

Versuch 4 unter den erwähnten sonstigen Verhältnissen 20 g Manganat. Verbraucht 21,7 cc Chamael. = 66,5 Proc. Glycerin.

Um nun auch noch zu erfahren, welchen Einfluss eine längere Zeit der Einwirkung auf den Oxydationsverlauf ausüben könnte, wurden bei

Versuch 5 20 g Manganat verwendet und die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit zweimal 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Verbraucht 20,7 cc Chamael. = 63,5 Proc. Glycerin.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass von einem Ersatz des Kaliumpermanganates durch das Manganat bei der Glycerinbestimmung von Benedict und Zsigmondy, wenigstens unter den von Jolles angegebenen Bedingungen, nicht die Rede sein kann.

Dresden, Februar 1888.

Über Cyantitanstickstoff der Hohofensauen.

Von

C. Reinhardt.

Cyantitanstickstoff war mir bisher nur eine aus Büchern bekannte Verbindung, trotzdem ich eifrig die Hohofensauen verschiedener Hüttenwerke durchsuchte. Ganz durch Zufall glückte es mir aber, kürzlich in einer verwitterten aus dem Jahre 1871 stammenden Hohofensau nicht unbedeutende Mengen Cyantitanstickstoff zu entdecken, welcher letzteres bei der vorgenommenen Sprengung mit Dynamit zum Vorschein kam.

Die Gewinnung grösserer Mengen von dem die interessante Verbindung enthaltenden Material in Gestalt kleiner Stückchen wäre in Folge der Festigkeit des Materials eine sehr kostspielige und mühevoll Arbeit gewesen, welche durchzuführen ich leider nicht in der Lage war, und so wanderten denn zu meinem grossen Leidwesen die viele Centner schweren Saustücke — in den Hohofen. Etwa 2 k von dem Material habe ich zu retten vermocht, und diente mir dasselbe theilweise zur Reingewinnung der Titanverbindung.

Der ursprüngliche Entdecker des Cyantitanstickstoffs war bekanntlich Friedr. Wöhler. Über diese Verbindung finden sich in der Literatur verschiedene Angaben¹⁾.

¹⁾ Perey-Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1864. S. 218; O. Dammer: Chemisches Handwörterbuch, 1876 — während in

Über das selbst gewonnene Material kann ich vorläufig theils bekannte, theils ergänzende Angaben machen.

Cyantitanstickstoff besitzt eine kupferrothe metallisch glänzende Farbe, welche beim Verreiben im Achatmörser in Dunkelroth mit bronzartigem Schimmer übergeht. Die Strichfarbe ist schwarzbraun von mattem Aussehen. Die Verbindung ist hart und spröde, sie behält auf einer Glasplatte mit einem Glaspistill zerdrückt, bei auffallendem Licht betrachtet ihre Farbe und ihren Metallglanz, selbst wenn die einzelnen Theilchen mikroskopische Kleinheit erlangt haben. Cyantitanstickstoff krystallisirt regulär und zwar in Form des Hexaëders. Die Kante des grössten Würfels, den ich fand, mass etwa 0,75 mm. Ob diese Titanverbindung auch amorph vorkommt, vermag ich mit Bestimmtheit noch nicht anzugeben. Es will mir scheinen, dass die für amorph gehaltenen Bruchstücke aus ineinander verwachsenen oder aus stark beschädigten (in Folge der Sprödigkeit, beim Zerschlagen der Stücke) Krystallen bestehen.

Ich hoffe durch Herstellen von Dünnschliffen und mikroskopische Untersuchung derselben einigen Aufschluss darüber zu erhalten.

Bezüglich des Vorkommens sei bemerkt, dass Cyantitanstickstoff nie in dem in der Sau enthaltenen metallischen Eisen selbst, sondern dass es nur in mehr oder weniger zerklüfteten, stark mit metallischem Eisen durchzogenen schlackenartigen Partien anzutreffen ist.

Für die Reingewinnung der Kryställchen selbst halte ich folgendes Verfahren für zweckmässig. Nach einem gröblichen Zerstampfen des Materials auf einer gusseisernen Platte folgt eine Zerkleinerung im sog. Diamantmörser (Repert. 1887 Nr. 49) und nachheriges Absieben durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite. Das metallische Eisen ist nach 3 bis 4 maligem Durchstampfen und Absieben von der den Cyantitanstickstoff enthaltenden Schlacke ziemlich vollständig befreit und kann weggeworfen werden. Das abgesiebte Material wird hierauf durch ein Sieb von 30 Maschen auf 1 cm Länge getrieben, wobei das Zurückgebliebene ebenfalls 3 bis 4 mal durchgestampft und abgesiebt wird. Das auf diese Weise gewonnene feine Pulver wird nun auf nassem Wege wie folgt verarbeitet.

den folgenden Werken die Verbindung nur erwähnt ist. Wedding: Grundriss der Eisenhüttenkunde. 1880. S. 11; Bruno Karl: Eisenhüttenkunde. 1875. S. 23. Gorup-Besanez: Anorg. Chemie. 1876. S. 599; R. Fresenius: Qual. chem. Analyse. 1874. S. 132.

In ein der aufzulösenden Menge reichlich entsprechendes, mit roher concentrirter Salzsäure halb gefülltes Becherglas trägt man allmählich unter Umrühren von dem Pulver ein, wobei eine reichliche Gasentwicklung von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff u. s. w. stattfindet. Wenn bei noch vorhandener freier Säure die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat, so füllt man das Glas mit Wasser, rührt um, lässt absitzen, giesst die Hauptmenge der salzsauren Lösung sammt ausgeschiedenem Kohlenstoff und Silicium von dem am Boden des Gefässes befindlichen, specifisch schweren unreinen Cyantitanstickstoff ab und wiederholt das Auffüllen und Abgiessen mit Wasser nochmals. Der verbleibende Rückstand wird einer nochmaligen Behandlung in der Wärme mit Salzsäure von 1,19 sp. G. unterworfen, worauf dann wieder eine theilweise Verdrängung der Säure mit Wasser folgt. Der Rückstand muss jetzt noch gereinigt werden von Kieselsäure und Kohlenstoff. Nachdem der Rückstand in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure sowie mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure (1:1) längere Zeit erhitzt worden ist, kann der Platinschalinhalt nach einigem Abkühlen in ein z. Th. mit Wasser angefülltes Becherglas gegossen werden. Umrühren, Absitzenlassen, Abgiessen, mit Wasser Auffüllen und Wiederholen der Behandlung ist anzuempfehlen. Zur Oxydation des Kohlenstoffs genügt ein längeres Erhitzen des mit concentrirter Chromsäurelösung überschichteten und mit concentrirter Schwefelsäure im Überschuss versetzten Rückstandes. Auch diese Lösung wird sammt Rückstand nach einigem Erkalten in ein mit Wasser angefülltes Becherglas gespült. Man hat jetzt nur noch sämtliche Säure mittels Wasser zu verdrängen, dann den Rückstand in ein kleines Bechergläschen zu spülen, das überschüssige Wasser abzugießen und die kleinen Krystalle zu trocknen. Auf diese Weise habe ich etwa 5 g reinen Cyantitanstickstoff gewonnen.

Bezüglich der Zusammensetzung dieser Titanverbindung finden wir in den Werken von Dammer, Wedding und Kerl die Formel $Ti_5 CN_4 = Ti Cy, Ti_4 N_3$, während Gorup-Besanez $Ti (CN)_3, 2 (Ti N_2)$ angibt.

Meine Versuche beschränken sich vorläufig nur auf Glühversuche und Titansäurebestimmungen.

Das auf erwähnte Art und Weise gewonnene Material wurde zum Zwecke der Untersuchung im Achatmörser aufs Feinste verrieben und bei 110° getrocknet. 0,5 g Cyantitanstickstoff glühte ich in einem ge-

wogenen Platintiegel bei Luftzutritt über der Gebläseflamme bis zum festen Gewicht. Die Farbe des Glührückstandes war hellbraun. Erst bei der 7. Wägung trat Gewichtsconstanz ein und zwar erleidet die Verbindung keine Gewichtsabnahme, sondern eine Zunahme, welche indessen nur allmählich sich steigert. Ich erhielt der Reihe nach: 6,60, 18,60, 24,10, 27,40, 28,50, 28,90 und 28,90 Proc. Zunahme. Die Masse frittet beim Glühen etwas zusammen, und hatte ich es nicht unterlassen, mittels eines Platindrahtes das Glühproduct umzurühren, um eine durchgreifende Oxydation zu erreichen.

Ein zweiter Glühversuch mit 0,5 g Cyantitanstickstoff lieferte 15,24, 27,24, 28,70, 29,06 und 29,06 Proc. Glühzunahme.

Schliesslich wurden 0,5 g Cyantitanstickstoff im unbedeckten Platintiegel mehrere Stunden lang der Hitze eines mit Koks geheizten Muffelofens ausgesetzt. Die Glühzunahme betrug in diesem Falle 29,00 Proc.; die Farbe des Rückstandes war ebenfalls hellbraun.

Zur Titansäurebestimmung benutzte ich den zuletzt erhaltenen Glührückstand, schmolz denselben mit Kaliumbisulfat längere Zeit, erst bei ganz niedriger, später bei etwas höherer Temperatur, liess den Tiegelinhalt vollständig erkalten und löste die Schmelzmasse während 3 Tagen in etwa 0,5 l kalten Wassers unter öfterem Umrühren auf. Hinterbliebene Spuren eines weissen Rückstandes filtrirte man in einen 1 l-Messkolben ab und wusch das Filter mit kaltem Wasser aus. Nach Auffüllen des Filtrates bis zur Marke und tüchtigem Mischen entnahm ich 250 cc in einen 750 cc fassenden Erlenmeyerkolben, säuerte mit Essigsäure an, versetzte mit Natriumacetat und fällte in Kochhitze die Titansäure aus. Die nach einigem Absitzen des Niederschlages erfolgte Filtration der noch heissen Flüssigkeit ging sehr rasch von statten, ebenso schnell war man mit dem Auswaschen mit heissem Wasser fertig. Das Filtrat war wasserhell. Die im Fällungskolben verbliebene Spur wurde mittels eines feuchten Filters, welches um einen Gummiglasstab gewickelt war, weggewischt und dasselbe zum Hauptniederschlag gespült. Der getrocknete und geglühte Niederschlag besteht in unserem Falle aus reiner Titansäure. (Wäre Eisenoxyd oder Thonerde zugegen, so fielen dieselben natürlich bei der Acetatfällung mit aus.) Erhalten wurden 128,72 Proc. Titansäure.

Aus den wenigen Bestimmungen lässt sich immerhin entscheiden, ob die gefundene Titanverbindung der Formel $Ti_5 CN_4$ ent-

spricht. — Vorerst möchte ich auf eine Angabe in Dammer's Handwörterbuch aufmerksam machen; man findet dort, dass die Verbindung in starker Hitze flüchtig sei. Diese Angabe stimmt mit meinen Glühversuchen nicht überein. Die Verbindung ist als solche nicht flüchtig, selbst bei Weissglut nicht, wohl aber wird sie in starker Hitze zersetzt, indem Cyan und Stickstoff entweichen, während das zurückbleibende Titan in Titansäure übergeht. —

Das Moleculargewicht der Verbindung Ti_5CN_4 beträgt: 318;

$$\begin{array}{rcl} 5 Ti & = & 250 \\ C & = & 12 \\ 4 N & = & 56 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} 5 Ti & = & 250 \\ C & = & 12 \\ 4 N & = & 56 \end{array}} \right\} = 68 \text{ verflüchtigen} \\ \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} 5 Ti & = & 250 \\ C & = & 12 \\ 4 N & = & 56 \end{array}} \right\} \text{ sich beim Glühen.}$$

Moleculargew. = 318

Es enthalten: 100 g $Ti_5CN_4 = (100.250)$:
318 = 78,616 g Titan, diese nehmen
(32.78,616):50 = 50,314 g Sauerstoff auf
und liefern 128,93 g Titansäure.

Ferner 100 g Ti_5CN_4 verlieren (68.100):
318 = 21,383 g Cy + N. Ziehen wir den
Glühverlust von der Sauerstoffzunahme ab,
so erhalten wir 50,314 — 21,383 = 28,931
Proc. Glühzunahme. Es wurden nun gefun-
den, statt theoretisch 28,931 Proc. nur 28,90,
29,06 und 29,00 Proc. Glühzunahme. Statt
theoretisch 128,93 Proc. Titansäure fanden
wir 128,72 Proc. Titansäure. Die Unter-
schiede zwischen den gefundenen und be-
rechneten Werthen sind so gering, dass man
die Formel Ti_5CN_4 als die der Verbindung
zukommende betrachten kann. Ich behalte
mir vor, später auch über die chem. Zu-
sammensetzung des Materials zu berichten,
in welchem Cyantitanstickstoff eingelagert
war.

Duisburg-Hochfeld, Februar 1888.

Über die Bestimmung von Stärke mittels Baryt.

Von

Friedrich Seyfert.

Das Verfahren, Stärke mittels Baryt zu bestimmen, welches von Asbóth (Repert. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26) empfohlen hatte und welches kürzlich von Dr. Monheim (S. 65 d. Z.) für wenig brauchbar erklärt wurde, war Verfasser schon früher einmal näher zu prüfen veranlasst.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass bei dem jetzt allgemein üblichen Verfahren, die Stärke als Dextrose mittels Fehling'scher Lösung zu bestimmen, der Process, welcher bezweckt, die Stärke zu lösen und

die Reduction der Fehling'schen Lösung wohl auseinander zu halten sind. Das Ergebniss des letzteren Processes lässt nur relativ auf die wirklich vorhanden gewesene Menge Stärke schliessen, wie ja in dem von Soxhlet aufgestellten Satze liegt: Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reducationsvermögen. Von Reduction nach stöchiometrischen Verhältnissen ist nicht die Rede. Hieraus folgt, dass man nicht ohne weiteres erwarten darf, in einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalte die wirklich darin vorhandene Menge Dextrose genau ermitteln zu können, wohl aber ist es möglich, stets genau dieselbe Menge reducirtes Kupfer bei der Analyse zu erhalten, wenn man immer auf dieselbe Menge Kupfer in Fehling'scher Lösung dieselbe Menge Dextrose wirken lässt. Arbeiten daher zwei Chemiker an der Bestimmung der Stärke in ein und derselben Probe, so werden sie, falls beiderseits dieselben Verhältnisse eingehalten werden, nach der „Kupfermethode“ zu genau übereinstimmenden Ergebnissen gelangen können. Dagegen ist nicht ohne weiteres vorauszusetzen, dass der Befund eben so gut mit dem Ergebnis übereinstimmen wird, das nach einer Methode, wie die von Asbóth's, erlangt wurde, wobei die wirklich vorhandene Menge Stärke als solche in einer unlöslichen Verbindung ausgefällt werden soll.

Daher lässt sich, wenn es sich um Bestimmung der Stärke in Früchten handelt, der Beweis für die Richtigkeit eines Verfahrens, wie das von Asbóth's, nicht ganz streng damit führen, dass ihre Ergebnisse mit denjenigen der Kupfermethode übereinstimmen; das Umgekehrte wäre richtiger. Aus demselben Grunde lässt sich auch nichts dagegen einwenden, wenn der Beweis damit geführt wird, dass der ermittelte Stärkegehalt sehr gut in den Rahmen der vollständigen Analyse der untersuchten Körnerfrüchte passt, d. h. mit dem procentischen Gehalte an Rohprotein, Rohfett, Rohfaser, Asche und Feuchtigkeit zusammen eine Zahl gibt, welche von 100 im ungünstigen Falle um nur 0,51 Proc. abweicht. Allerdings wäre dann die Zusammensetzung jener Früchte als merkwürdig einfach anzunehmen.

Es ist indessen wichtig zu wissen, ob das Verfahren unter verschiedenen Verhältnissen übereinstimmende Resultate liefert. Nach dieser Richtung hin wurde Folgendes ermittelt.

Zur Untersuchung diente eine Reihe verschiedener Kartoffelproben, welche getrocknet auf der Dreefs'schen Mühle sehr fein gemahlen worden waren; denn da die Stärke