

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 11.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Walther Hempel: Bemerkungen zur Darstellung des Phosphors 402.
W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1904 (Schluß) 403.
Georg Lockemann: Über den Arsennachweis mit dem Marsh'schen Apparate 416.

Referate:

Patentwesen 429; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 431; — Farbenchemie 432; Faser- und Spinnstoffe 434.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York. Zollentscheidungen 435; — Der Fleischtrust; — Die Ausichten auf Erniedrigung der Inlandsteuer für Alkohol; — Die Jahresversammlung der südlichen Baumwollpflanzer; General Chemical Company; — Diamond Match Company; — Mexiko 436; — Die Dynamitfabrik in Tinaya, Durango, Mexiko; — Wien 437; — Preisausschreiben zur Bekämpfung der Bleigefahr 438; — Das Städtische Technische höhere Institut zu Cöthen; — Das Eidgenössische Polytechnikum in Zürich; — Handelsnotizen 439; — Dividenden; — Personalnotizen 440; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 441; — Patentlisten 443.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein an der Saar: Ferdinand M. Meyer: Apparat zur Untersuchung von Generatorgas und Erfahrungen aus der Praxis des Generatorbetriebs 446; — Bezirksverein Sachsen-Thüringen (Ortsgruppe Dresden): O. Bruck: Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle; — H. Thiele: Die Tantallampe; — Derselbe: Ultravioletfilter; — Hauptversammlung 1905.

Bemerkungen zur Darstellung des Phosphors.

VON WALTHER HEMPEL.

(Eingeg. d. 28.2. 1904.)

In der Hauptversammlung des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt habe ich in einem Vortrag über die Gewinnung des Phosphors die Resultate mitgeteilt, die Richard Müller in meinem Laboratorium in einer Experimentaluntersuchung über die Darstellung des Phosphors gewonnen hat. M. Neumann hat im 8. Heft dieser Z. Mitteilungen gemacht, aus denen es scheinen könnte, als ob seine Versuche unsere Beobachtungen nicht bestätigten. Hierzu habe ich das Nachfolgende zu bemerken: Neumann gibt an, wir hätten mittels des elektrischen Lichtbogens Monocalciumphosphat und Kohle zum Zweck der Phosphorgewinnung behandelt. Das ist jedoch keineswegs der Fall. Wir haben allerdings zur Erhitzung einen elektrischen Widerstandsofen benutzt, dabei aber natürlich nie den Gedanken gehabt, es solle jemand in dieser Weise im Großen verfahren. Diese Erhitzung war angezeigt, da wir die Zersetzungstemperaturen möglichst genau ermitteln wollten, und die Arbeit in einem Porzellanrohr mit Erhitzung durch einen darum gewickelten Draht natürlich genauere Beobachtun-

gen gestattet, als beim Erhitzen mit einer Flamme oder einem Kohlenfeuer möglich ist.

Neumann gibt ferner an: „Nach meinen, allerdings mit mangelhaften Instrumenten ausgeführten Temperaturbestimmungen beträgt die Reduktionstemperatur etwa 650—850°; die Reduktion vollzieht sich jedenfalls schon bei dunkler Kirschrotglut. Hempel gibt für seine Reduktionsversuche eine Temperatur von 1000—1200° an“. Ich habe mitgeteilt: „Die erste Spur Phosphor tritt bei etwa 740° auf, die eigentliche Destillation beginnt jedoch erst bei 960°, bei 1170° war der Destillationsprozeß der Hauptsache nach zu Ende“.

Im 2. Abschnitt schreibt Neumann: „Während nun Hempel bei der Reduktion von Metaphosphorsäure mit Kohle zu einem absolut negativen Resultat gelangt usw.“; ich habe mitgeteilt: „Hierbei zeigte sich, daß nur sehr wenig zusammenschmelzbarer Phosphor gewonnen werden konnte, hingegen erhebliche Quantitäten einer braunen flockigen Masse entstanden“. Da er weiterhin angibt, er habe etwa 80% der Metaphosphorsäure an gereinigtem Phosphor gewinnen können, so müssen 20% teils verloren gegangen sein, teils sich in den Beimengungen befinden, die er als amorphen Phosphor, festen Phosphorwasserstoff und Phosphorsulfide bezeichnet. Seine Versuche

bestätigen daher meine Angabe, daß erhebliche Quantitäten einer braunen flockigen Masse bei der Reduktion der Metaphosphorsäure entstehen.

Wir haben den Reduktionsprozeß der Metaphosphorsäure nicht weiter untersucht, da es sich zeigte, daß nach dem Wöhler'schen Prozeß gewonnener Phosphor viel weniger von diesen Nebenprodukten enthielt, so daß er in überraschend leichter Weise gereinigt werden kann. Es ist das auch durchaus verständlich, da eine Mischung von Phosphat, Kohle und Sand natürlich völlig frei von Schwefel und Arsen ist, und da wegen des Mangels jedes Wasserstoffs, (der Prozeß beginnt erst bei 1150°, wo natürlich alles mechanisch anhaftende Wasser längst entfernt ist), auch die Bildung von Phosphorwasserstoffen unmöglich erscheint.

Die Neumann'schen Ausführungen haben mich nicht davon überzeugen können, daß es praktisch sein würde, aus Phosphaten Metaphosphorsäure darzustellen und diese dann in Retorten mit Kohle zu reduzieren. Ich bin noch immer der Meinung, daß die Reduktion in einem geeigneten elektrischen Ofen mit dem Flammenbogen ökonomischer geführt werden kann. Diese Ansicht stützt sich auf die wohlbekannte Beobachtung, daß die Wärmeübertragung in Retorten an sich mangelhaft ist, wenn feste Massen darin zur Erhitzung kommen. Wenn es auch möglich sein sollte, daß Metaphosphorsäure bei Temperaturen zwischen 650 und 850° vollständig reduziert wird, so wird man beim Arbeiten im Großen doch viel höhere Temperaturen anwenden müssen, wird ja auch beim Pelletier'schen Prozeß im Großen eine viel höhere Erhitzung als 960—1170° notwendig.

Nach den Beobachtungen, die Richard Müller in meinem Laboratorium gemacht hat, bin ich der Überzeugung, daß die elektrische Darstellung nach dem Wöhler'schen Prozeß mit dem Flammenbogen, wie sie von Readmann u. a. durchgearbeitet worden ist, zurzeit die beste Methode zur Darstellung des Phosphors ist. Wenn es auch richtig ist, daß die mit Elektrizität erzeugte Wärme viel teurer ist, als die durch Verbrennung von Kohlen gewonnene, so ist hingegen die Wärmeübertragung im elektrischen Flammenofen eine so unvergleichlich viel bessere, als die durch die Retortenwandungen, daß meiner Überzeugung nach der elektrische Prozeß doch der billigere sein wird. Dabei fällt besonders ins Gewicht, daß ein elektrischer Ofen für längere Zeit leicht dauerhaft hergestellt

werden kann, während die Retorten einer sehr starken Abnutzung unterliegen. Da der elektrische Flammenbogen Temperaturen von mehreren Tausend Graden ohne Schwierigkeiten herzustellen gestattet, so will es nicht viel sagen, daß der Umsetzungsprozeß zwischen Metaphosphorsäure bei 650 bis 850° erfolgt, während der Wöhler'sche Prozeß 1200—1450° erfordert. Inwieweit die heutigen elektrischen Öfen richtig konstruiert sind, entzieht sich meiner Beurteilung. Die Mitteilung Neumanns, daß man in der Praxis den Wöhler'schen Prozeß nur mit einem Ausbringen von 60% zu führen vermag, würde nur zeigen, daß die Öfen entweder falsch konstruiert sind oder schlecht geführt werden.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1904.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 374.)

Trennung von Fettsäuren.

Daß die von Partheil und Férié¹⁰⁾ zur Trennung verschiedener Gruppen von Fettsäuren vorgeschlagene Methode keine brauchbaren Resultate liefert, haben K. Farnsteiner⁵⁹⁾ und W. Fahrion⁶⁰⁾ gezeigt.

Gemischte Glyceride.

In diesem anscheinend so vielversprechenden Kapitel ist es sehr still geworden; es liegt nur eine Publikation vor. J. Klimont⁶¹⁾ findet im Borneotal neben Tristearin und Tripalmitin Oleodistearin vom F. 44° und Oleodipalmitin vom F. 33 bis 34°. Auch das Kakao Fett enthält wahrscheinlich Oleodipalmitin.

Neue Fettsäuren.

J. Schindelmeiser⁶²⁾ hat das Gynokardiaöl, welches neuerdings gegen Tuberkulose empfohlen wird, näher untersucht und findet außer Palmitinsäure eine ungesättigte Fettsäure vom F. 29,5° und der Jodzahl 94.2. Die Analysen sprechen für die Formel $C_{21}H_{40}O_2$. (Dann müßte die Jodzahl niedriger sein. D. Ref.). Power und Gornall⁶³⁾ finden in dem fetten Ölder Chaulmoogra Samen verschiedene Fettsäuren einer bis jetzt nicht bekannten Serie $C_nH_{2n-4}O_2$, welche einen geschlossenen

59) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 129.

60) Diese Z. 1904, 1482.

61) Wiener Monatshefte 1904, 929.

62) Ber. d. pharm. Ges. 1904, 164.

63) J. Chem. Soc. 1904, 838.