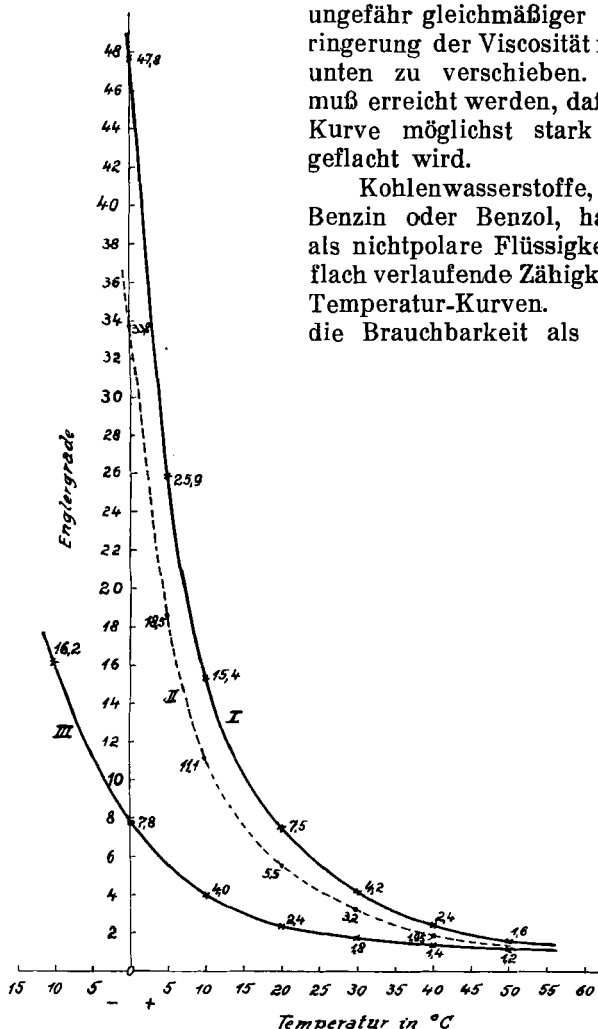


Ebenso genügt es nicht, durch Zusatz einer Verdünnungsflüssigkeit die Zähigkeits-Temperatur-Kurve infolge ungefähr gleichmäßiger Verringerung der Viscosität nach unten zu verschieben. Es muß erreicht werden, daß die Kurve möglichst stark abgeflacht wird.

Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Benzol, haben als nichtpolare Flüssigkeiten flach verlaufende Zähigkeits-Temperatur-Kurven. Für die Brauchbarkeit als Ver-



I: Kresol mit 25% Harzgehalt.
Harzhaltiges Kresol, mit Tetralin verdünnt (70 : 30):
II: Theoretische Kurve nach der Mischungsregel.
III: Experimentell bestimmte Viscosität.

dünnungsmittel ist dies jedoch nicht von allein entscheidender Bedeutung. Wichtig ist vielmehr die Fähigkeit, vorhandene Molekülaggregate zu dissoziieren. Daß Tetralin in dieser Beziehung z. B. dem Benzol überlegen ist, geht aus früheren Untersuchungen hervor⁴⁾. Bemerkenswert für diesen Zweck ist auch die Tatsache, daß Tetralin infolge seiner bei 197° und 212° liegenden Siedegrenzen sich verhältnismäßig schwer verflüchtigt.

Diese besonderen Eigenschaften des Tetralins wurden nun im Hinblick auf seine Verwendung zur Abflachung besonders steil verlaufender Zähigkeits-Temperatur-Kurven untersucht.

Es wurde dazu verharztes Kresol verwendet. Technisches Kresol, ein Gemisch der drei Isomeren, die als polare Körper stark assoziiert sind, hat eine verhältnismäßig steil verlaufende Zähigkeits-Temperatur-Kurve. Wird nun Kresol dauernd mit Luft in Berührung gebracht und nachher erhitzt, so tritt erst Oxydation und dann unter Wasserabspaltung Kondensation ein, die zur Bildung eines benzinunlöslichen, zwischen 50° und 90° schmelzenden Harzes führt⁵⁾. Dieses Harz bleibt im Kresol gelöst und erhöht seine Viscosität beträchtlich⁶⁾. Die Zähigkeit dieses verharzten Kresols steigt mit sinkender Temperatur stark an, so daß sich eine steil verlaufende Viscositäts-Temperatur-Kurve ergibt (Abb., Kurve I). Der Zusatz von 30 Vol.-% Tetralin zu dieser Flüssigkeit verändert jedoch ihre Zähigkeit derart, daß die Kurve beträchtlich tiefer liegt und wesentlich flacher verläuft (Kurve III). Der Vergleich mit den als Kurve II gezeichneten nach der Mischungsregel errechneten Werten macht dies deutlich.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß Tetralin als schwerflüchtiges Verdünnungsmittel zum Erreichen flacher Zähigkeits-Temperatur-Kurven bei solchen Flüssigkeiten, die in ihrer Viscosität besonders temperaturabhängig sind, gut geeignet ist. [A. 109.]

⁴⁾ Z. physik. Chem. 152, 41 [1931].

⁵⁾ Vgl. W. Treibs, Brennstoff-Chem. 14, 81 [1933]; s. a. L. Piatti, Nitrocellulose 3, 182 [1932].

⁶⁾ L. Piatti, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, Berlin 1932, S. 166.

Cyanid und Ferrocyanid aus Kalkstickstoff.

Von Prof. Dr. Lothar Wöhler, Dr.-Ing. Edwin Krall und O. Dornhöfer¹⁾.
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 7. September 1934.)

Kalkstickstoff enthält nur Spuren Cyanid, zumeist besteht er aus Cyanamid, wie das zuerst von Fritz Rothe erkannt wurde.

Die Analysenzahlen unseres Produkts sind folgende: 18,2% N₂; 26,3 CaO; 10,5 übersch. C; 8,7 H₂O; 1,8 SiO₂; 0,2 Al₂O₃ · Fe₂O₃. Der N₂ verteilt sich wie folgt:

als Calciumcyanamid . . .	15,1% N	entsprechend	82,9%
als Calciumdicyanamid . . .	0,7% N	„	3,9%
als Harnstoff	1,5% N	„	8,3%
in Wasser unlösl. Form. . .	0,7% N	„	3,9%
Sa.: 18,0% N			99,0%

Der leicht verseifbare Harnstoff geht beim Erhitzen des Kalkstickstoffs auf 650 bis 700° in flüchtiges NH₃ über. Das Produkt wird nach der Fabrikation bekanntlich zur Zersetzung von Carbidresten mit Wasser abgespritzt. Das gebildete Ca(OH)₂ entwickelt dann den Stickstoff von etwa 7% Harnstoff beim Glühen als NH₃, von 1,3% wohl elementar. Das gefundene Wasser ist also

nicht als solches im Kalkstickstoff, sondern verschieden gebunden. Seine Menge ist auch sehr wechselnd, weil von der Lagerung abhängig, und damit auch die beim Glühen entwickelte Menge NH₃ und N₂. Der unlösliche Anteil enthält den Stickstoff vermutlich als Siliciumnitrid gebunden.

Während Na₂CN₂ mit Kohle schon bei 800° quantitativ in Cyanid übergeht (Castner-Verfahren), bleibt CaCN₂ mit Kohle bis 1100° unveränderlich, bei noch höherer Temperatur aber wird es zersetzt. Bleibt also die gleichzeitige Umsetzung zum Na-salz, d. h. das Glühen mit Alkalichloriden, -carbonaten oder -sulfiden. Beschleunigende Anwendung katalytischer Zusätze, wie Fe — auch Fe₂O₃ — und anderer Metalle, begünstigt die Ausbeute durch Verminderung der gleichzeitigen Zersetzung als Folge längerer Reaktionszeit, insbesondere wirken hierbei Zusätze von Al, Zn und besonders Mg²⁾ günstig. Ihre Wirkung ist anscheinend bedingt durch Zwischenbildung von Carbiden, weil auch, wie wir fanden, Aluminium- und Calciumcarbid ähnliche Erhöhung der Cyanidausbeute bewirken.

¹⁾ Einzelheiten in der Versuchsanordnung und Analyse sowie Theoretisches, Geschichtliches und Literatur siehe in der Diss. Edwin Krall, Darmstadt 1930.

²⁾ Chuji Fujioka, J. Chem. Ind. Tokyo 24, 119/31 [1921].

In Ferrocyanalkalium geht der Kalkstickstoff hierbei größtenteils über durch die Gegenwart von fein verteiltem Eisen³⁾ oder auch von Fe_2O_3 , das zu solchem reduziert wird.

Die Ausbeute wurde aus der entwickelten Blausäure mit AgNO_3 nach *Liebig* titrimetrisch bestimmt, mit Blei die kleine Sulfidmenge zuvor ausgefällt. Bezogen wurde sie auf die quantitative Umwandlung des vorhandenen Stickstoffs in HCN . Angewandt wurden je 10 g Kalkstickstoff, die mit Kohle und den anderen Zuschlägen, alles gut getrocknet, gepulvert und gepreßt, im Eisentiegel im elektrischen Tiegelofen unter Luftabschluß geglüht wurden.

Experimenteller Teil.

Kochsalzschmelzen.

Als bestes Verhältnis ergab sich 2 g Holzkohle, 18 g Kochsalz, Temp. $800-850^\circ$, $t = 20-25'$. Ausbeute maximal 31,6% der berechneten. Eine zweite Probe Kalkstickstoff entsprechend der Analyse: 20,4% N_2 ; 21,7 CaO ; 5,5 H_2O ; 12,1 übersch. C und 1,3 SiO_2 , ergab 35% Ausbeute. Die Ausbeutekurven zeigen sowohl beim angegebenen Kohle- wie NaCl -Gehalt, bei der Temperatur wie der Zeit das Maximum. Der größere Teil des Stickstoffs aber wird elementar entwickelt.

Die erstere, wasserreichere Probe enthielt nach mehrstündigem Glühen bei schwacher Rotglut nur noch 9,8% N_2 . 10 g von dieser ergaben nach dem Glühen die wesentlich höhere Ausbeute von 74 bis 76,3% der berechneten. Der Kalkstickstoff sollte also frisch und wasserfrei sein.

Schmelzen mit calc. Soda.

Die Maximalausbeute von 50% erhielten wir aus der Probe 1 mit 2 g Holzkohle und 12 g Soda in 20 min bei 950° . Die Probe 2 brachte 57% Ausbeute. Auch dieses Maximum erniedrigt sich durch andere Mengen Soda und andere Temperatur. Längere Zeitdauer ist ohne wesentlichen Einfluß. Unter 700° aber ist kaum Cyanidbildung zu beobachten, oberhalb 1000° beginnt CNNa zu verdampfen. Die zuvor ausgeglühte Probe 1 brachte hier dieselbe höhere Ausbeute wie mit NaCl : 77 bis 78%.

Es ist daher vermutlich die Bildung von HCl in der NaCl -Schmelze und CO in der Sodaschmelze, welche mit dem wasserhaltigen Produkt schlechtere Ausbeute erzeugt, während im wasserfreien Produkt beide Schmelzen gleiche und viel bessere Ausbeute ergeben. Die Umsetzung des CaCN_2 ist bis auf etwa 3% vollkommen.

Die Anwendung von Pottasche statt Soda und von KCl statt NaCl erniedrigt die Reaktionstemperatur nur

³⁾ D. R. P. 330 194 (1921), Kl. 12 k, Gr. 10, Strontium- u. Pottaschefabr. Roßlau.

um wenig, verändert aber kaum die Ausbeute. Durch Zusammenschmelzen bei gleicher Temperatur ergibt ein hochwertiges Na_2S — 6 g — ohne Kohle ähnliche Ausbeuten.

Zusatz von Metallen nach *Fujioka*.

Wurden mit 10 g der Probe 2 und 2 g Holzkohle 6 g calc. Soda und 12 g NaCl , 5 g Zink- oder Al-Feile auf 900 bis 1000° $15-20'$ erhitzt und dann abgeschreckt, so stieg die Ausbeute um etwa 7 auf 66% bzw. sogar auf 85% bei dem ausgeglühten wasserfreien Produkt. 3 g Mg-Feile aber erhöhten sie gar auf 85 bzw. 95% der berechneten.

Carbidgeruch und Gasbildung bei Einwirkung von Wasser läßt als Weg der Katalyse Carbid-Zwischenbildung annehmen, dessen Kohlenstoff das Cyanamid schneller carburiert als Holzkohle. In der Tat ergab ein Zusatz von 22 g Al_4C_3 (63%ig) statt Al-Metall, mit oder ohne Holzkohle, zum sonst gleichen Gemisch auch wie dort 67% Ausbeute, aber auch Zusatz von 14 g CaC_2 mit oder ohne Holzkohle bewirkten 65,5% Maximalausbeute.

Bildung von gelbem Blutlaugensalz.

Der hier angewandte Kalkstickstoff entspricht folgenden Zahlen: 18,1% N_2 ; 28,1 CaO ; 3,1 H_2O ; 12,9 übersch. C; 0,8 Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; 1,9 SiO_2 . 10 g davon wurden bei 900° mit 8 g K_2CO_3 , 3 T. Eisenfeile und 1 g Holzkohle 1 h geschmolzen. Ausbeute 75% der berechneten. Mehr Eisen oder Kohle ergab keine Besserung. Dagegen erhält man mit größeren Mengen von fein verteiltem Fe_2O_3 fast quantitative Ausbeuten, wohl infolge sekundärer Wirkung der feinen Verteilung des primär reduzierten Oxyds. Andere Zeit und Temperatur bewirken nur geringere Ausbeute. Auch hier sind wasserfreie Ausgangsstoffe, die gut zu pulvern und zu mischen sind, und Luftausschluß beim Schmelzen Voraussetzung für gutes Ergebnis.

Da mit steigender Temperatur und Reaktionszeit mehr KCN als $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ entsteht, wird man annehmen, daß dies der Zwischenreaktion von metallischem Kalium auf das primäre Blutlaugensalz zuzuschreiben ist.

Zusammenfassung:

1. Die technische Überführung von Kalkstickstoff in Alkaliyanid kann mit Nutzen nur geschehen mit trockenem, frischem Produkt — also vor dem Anfeuchten —, und zwar durch Schmelzen mit Soda — nicht mit Kochsalz — und Kohle, oder statt ihrer besser mit Calciumcarbid oder Aluminiumcarbid, fein gepulvert und gut gemischt.

2. Schmelzen mit Pottasche und Eisenfeile, oder besser pulverisiertem, oberflächenreichem Eisenoxyd, ergibt fast quantitative Ausbeute an gelbem Blutlaugensalz.

[A. 108.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über eine refraktometrische Makro- und Mikro-Schnellmethode zur Fettbestimmung in Ölsamen.

Von Priv.-Doz. Dr. WOLFGANG LEITHE.

(Eingeg. 4. August 1934.)

Mitteilung aus dem II. Chem. Laboratorium der Universität in Wien.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ ist eine neue refraktometrische Schnellmethode zur Fettbestimmung in Kakao und Schokolade beschrieben. Hiernach wird die Probe mit einer gemessenen Menge Benzin vom Sdp. 90 bis 100° 2 min lang geschüttelt, zentrifugiert und aus der Zunahme der Lichtbrechung der Fettlösung im *Zeiss*schen Eintauchrefraktometer, Prisma III, der Fettgehalt berechnet. Die Methode läßt sich mit einer gleichzeitigen polarimetrischen oder refraktometrischen Zuckerbestimmung kombinieren.

¹⁾ W. Leithe, Z. Unters. Lebensmittel 68, 33 [1934].

Die hierbei erzielten günstigen Ergebnisse regten zur weiteren Anwendung des neuen Verfahrens auf andere pflanzliche Materialien an.

Während die Fettbestimmung in mehlartigen Produkten, z. B. in Sojamehl, nach dem genannten Prinzip keine Schwierigkeiten erwarten ließ, schien es fraglich, ob sich auch grobkörnige Materialien, etwa Ölsamen, im Rahmen einer Analyse auf einfache Weise so weit vermahlen lassen, daß durch kurzes Schütteln mit Benzin in der Kälte eine quantitative Extraktion der Fettstoffe