Körpers leitet er, wie erwähnt, von Verunreinigungen her und hält die Michaelissche Auffassung desselben als Phosphorsuboxyd für unrichtig. Das Auftreten saurer Eigenschaften in einem Produkt, in welchem sehr viel Phosphor

neben wenig Wasserstoff vorhanden ist, würde mit Rücksicht auf die sauren Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure nichts Auffälliges bieten. Experimentell wurde die Annahme, daß ein derartiger Körper schwach saure Eigenschaften besitzen könne, am festen Phosphorwasserstoff P_4H_2 geprüft. Letzterer, durch Zersetzen des Phosphorwasserstoffes P_2H_4 mit Salzsäure erhalten, bildet ein hellgelbes leichtes Pulver, welches in mancher Hinsicht dem oben beschriebenen Produkt sehr ähnlich ist. So bildet er beim Kochen mit Piperidinlösung neben Phosphin und unterphosphoriger Säure eine schwarzgefärbte Substanz, welche, wie das Umwandlungsprodukt des hellroten Phosphors, in konzentrierter Piperidinlösung mit tieferer Farbe löslich ist. Eine solche rote Lösung erhält man auch direkt, wenn man den festen Phosphorwasserstoff mit konzentrierter Piperidinlösung behandelt. Beim Zersetzen dieser Lösung mit Säuren erhält man nicht den festen Phosphorwasserstoff zurück, sondern ein wasserstoffärmeres Produkt, welches der Zusammensetzung nach dem aus hellrotem Phosphor erhaltenen nahe steht. Ein Anhalt für die Zusammensetzung des salzbildenden sauren Phosphorwasserstoffes wurde durch Darstellung und Analyse des Piperidinsalzes gewonnen. Letzteres entsteht beim Erwärmen von gelbem Phosphorwasserstoff mit wasserfreiem Piperidin. Dabei bildet sich ein glänzend schwarzes Produkt, welches mit absolutem Alkohol gereinigt wurde. Es lieferte bei der Analyse Zahlen, welche es als Piperidinsalz eines Phosphorwasserstoffes $P_{10}H_4$ erscheinen lassen. — Ein analog konstituiertes Ammoniumsalz ist jedenfalls das schwarze Produkt, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf hellroten Phosphor entsteht. Die in den roten Lösungen enthaltenen Salze besitzen nicht analoge Zusammensetzung, sondern enthalten mehr Phosphor und entstehen aus den einfachen Salzen durch Aufnahme von Phosphor in gleicher Weise wie die Polysulfide aus den Monosulfiden. Die Menge des aufgenommenen Phosphors ist von der Hydrolyse des Salzes abhängig und bei stärkeren Basen größer als bei schwächeren.

Die elektromotorische Kraft einer Phosphor-Wasserstoffkette wurde bei einem Versuch zu 0,168 Volt gefunden, wobei die Phosphorelektrode sich negativ ladet. Kl.

F. W. Küster und M. Grütters. Über den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd. (Berichte 36, 748.)

Kochende Sodalösung nimmt bei Zutritt von Luft Kohlendioxyd aus der Atmosphäre auf; kocht man aber unter Ausschuß von atmosphärischer Kohlensäure, so wird unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydroxyd Kohlendioxyd abgespalten. Verf. haben das in der Weise konstatiert, daß sie Sodalösung in Silberflaschen mit aufgeschraubtem Silberkühler andauernd kochten und das entwickelte Kohlendioxyd durch einen aus dem Öttelschen Voltameter entwickelten Knallgasstrom in titrierte Barytlösung leiteten, welche nach verschieden langer Reaktionsdauer mit Salzsäure und Phenolphthalein titriert wurde. Dabei ergab sich, daß eine Normal-Sodalösung nach 11-stündigem Kochen 10 Proz., nach 38 Stunden 16 Proz. der Säure

verloren hatte. Die Abgabe von Kohlendioxyd findet auch bei relativ großem Gehalt der Sodaauslösung an Atzalkali statt; so verlor eine Mischung von 30 ccm N.-Soda- und 20 ccm N.-Natriumhydroxydlösung beim 96-stündigen Kochen im Mittel 1,3 ccm N.-Kohlensäure (durch Titration mit N.-HC ermittelt), eine Mischung von 20 ccm N.-Soda- und 30 ccm N.-Natriumhydroxydlösung im Mittel 0,76 ccm N.-Kohlensäure. Die Geschwindigkeit der Abgabe von Kohlendioxyd sinkt mit der Menge des entstandenen Natriumhydroxyds; das Produkt aus beiden Faktoren ist annähernd konstant. Bei niederen Temperaturen ist die Entwicklungsgeschwindigkeit wesentlich geringer. Bei 25° und 50° war die Kohlendioxydabscheidung selbst innerhalb 17 Tagen minimal, bei 90° größer, jedoch erheblich geringer wie die der kochenden Lösung.

Anschließend machen Verf. auf eine Beobachtung von A. E. Leighton aufmerksam, der gefunden hat, daß sodahaltiges Kesselspeisewasser nach langem Einkochen im Dampfkessel freies Atzalkali enthält.

Kl.

J. Thomsen. Methode zur Darstellung des bisher hypothetischen Kohlenmonosulfids CS. (Z. anorgan. Chem. 34, 187.)

Das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlenmonosulfid konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Verf. hat zur Darstellung dieses Körpers die Reaktion zwischen Kupfer und CS₂ benutzt. Bei der direkten Einwirkung dieser Substanzen auf einander bei erhöhter Temperatur bildet sich bekanntlich Schwefelkupfer und Kohle; verdünnt man jedoch den Schwefelkohlenstoffdampf mit einem indifferenten Gase und leitet dieses Gemenge über glühendes Kupfer, so bleibt, wie Verf. auf volumetrischem Wege zeigen konnte, die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs bei der Bildung des Kohlenmonosulfids, eines gasförmigen Körpers, stehen. Die Reaktion wird in der Weise geleitet, daß ein Apparat, welcher aus zwei weiteren Glasgefäßen und einem zwischen diesen liegenden, frisch reduzierte Kupferspiralen enthaltenden Glasrohr besteht, über Quecksilber mit Stickstoff gefüllt wird, die Kupferspiralen durch Glühen im Stickstoffstrom von Luft befreit werden und der Stickstoff schließlich durch Einführen von Schwefelkohlenstoff unter Luftabschluß mit dem Dampf dieses Körpers gesättigt wird. Durch Änderung des Quecksilberniveaus in beiden Gefäßen wird dann der mit Schwefelkohlenstoffdampf beladene Stickstoff so lange über das zur schwachen Rotglut erhitzte Kupfer geleitet, bis das Volumen des Gasgemisches konstant geworden ist. Dabei wurde folgendes beobachtet:

Das zu dem beschriebenen Versuch verwendete Volumen Stickstoff betrug 87 ccm (es stieg nach der Sättigung mit Schwefelkohlenstoffdampf auf 140 ccm). Beim Überleiten über das Kupfer wurde der Schwefelkohlenstoffdampf zersetzt; die Zersetzung war beendet, als das erhaltene Volumen sich nicht mehr änderte; es betrug dann 463 ccm. Daraus folgt, daß das bei der Zersetzung verdünnten Schwefelkohlenstoffdampfs entstehende gasförmige Produkt 463 — 87 ccm, d. h. 376 ccm, einnahm, also auf 1 Volum Stickstoff 4,3 Volumina des neuen Gases.

Zur Analyse wurde eine abgemessene Menge des Gasgemisches in ein ebenfalls gemessene Menge Sauerstoff enthaltendes Gefäß geleitet, in welchem zwischen Platindrähten Funken übersprangen. Das Kohlenmonosulfidgas verbrennt sofort beim Eintreten in den Sauerstoffbehälter. Zur Ermittlung seiner Menge wird gleich nach Einführung der ganzen Gasmenge das entstandene Kohlen- und Schwefeldioxyd durch Kalilauge absorbiert und der Sauerstoffverbrauch bestimmt; dann wurde auch der Stickstoff im Funkenstrom oxydiert, durch Kalilauge absorbiert und der Sauerstoffverbrauch von neuem bestimmt. Es ergab sich, daß das Gas bei der direkten Verbrennung 2,17 Volumina Sauerstoff verbraucht hatte. Kohlenmonosulfid CS würde 2 Volumina verbrauchen; der geringe Mehrverbrauch erklärt sich daraus, daß schon beim Eintreten des Gases in den Sauerstoffbehälter eine geringe Menge Stickstoff oxydiert wird. Das erhellte auch daraus, daß bei der zweiten Ablesung für 1 Volum Stickstoff nur 1,55 Volumina verbrauchten Sauerstoffs gefunden wurden, während zur vollständigen Verbrennung 1,6 Volumina erforderlich sind. Kl.

Technische Chemie.

A. Ledebur. Betrachtungen über das Bertrand-Thiel-Verfahren. (Stahl und Eisen 23, 36.)

Das Bertrand-Thiel-Verfahren ist nun in Kladno fast 6 Jahre lang ununterbrochen in Anwendung gewesen und wesentlich vervollkommen worden. Es ist außerdem auf einigen fremden Werken zur Einführung gelangt, hat also seine Lebensfähigkeit unter bestimmten Verhältnissen bewiesen. In dem ersten Ofen wird dem Roheisen nur so viel Erz zugesetzt, als zur Ausscheidung eines Teils seiner Fremdkörper erforderlich ist. Das im Überschusse vorhandene Roheisen wirkt rasch und kräftig auf das Erz ein, dessen oxydierende Kraft demnach bald erschöpft ist, während ein Teil seines Eisengehaltes reduziert wird und sich mit dem vorhandenen Metalle vereinigt. Die entstandene Schlacke bleibt nunmehr wirkungslos. Das Eisen wird nun in den zweiten Ofen übergeführt, wo es alsbald der Einwirkung frischer, unverdünnter Erze ausgesetzt wird, und erhält so die Möglichkeit, die unwirksam gewordene Schlacke zu entfernen. Ein anderer Vorteil besteht noch darin, daß die Erhitzung des von weniger Schlacke bedeckten Eisenbades erleichtert und der Ofen weniger als von der reichlichen Schlackenmenge angegriffen wird.

Der Einsatz des ersten Ofens in Kladno besteht jetzt nur aus Roheisen, und zwar größtenteils flüssigem Roheisen unmittelbar vom Hochofen. Zuerst bringt man Erz und Kalk ein, hierauf das ungeschmolzene, zuletzt das flüssige Roheisen, welches genug überschüssige Wärme enthält, um auch das noch feste Roheisen rasch zum Schmelzen zu bringen. Als Erz benutzt man Magneterz von Gellivara mit 60 bis 64 Proz. Eisengehalt. Abfälle schiedbaren Eisens werden zum Zwecke der Aufarbeitung im zweiten Ofen zugesetzt. Die gesamte Zeitdauer der Verarbeitung beträgt mit Einrechnung der Zwischenarbeiten 6 Stunden, sodaß in Wirklichkeit 8 Einsätze täglich in beiden Öfen zusammen verarbeitet werden. Auf einen Ofen

entfallen daher im Mittel täglich 4 Einsätze, während man bei den früheren Versuchen, Roheisen mit Erzen zusammen in einem einzigen Ofen zu verschmelzen, kaum mehr als zwei Einsätze verarbeiten konnte. Etwa die Hälfte des Eisengehaltes der Erze wird reduziert. Auf 1000 kg Metall erfolgen im Vorfrischhofen ungefähr 450 kg Schlacke mit 17–20 Proz. Phosphorsäure, also der Thomasschlacke gleichwertig. Für das Verfahren ist auch ein Roheisen von weniger als 0,5 Proz. anwendbar. Bei Verbrennung des Siliciums und Mangans wird Wärme gewonnen, bei der Verbrennung von Phosphor und Kohlenstoff Wärme verbraucht. Nach den angestellten Berechnungen findet bei der üblichen Zusammensetzung des Roheisens ein Wärmeverbrauch statt, wenn Eisenerze die Verbrennung der Fremdkörper bewirken. Sowohl Kohlenstoff als Phosphor werden im zweiten Ofen annähernd vollständig ausgeschieden. Die Temperatur spielt für die Entphosphorung keine so wichtige Rolle, wie man früher annahm, aber die Schlacke des ersten Ofens wird reicher an Phosphorsäure und demnach wertvoller, wenn er in weniger hoher Temperatur betrieben wird.

Bezüglich der Zukunft des Bertrand-Thiel-Verfahrens kann gesagt werden, daß es das Martin-Verfahren auf den Werken, welchen eine genügende Menge Alteisen zur Verfügung steht, um mit geringem Roheisenzusatz arbeiten zu können, nicht verdrängen wird. Auch dem Thomasverfahren wird ein ernstlicher Wettbewerb in solchen Fällen nicht bereitet werden, wo ein Roheisen mit mindestens 2 Proz. Roheisen, 1,5 Proz. Mangan zur Verfügung steht und ein der größeren Erzeugungsfähigkeit einer Thomashütte entsprechender Absatz gesichert ist. Nach Ansicht des Verfassers wird man unter diesen Verhältnissen mit dem Thomasverfahren meistens billiger arbeiten, obgleich hierbei die örtlichen Verhältnisse — Preise der Brennstoffe, Erze u. a. — mitsprechen. Hat man aber Roheisen in größeren Mengen zu verarbeiten, welches für das Thomasverfahren zu arm an Phosphor und für das saure Bessemerverfahren zu reich an Phosphor ist, so wird das Bertrand-Thiel-Verfahren dafür vortrefflich geeignet sein; ebenso in denjenigen Fällen, wo die Zusammensetzung des Roheisens zwar den Anforderungen des Thomasverfahrens entspricht, die Erzeugung aber zu gering ist, als daß die höheren Anlagekosten einer Thomashütte und die Betriebskosten für das Gebläse genügenden Ausgleich finden könnten. Besonders vorteilhaft dürfte das Bertrand-Thiel-Verfahren im Vergleich zu dem auf einigen Werken eingeführten vereinigten Bessemer- und Martinverfahren sein, bei welchem nach der Entfernung des Siliciums, Mangans und eines Teils des Kohlenstoffs der Phosphor im Martinofen entfernt wird. Dz.

Th. Naske und A. Westermann. Zur Kenntnis des technischen Ferromangans. (Stahl und Eisen 23, 243.)

Der Ermittlung der Kohlenstoffformen im Ferromangan stellen sich große Schwierigkeiten in den Weg, welche auf die kombinierte Zusammensetzung des Carbidsmoleküls und die verschiedenen Reak-

tionsfähigkeiten des Eisen- und Mangancarbids gegen Lösungsmittel zurückzuführen sein dürften. Das Vorhandensein des Mangancarbids Mn_3C , ebenso des Eisencarbids Fe_3C ist festgestellt. Das zusammengesetzte Carbide ($FeMn$) $_3C$ wird in Eisenmanganen hypothetisch angenommen, ebenso vermutet man die Anwesenheit polymerer Eisenmangancarbide $(Fe_3C)_n$, $(Mn_3C)_n$ bez. $[(FeMn)_3C]_n$. Außerdem soll sich der Kohlenstoff in Manganlegierungen noch in elementarer Form gelöst vorfinden. Das von Moissan im elektrischen Ofen dargestellte Mangancarbid Mn_3C wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung $Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$ zerlegt. Das Eisencarbid Fe_3C zeigt auf kaltes Wasser gar keine, auf kochendes nur eine äußerst geringe Einwirkung. Hochprozentiges Ferromangan wird schon an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser leicht oxydiert und zerfällt unter gleichzeitiger Entwicklung eines mit farbloser Flamme brennenden, nach Kohlenwasserstoffen charakteristisch riechenden Gases.

Die Untersuchungen der Verf. erstreckten sich auf die Analyse der Ferromanganproben, auf die Analyse der durch Wasser von 100° C. aus den verwendeten Proben entbundenen Gase, die Bestimmung des Volumens der durch Wasser in Freiheit gesetzten Gase bezogen auf 1 g Substanz, die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im erschöpften Rückstande und auf die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die einzelnen Ferromanganproben und Analyse der sich hierbei entwickelnden Gase. Die Verf. ziehen aus ihren Untersuchungen auf Grund der Voraussetzung, daß Mangan mit dem Eisen ein isomorphes Gemenge gäbe, der Kohlenstoff daher in einem kombinierten Molekül an Mangan und Eisen zugleich gebunden ($FeMn$) $_3C$ sei, die folgenden Schlußfolgerungen: 1. Durch Einwirkung von Wasser auf manganreiche Eisenmanganlegierungen wird in der Kälte langsam, mit zunehmender Temperatur lebhafter ein Gasgemenge entbunden, welches aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Stickstoff besteht. Die Kohlenwasserstoffe und der Stickstoff sind als Zersetzungsprodukte von in der Legierung gelöstem Mangankohlenstoff (Carbide) und Manganstickstoffverbindungen (Nitride) anzusehen. 2. Das Verhältnis der einzelnen Gemengteile und das Volum des durch Wasser entbundenen Gases ist für Eisenmanganlegierungen von gleicher Zusammensetzung konstant. Mit zunehmendem Werte für den Quotient $\frac{Mn \text{ Proz.}}{Fe \text{ Proz.}}$ nimmt das auf die Gewichtseinheit-

legierung bezogene Gasvolum zu und ist letzteres vom absoluten Kohlenstoffgehalt unabhängig. 3. Mit wachsendem Verhältnis $\frac{Mn \text{ Proz.}}{Fe \text{ Proz.}}$ nimmt sowohl die auf die Gewichtseinheitlegierung als auch auf den Gesamtkohlenstoffgehalt bezogene Menge des aus den Kohlenwasserstoffen berechneten Kohlenstoffs (C_{Mn}) prozentual zu, die Menge des im oxydierten Rückstande vorhandenen Kohlenstoffs (C_{Fe}) in demselben Maße ab. Die Quotienten

$$\frac{Mn \text{ Proz.}}{Fe \text{ Proz.}} : \frac{C_{Mn} \text{ Proz.}}{C_{Fe} \text{ Proz.}}$$

stehen daher im direkten wachsenden Verhältnis.

Man muß folgerichtig annehmen, daß im Rahmen des zusammengesetzten Carbidelements (FeMn_3C) mit zunehmendem Mangangehalt in der Legierung die Menge des Mangans stetig erhöht wird. 4. Der Stickstoff im Ferromangan ist als an Mangan gebunden zu betrachten. Mit wachsendem Mangangehalt in der Legierung steigt die Menge des legierten Stickstoffs. 5. Das Stickstoffmangan wird durch Wasser leicht angegriffen, das Zersetzungsprodukt ist elementarer Stickstoff; Ammoniak und Ammonsalze bilden sich nicht. 6. Durch verdünnte Säuren wird aus Eisenmanganlegierungen ein Gasgemenge in Freiheit gesetzt, in welchem der Wasserstoff vorherrscht; dieser ergibt sich aus der Wechselwirkung der Säure mit dem Eisen. Die Zerlegung der Carbide und Nitride erfolgt in dieselben Komponenten wie bei der Einwirkung von Wasser. Auch in diesem Falle wird aus dem Nitrid der Stickstoff ausschließlich in elementarer Form abgeschieden. Dz.

Über die fermentative Fettsäurespaltung. (Seifensieder-Ztg. Augsburg 30, 18, 53, 177, 195, 217.)

Wie bekannt, ist von W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg ein Verfahren gefunden worden, die Fette auf kaltem Wege durch Fermente, die im Ricinussamen enthalten sind, so zu zersetzen, wie wir dies bisher ausschließlich im Autoklaven erzielten, also in Glycerin und Fettsäure. Das Verfahren hat natürlich lebhaftes Interesse gefunden und ist nach O. Rosauer wie folgt auszuführen. Das flüssige oder eben verflüssigte Fett wird mit dem feinen Pulver des entölten Ricinussamens aufs innigste gemischt, worauf man 20 bis 25 Proz. vom Gewichte des Fettes an angesäuertem Wasser zusetzt und eine vollkommene Emulsion herstellt. Darauf überläßt man das Ganze bei 18 bis höchstens 40°C . etwa 24 Stunden lang der Ruhe. Die Masse wird infolge der abgeschiedenen festen Fettsäuren dick breiartig. Man kocht nun einmal mit direktem Dampf kräftig durch und läßt hierauf absetzen. Die Unterlauge ist eine 40- bis 50-proz. Glycerinlösung, die oberste Schicht Fettsäure, die noch etwas Neutralfett enthält. Dazwischen verbleibt allerdings eine emulsive Schicht, die Glycerin, Fettsäure, Samenpulver und Wasser enthält. Das Glycerinwasser wird abgelassen, die Fettsäuren (85 Proz. von der theoretischen Ausbeute) schöpft man ab. Die Emulsion muß abgepreßt werden; allenfalls kann man sie auch auf Filtern abtropfen lassen. — Mancherlei Bedenken gegen das Verfahren hat B. Lach ausgesprochen, vor allem das, daß eine großindustrielle Brauchbarkeit der Methode noch nicht festgestellt sei, dann weiter, daß die Säure im Glycerinwasser stören müsse, und endlich, daß die Fettsäuren noch fetthaltig und also wohl nur für Seifenfabrikation geeignet sein würden. In ausführlicher Berechnung legt er fernerhin dar, daß die maschinellen Einrichtungen für die fermentative Fettsäurespaltung ebenso teuer sein dürften, als die für Autoklavenverseifung. Auch sollen die Betriebskosten sich fast doppelt so hoch stellen, wie bei letzterer. Bo.

Fettsäurespaltung im offenen Kessel nach E. Twitchell. (Augsb. Seifens.-Ztg. 30, 215.)

Das Twitchellsche Verfahren will die Fettsäurespaltung mit Hilfe einer „sulfofettaromatischen Substanz“ durch Kochen mit offenem Dampf bewirken. Für kleinere Anlagen genügen Kokosölfrüchte als Siedekessel. In dem ersten Fasse schmilzt man das Fett mit direktem Dampf, der aus einer Bleischlange austritt, und gibt dann behufs Reinigung Schwefelsäure zu, mit der man noch 1 bis 2 Stunden erhitzt. Dann läßt man eine Nacht absetzen, zieht hierauf die Sauerlauge ab und schöpft das geklärte Fett in das zweite Faß. Hier fügt man destilliertes Wasser ($\frac{1}{5}$ vom Fettgewicht) und das Verseifungsmittel ($\frac{1}{100}$) hinzu und kocht 24 Stunden lang mit Dampf, wobei das Faß dicht gedeckt bleiben muß, um die Einwirkung der Luft zu erschweren. Nun fügt man $\frac{1}{500}$ des Fettgewichts an CaO in Form von dünner Kalkmilch hinzu und trennt so die Emulsion. Die wässrige Schicht wird abgelassen; die Fettsäure soll dagegen noch mit $\frac{1}{100}$ vom Fettgewicht an Na_2CO_3 in Wasser gekocht werden, worauf man sie direkt in die siedende 20-grädige Natronlauge einlaufen läßt, um Seife zu erzielen. Das Glycerinwasser wird mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abfiltriert und dann eingedampft. Bo.

F. Goldschmidt. Das Krystallisationsgesetz der Seifen. (Seifenfabrikant 22, 1247.)

Nach Krafft und Wiglow (1895) liegt die Krystallisationstemperatur der Seifen stets unterhalb des Schmelzpunkts der darin enthaltenen Fettsäuren, und der Unterschied der beiden Temperaturen nimmt zu mit fallendem Molekulargewicht der Säuren ein und derselben homologen Reihe. Oberhalb der Krystallisationstemperatur sind Seifenlösungen hydrolytisch gespalten: sie enthalten äußerst fein verteilte Tröpfchen der Fettsäuren. In diesen lösen sich Seifenteilchen auf und erniedrigen mithin den Erstarrungspunkt der Fettsäure. Daraus erklärt sich, warum die Krystallisation erst bei einer niedrigeren Temperatur eintritt, als das Schmelzen der Fettsäuren. Es ist aber weiter zu beachten, daß gleich konzentrierte Lösungen verschiedener Seifen eine um so höhere molekulare Konzentration besitzen, je niedriger das Molekulargewicht der betr. Fettsäuren ist. In den Lösungen von höherer molekularer Konzentration wird die Hydrolyse schwächer sein; die geringe Menge freigemachter Fettsäure wird mit Seife gesättigt und der Erstarrungspunkt daher eine besonders starke Erniedrigung erfahren. Dazu kommt, daß die Fettsäuren niedrigen Molekulargewichts relativ stark sind, ihre Salze also weniger zur Hydrolyse neigen. Bo.

Seifengießmaschine, Patent Schnetzer. (Seifenfabrikant 23, 109.)

Der Apparat besteht aus 100 Formen von der Gestalt der gewünschten Seifenriegel, die dicht in einen Kühlapparat eingesetzt und beiderseitig offen sind. In die Formen sind dicht gehende Stempel eingesetzt, die durch einen gemeinsamen Antrieb bewegt werden. Die Stempel stehen zunächst am oberen Ende der Formen, über die nun ein mit flüssiger Seife gefüllter Kasten gefahren wird.

Derselbe hat 100 zunächst verschlossene Öffnungen, die genau mit den oberen Öffnungen der Formen sich decken und an diese dicht anschließen. Durch einen Hebel werden die Verschlüsse des Kastenbodens geöffnet; durch langsamen Niedergang der Stempel in den Formen werden diese voll Seife gesaugt. Sind die Stempel auf ihren tiefsten Stand angelangt und findet auch kein Nachsaugen in die Formen mehr statt, so schließt man die Öffnungen des Kastens und führt diesen weg. Die Seifenriegel werden durch Aufwärtsbewegung der Stempel aus den Formen herausgehoben. Der Riegel wiegt etwa $1\frac{1}{2}$ kg; eine Maschine mit 100 Formen liefert bei zehnstündiger Arbeit 9000 kg Riegel. Bo.

F. W. Richardson und A. Jaffé. Der Waschkraft-Grad der Seifen. (Augsb. Seifensdr.-Ztg. 80, 39, 60, 86, 107.)

Unter „Grad der Waschkraft“ (engl.: scouring power) verstehen die Verfasser die Anzahl von cem 1-proz. Seifenlösung, die mit einem Gemisch von 10 cem Chlorcalciumlösung ($1\text{ l} = 2,5362\text{ g Ca Cl}_2$) und 90 cem destilliertem Wasser beim Schütteln gerade einen auf 5 Minuten beständigen Schaum geben. Sie behaupten, der wahre Wert der Seife sei viel richtiger auf Grund dieser Bestimmung zu ermitteln, als nach der chemischen Zusammensetzung der Seife zu beurteilen. Der Verbrauch an Seife ist übrigens stets größer als die Berechnung ergeben würde. Als Maß sollen Seifen aus reiner Stearin- oder Ölsäure genommen und ihre Waschkraft soll gleich 100 gesetzt werden. Dann wären z. B. die betreffenden Zahlen für Seife

aus Talg 95,6, Olivenöl 93,2, Palmöl 85, Kokosöl 79, Sesamöl 67,5, Leinöl 35,5 u. s. w. Diese „prozentischen Waschkraft-Grade“ erhält man, indem man den Verbrauch an cem Stearinsäureseifenlösung (15,3 cem) mit 100 multipliziert und mit den cem dividiert, die bei anderen Seifenlösungen nötig waren. Es ist im übrigen kein Versuch gemacht, die Beziehungen dieser Zahlen zum Washwerte, zur Zusammensetzung der Seifen u. s. w. zu entwickeln. Bo.

P. Pollatschek. Über Schmelzmargarine. (Chem. Revue 10, 53.)

Wie man als Schmelz- oder Schmalzbutter ein ausgeschmolzenes Butterfett in den Handel bringt, das von Wasser und Casein frei und daher ziemlich haltbar ist, so wird auch häufig eine Schmelzmargarine hergestellt. Meist wird das Fett in der Kirne mit Milch verbuttert und dann sofort das Gemisch im Schmelzkessel ausgeschmolzen. Besser ist es, in der Kirne selbst zu schmelzen, damit die Luft nicht frei zutreten kann. Wohlschmecken-der noch wird die Schmelzmargarine, wenn man die Fette mit ziemlich gereifter Kefirmilch in der Hitze schnell und innig vermischt und dann so langsam kühlt, daß das Fett von der Milch sich vor dem Erstarren völlig trennen kann. Oft wird auch das Butteraroma nicht durch Milchzusatz, sondern durch Erhitzen der Margarine mit Eiweiß und Zucker oder durch Parfümieren mit verschiedenen Estern erzeugt. Richtige Wahl der Fette und richtige Temperatur sind Vorbedingungen für Erzeugung einer guten Schmelzmargarine, die eine griesliche Beschaffenheit haben soll. Bo.

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Entwickeln von blauen Azofarbstoffen aus Oxaminfarbstoffen. (No. 140 955. Vom 9. Januar 1902 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zum Entwickeln von blauen Azofarbstoffen auf der Faser aus Oxaminfarbstoffen, darin bestehend, daß man Oxaminfarbstoffe wie Oxaminblau, -violett oder -schwarz auf der Faser diazotiert und mit 1:5-, 1:8-Naphtylendiamin oder der Acetonverbindung des letzteren (Patent 122 475) entwickelt.

Bedrucken von pflanzlicher Faser mit gemäß den Patenten 133 686, 136 015, 139 633 und 139 634 hergestellten Farbstoffen aus β -Amidoanthrachinon. (No. 140 573; Zusatz zum Patente 132 402¹⁾ vom 20. August 1901. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 132 402 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Farbstoffe aus β -Amidoanthrachinon hier die aus dem gleichen Material nach dem Verfahren der Patente 133 686,

136 015 und 139 634 darstellbaren Farbstoffe sowie diejenigen des Patentes 139 633 anwendet, sei es für sich, sei es im Gemisch mit den Farbstoffen der Patente 129 845 und 129 848.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Reinigung von Sole. (No. 140 605; Zusatz zum Zusatzpatente 140 604 vom 23. März 1899¹⁾. Saline Schweizerhalle von Glenck, Kornmann & Cie. in Schweizerhalle b. Basel.)

In der Patentschrift 140 604 (Zusatzpatent zu Patent 118 451) ist angegeben worden, daß durch Zusatz von Sulfaten, welche leichter löslich sind als Gips, das Calciumsulfat proportional dem Zusatz an jenem leichtlöslichen Sulfat aus der Sole als solches ausgeschieden wird. Die geringe noch in Lösung verbleibende Menge Calciumsulfat wird durch irgend ein kalkfällendes Mittel aus der Sole entfernt. Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Entfernung dieses Gipsrestes in vorteilhafterer Weise als seither. Bekanntlich sind sämtliche Versuche zur Bildung von Ätznatron aus Natriumsulfat und Ätzkalk ohne technischen Erfolg geblieben, indem unter normalem Druck die Umsetzung

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 685.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 352.