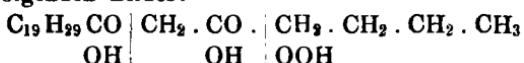


Die Oxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch verläuft je nach der hierbei innegehaltenen Temperatur, je nach der Menge des Oxydationskörpers und der Zeitdauer der Einwirkung verschieden. Mangel an Substanz hinderte mich, diese Verhältnisse weiter aufzuklären.

Wahrscheinlich vollzieht sich aber die Oxydation des Ketons im Sinne des folgenden Bildes:



Da beim Behandeln mit alkalischer Bromlauge eine Bromoformabspaltung nicht stattfindet, wird sich der Acetylrest am Ende der Ketonkette nicht befinden. Metallisches Natrium wirkt allerdings auf die völlig wasser- und alkoholfreie Lösung des Ketons in Aether nicht ein, woraus gefolgert werden könnte, dass die beiden CO-Gruppen sich in entfernter Stellung von einander befinden, als in dem obigen Bilde angenommen ist.

Bei der Oxydation des Onocols mit Chromsäuregemisch wurden also ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie sie kürzlich von Mauthner und Suida¹⁾ bei der Oxydation eines anderen hochmolekularen Alkohols, des Cholesterins, festgestellt wurden. Seinen Farbreaktionen und auch seiner pflanzenphysiologischen Bedeutung nach gehört übrigens das Onocol, ganz abgesehen davon, dass seine empirische Zusammensetzung sich von der des Cholesterins nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet:

Onocol, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$; Cholesterin, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$ (bezw. nach Reinitzer, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$), zu den Cholesterinen bzw. Phytosterinen. Ein Näheres hierüber s. Arch. d. Pharmacie.

559. F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene: Ueber das Carbid des geglühten Stahls.

[Mittheilung aus der Physikalisch - technischen Reichsanstalt.]
(Eingegangen am 30. December; vorgetragen von Hrn. F. Mylius in der Sitzung vom 27. Juli.)

Unter den Metalcarbiden, welche in der letzten Zeit das allgemeine Interesse erregt haben, sind die Carbide des Eisens verhältnismässig selten genannt worden, obwohl über ihre hohe Bedeutung kein Zweifel möglich ist; beruht doch auf ihrer Existenz die Umwandlung von Eisen in Stahl und somit eine ausgedehnte Werkthätigkeit.

Man weiss, dass geschmolzenes Eisen je nach den Temperaturverhältnissen 4—5 pCt. Kohlenstoff auflöst, welcher bei dem Erkalten

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1896, 17. Bd., 1. u. 2. Heft.

der Masse zum Theil als Graphit ausgeschieden werden kann. Ebenso sicher steht es aber fest, dass im erstarrten Stahl ein anderer Theil des Kohlenstoffs mit dem Eisen vereinigt bleibt. Die Art dieser Vereinigung ist noch nicht vollkommen ermittelt worden. Früher nahm man bekanntlich an, dass in vielen Eisensorten die Verbindung Fe_4C eine Rolle spiele, welche 5 pCt. Kohlenstoff enthalten müsste. In neuerer Zeit haben zahlreiche Chemiker, wie Müller, Abel, Ledebur, Howe, Arnold und Read, Behrens und van Linge, Substanzen aus dem Stahl isolirt, deren Zusammensetzung auf die schon von Karsten vermutete Verbindung Fe_3C zu deuten ist; dieselbe beansprucht 6.66 pCt. Kohlenstoff, also erheblich mehr als das Eisen bei der Schmelztemperatur aufzunehmen vermag.

Hervorragende Fachmänner haben bis in die neueste Zeit an der Existenz dieser Verbindung gezweifelt, und dies ist um so verständlicher, als manche der Darsteller in ihren Substanzen einen um ein ganzes Prozent schwankenden Kohlenstoffgehalt fanden.

Es schien die Möglichkeit vorzuliegen, dass im Stahl »Verbindungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen« vorhanden seien, oder dass die fragliche Substanz während der Isolirung auf nassem Wege Veränderungen erfahre, welche nicht genügend berücksichtigt worden sind.

Unsere Arbeit ist aus der Absicht entstanden, Vorstellungen über die Processe zu gewinnen, welche bei der Härtung des Stahls vor sich geben. Dazu mussten vor allen Dingen die Bestandtheile des ungehärteten, geglühten Stahls sicher bekannt sein, und mit diesen beschäftigt sich die gegenwärtige Mittheilung, welche ausführlicher bereits in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. XIII, 38—58 abgedruckt worden ist.

Unsere Erfahrungen erstrecken sich sowohl auf gegossenen als auf geschmiedeten Stahl mit Kohlenstoffgehalten von 0.1 bis 3 pCt. Als Material für den gegossenen Stahl diente elektrolytisches Eisen, welches von Verunreinigungen merklich frei war, sowie aschenfreie aus Acetylen gewonnene Koble; die Schmelzversuche geschahen im kleinsten Maassstabe mit Hülfe eines Sauerstoffgebläses und kleiner Retorten aus der feuerfesten Porzellanmasse, welche gegenwärtig zu ähnlichen Zwecken in der königlichen Porzellanmanufactur verarbeitet wird.

Die Stahlmassen wurden etwa 4 Stunden lang auf dunkler Rothglühhitze gehalten, in 2 mm dicke Scheibchen zerschnitten und einem Auslaugeprocess unterworfen.

Geglühten Stahl kann man als ein grobes Gemenge von kry stallisirtem Eisen (Ferrit) und Eisencarbid (Cementit) betrachten. Da nach früheren Beobachtungen die Carbidtheile des starren Stahls weniger leicht aufgelöst werden als die benachbarten Eisenkrystalle, so gewinnt man bei der Extraction das Carbid als Rückstand.

Die Auslaugung des Eisens kann auf elektrolytischem Wege geschehen, indem man den Stahl zur Anode macht, als Elektrolyten Zinksulfatlösung benutzt und mit sehr geringer Stromdichte arbeitet. Dieser Weg, welcher in ähnlicher Weise bereits von Arnold und Read benutzt wurde, ist jedoch nicht zu empfehlen, da es grosser Vorsicht bedarf, zu verhüten, dass das Carbid selbst der elektrolytischen Zersetzung anheimfällt. Durch Anwendung grösserer Stromdichte (höhere Spannungen wirken in dem Sinne wie bei der Weilischen Kohlenstoffbestimmung) kann das Präparat ebenso wie durch die Oxydation an der Luft mit kohlinger Substanz verunreinigt werden.

Zur Extraction auf chemischem Wege kann man Chromschwefelsäure benutzen, wie es Abel gethan hat. Die Anwendung dieses Oxydationsmittels ist aber ebenfalls nicht zweckmässig, da auch hier eine Verunreinigung des Rückstandes mit kohlinger Substanz nicht von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Am besten bewährt sich die von Müller u. A. eingeführte Behandlung des Stahls mit verdünnten Säuren.

Unsere Versuche mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure von verschiedenen Concentrationen haben Folgendes ergeben:

1. Geglühter Schmelzstahl und geglühter Schmiedestahl enthalten neben metallischem Eisen das gleiche Eisencarbid; dasselbe bildet weissglänzende, bisweilen millimeterlange Nadeln und Blättchen; eine amorphe Modification, wie sie Arnold und Read gefunden haben, konnte nicht beobachtet werden.

2. Der ganze Kohlenstoffgehalt des Stahls kann in der Form eines bestimmten Carbids vorhanden sein.

3. Die Eisencarbidrückstände sind in verdünnten Säuren langsam löslich.

4. Die Ausbeute an »Eisencarbid« richtet sich nach der Art und der Concentration der bei der Extraction verwendeten Säure; am grössten ist die Ausbeute bei Essigsäure, am geringsten bei Salzsäure. Mit Stahl von 1.3 pCt. Kohlenstoff wurden z. B. folgende Werthe erhalten:

Säure	Ausbeute des Stahls an Carbid pCt.	Kohlenstoffgehalt des Carbids pCt.
4fach Normal-Salzsäure	5	6.42
2fach »	8	6.50
1/2fach »	15	6.49
4fach Normal-Schwefelsäure	12	6.71
1/2fach »	17	6.64
Normal-Essigsäure	19—20	6.30

5. Das Carbid des geglühten Stahls ist eine definirte chemische Verbindung von der Zusammensetzung Fe_3C , welche in der Stahlsubstanz als solche vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erfährt.

6. Die chemische Individualität des Carbids wird bewiesen durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung derselben nicht ändert.

7. Das Carbid Fe_3C ist in warmer Salzsäure vollständig unter Gasentwickelung löslich; kohlige Rückstände röhren von Verunreinigungen her.

8. Die mit Salzsäure entwickelten Gase bestehen grössttentheils aus Wasserstoff; eine Analyse ergab z. B.

Wasserstoff	92.3 pCt.
Kohlenwasserstoffe	6.3 >
Stickstoff	1.4 >

Der dampfförmige Kohlenwasserstoff bestand aus Gliedern der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und hatte die ungefähre Dichte des Pentans.

9. Der im Eisencarbid enthaltene Kohlenstoff geht bei der Umsetzung mit Säure grössttentheils in flüssige Kohlenwasserstoffe über, welche noch der Untersuchung bedürfen; die Entstehung fester Stoffe hat eine nebенächliche Bedeutung und geschieht vielleicht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

10. Von Wasser wird Eisencarbid bei Zimmertemperatur kaum merklich angegriffen; bei 140° entstehen brennbare Gase; der Angriff wird mit zunehmender Temperatur immer stärker, indem das Eisen in schwarze Oxyde und der Kohlenstoff in flüchtige Producte übergeht. Bei Rothglühhitze bestehen die gebildeten Gase aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, enthalten aber kein Grubengas.

11. Trocknes Eisencarbid wird durch die Luft nicht merklich verändert; unter besonderen noch festzustellenden Umständen ist das Carbid aber pyrophorisch und verglüht zu rothem Eisenoxyd.

12. Feuchtes Eisencarbid wird durch freien Sauerstoff und andere Oxydationsmittel leicht oxydiert unter Bildung von Eisenoxydhydrat und braunen amorphen Substanzen, welche von Kohle wesentlich verschieden sind und wegen ihres Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehaltes der organischen Chemie angehören. Sie entsprechen den schon früher von Bourgeois und Schützenberger, von Zabudzky, von Donath u. A. aus dem Eisen mit Kupferlösung oder Silberchlorid isolirten, unter der Bezeichnung Kohlehydrat beschriebenen Stoffen. Alle diese Substanzen, deren Einheitlichkeit noch fraglich ist, sind vermutlich verwandt mit den Kohleniederschlägen, welche man nach Coehn's Beobachtungen auf elektrolytischem Wege an Platinukathoden zur Abscheidung bringen kann.

13. Das Eisencarbid ist nicht unzersetzt schmelzbar und zerfällt bei starker Glübbitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen; das letztere enthielt bei einem Versuche 4.6 pCt. Kohlenstoff. Die hier auftretende Reaction bedarf noch eingehender Beobachtung.

Unsere nicht ohne Mühe durchgeföhrte Untersuchung erhebt angesichts der wichtigen von früheren Forschern über den gleichen Gegenstand mitgetheilten Arbeiten nicht den Anspruch, zahlreiche neue Thatsachen ermittelt zu haben; sie beseitigt aber, wie wir glauben, bestehende Zweifel und bestätigt insbesondere die Existenz einer festen atomistischen Verbindung von der Zusammensetzung Fe_3C , welche sich dem Mangancarbid Mn_3C an die Seite stellt. Von letzterem unterscheidet sich das Eisencarbid durch seine grössere Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln.

Jede Hypothese über die Constitution des Eisencarbids erscheint verfrüht. Da die Valenzen der Eisenatome sich zum Theil gegenseitig sättigen können, so kann von einem Widerspuch der erwähnten Formel gegen die herrschenden Anschauungen über die Valenz des Kohlenstoffatoms keine Rede sein. Obwohl der Molekel des Eisencarbids wahrscheinlich ein Multiplum der Formel Fe_3C entspricht, so wird die letztere in der chemischen Zeichensprache mit demselben Rechte zu gebrauchen sein, wie die Formel jeder anderen festen Substanz, deren Molekulargrösse unbekannt ist.

Hinsichtlich der Frage, ob die glänzenden Blättchen des Eisencarbids im Stahl wirklich Krystallgebilde sind, ist es von grosser Bedeutung, dass von Weinschenk bereits im Jahre 1889 im Meteor-eisen von Magura ein in centimeterlangen Krystallen auftretendes Mineral aufgefunden worden ist, welches von ihm Cohenit genannt wurde, und welches nach ausführlichen, bis in die letzten Monate fortgesetzten Untersuchungen von Cohen¹⁾ in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften mit dem Eisencarbid Fe_3C völlig übereinstimmt.

Wir legen ferner besonderen Werth darauf, festzustellen, dass diejenigen Forscher, welche den Stahl mikroskopisch untersucht haben, insbesondere Osmond, immer mehr auf die allgemeine Verbreitung des Carbids im Eisen und Stahl aufmerksam geworden sind und ihre früheren Zweifel an der Einheitlichkeit desselben zurückgedrängt haben^{2).}

Man darf annehmen, dass das Eisencarbid, welches jenseits seiner Schmelztemperatur nicht mehr beständig ist, durch Reaction mit den

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Vergl. die soeben erschienene Monographie über Kohlenstoff-formen im Eisen von Hans Freiherr von Jüptner (Ahrens Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge), in welcher die neuere Literatur über die Eisencarbide in mustergültiger Weise besprochen wird.

benachbarten Eisentheilchen Veranlassung zur Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen des Eisens giebt, welche in gehärtetem Stahl eine Rolle spielen; die Natur dieser Substanzen ist noch unbekannt; ihre Aufklärung erfordert weitere Untersuchungen.

Charlottenburg, im December 1896.

580. Felix B. Ahrens: Ueber Steinkohlentheerbasen.

(ll. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. December.)

Von der Firma E. Merck-Darmstadt waren mir in liebenswürdiger Weise mehrere Kilo Theerbasen zur Verfügung gestellt worden, aus denen die zur Denaturirung von Spiritus zu verwendenden Be standtheile entfernt waren. Durch vielfaches Fractioniren und durch Salze gelang es bisher neben dem bereits in Steinkohlentheer anderer Provenienz von mir aufgefundenen Parvolin¹⁾) ein neues Lutidin und ein neues Collidin zu isoliren. Das

Lutidin

wurde aus der Fraction 164—165° dadurch isolirt, dass dieselbe in saurer Lösung mit 3 Mol. Quecksilberchlorid versetzt wurde. Es fielen in ziemlich concentrirter Lösung ein krystallisiertes und ein öliges Salz, welches letztere aus den Mutterlaugen noch in beträchtlicheren Mengen gewonnen werden konnte. Durch kalten Alkohol liess sich das ölige Salz von dem festen trennen, worauf letzteres bis zur Con stanz des Schmelzpunktes oftmals umkrystallisiert wurde. Durch Zersetzen des Quecksilberchloriddoppelsalzes mit Aetzlauge und Destillation mit Wasserdampf wurde die Base als ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von nicht unangenehmem Geruch gewonnen, das in Wasser schwer löslich war und aus dieser Lösung beim Erwärmen abgeschieden wurde. Der corrigirte Siedepunkt der durch Kali abgeschiedenen und über festem Kali getrockneten Base lag bei 163.5—164.5°.

Die Analyse der Base ergab:

Analyse: Ber. für C₇H₉N.

Procente: C 78.5, H 8.4.

Gef. » » 78.32, » 8.1.

Das Chlorhydrat, C₇H₉N · HCl, kann durch Eindampfen der wässrigen durch Neutralisation der Base mit Salzsäure erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 28, 796.