

Tabelle VII.

	Gewicht des wasserfreien Nieder- schlags mg im l	Procentische Zusammensetzung des wasserfreien Niederschlags				Es sind entfernt: mg im l		
		Anorgani- sche Stoff	Organische Stoffe	P ₂ O ₅	N	Organische Stoffe	P ₂ O ₅	N
Abwasser der Stärkefabrik	450	51,0	49,0	1,81	2,69	221	8	12
" " "	420	39,7	60,3	1,15	1,21	253	5	5
" " "	605	—	—	—	2,25	—	—	14
" " "	—	—	—	—	1,79	—	—	—
Im Mittel	492	45	55	1,48	1,99	237	6,5	10
Abwasser der Pappenfabrik	905	50,2	49,8	—	1,12	451	—	10
" " "	940	52,9	47,1	—	1,52	442	—	14
" " "	790	54,3	45,7	0,45	1,40	361	3,5	11
Im Mittel	878	52,5	47,5	0,45	1,35	418	3,5	12
Gemischtes Abwasser . .	540	53,6	46,4	1,69	2,87	251	9	15
" " " . .	570	53,9	46,1	1,21	1,95	263	7	11
" " " . .	670	54,0	46,0	—	1,57	308	—	10
" " " . .	780	53,2	46,8	—	1,98	365	—	15
" " " . .	840	46,1	53,9	—	1,49	454	—	13
Im Mittel	680	52,2	47,8	1,47	1,97	328	8	13

wohl darin, dass die Betriebsresultate während der Dauer eines ganzen Jahres erhalten wurden, während die Untersuchung der Schlammproben in der Zeit von 3 Wochen vorgenommen sind. Das Abwasser, dem die untersuchten Schlammproben entstammen, hat wohl mehr suspendirte Stoffe enthalten, als das Durchschnittswasser im ganzen Jahre führt³⁾.

Mit den Resultaten hingegen, welche durch die Analyse des bei Versuchen im Kleinen erhaltenen gereinigten und unge- reinigten Abwassers sich ergeben haben, stimmt das Ergebniss der Schlammunter- suchung gut überein. Bei jenen Versuchen sind entfernt 299 mg organ. Stoffe, bei diesen 328 mg im Liter. Die Differenz beträgt also nur 29 mg. — Der in den Klärteichen sich ablagernde Schlamm müsste dieselbe Zusammensetzung haben, wie die im Kleinen erhaltenen Proben. Das ist jedoch nicht der Fall, da in die Klärteiche auch sämt- licher Schlamm gelangt, welcher sich in den Destillationskesseln der Ammoniaksodafabrik bildet. Derselbe besteht aus Kalkhydrat, Calciumcarbonat, Gyps und den Unreinheiten des gebrannten Kalkes. Durch diese anor- ganischen Schlammmassen wird der Gehalt des durch die Reinigung entstehenden Nieder- schlages an organischen Stoffen, Stickstoff

und Phosphorsäure erheblich herabgedrückt. Der wasserfreie Schlamm der Klärteiche ent- hält durchschnittlich:

Anorganische Stoffe	85 Proc.
Organische	15 -
Stickstoff	0,3 -
Phosphorsäure	0,2 -

Dieser Schlamm wird von den Land- wirthen hiesiger Gegend gern zum Mergeln der Felder verwendet. Derselbe verwerthet sich ungefähr so, dass die Kosten des Aus- fahrens aus den Teichen eben gedeckt werden, verursacht also wenigstens keine grosse Be- lästigung.

Die Bindung
des atmosphärischen Stickstoffs behufs
Gewinnung von Cyanverbindungen.

A. A. Breneman (J. Am. Soc. 11 No. 1 und 2) geht von der Voraussetzung aus, dass in allen Fällen, in welchen eine Cyan- bildung in Folge der Zusammenwirkung einer von Sauerstoff befreiten atmosphärischen Luft, kohlenstoffhaltigen Materials und Alkalien oder Erdalkalien beobachtet wurde, der er- forderliche Stickstoff von der Atmosphäre geliefert wurde.

Zinken fand bereits 1813 (J. pr. Chem. 26, 410) in dem unteren Theile eines Schmelzofens eine kohlenstoffhaltige Salzmasse. Dieselbe Beobach- tung machte Koch 1819 in Königshütte. Berthier

³⁾ Die hiesige Pappfabrik verarbeitet zu ver- schiedenen Zeiten verschiedene Rohmaterialien, je nachdem Dachpappen oder Cartonpappen hergestellt werden. Dadurch wird die Menge der suspendirten Stoffe je nachdem stark verändert.

(Jahresb. 1879 S. 28) fand 1826 geschmolzene Potasche in einem Eisenschmelzofen. Erst 1835 machte Dawes auf die Gegenwart von Cyankalium in derartigen Schmelzen aufmerksam. Nachdem Neilson 1837 Heissluftgebläse bei den Eisenschmelzöfen eingeführt hatte, wurden kurze Zeit darauf Ausschwitzungen eines an der Luft erstarrenden Salzes an den Ofen bemerkt. Dasselbe enthielt 43,4 Proc. KCN und 45,8 Proc. K_2CO_3 , und war frei von Ferrocyaniden (Dingl. 65, 466). Zinken und Bromeis (J. pr. Chem. 25, 246) fanden auf der Sohle eines ähnlichen Ofens in Mägdessprung eine Salzmasse, bestehend aus Ferrocyaniden, Cyaniden, Carbonaten, Silicaten und Manganaten (? B.) des Kaliums. Ein ähnlicher Fall wurde von Redtenbacher zu Mariasell beobachtet. Hier bildeten sich solche Mengen reichhaltigen Cyankaliums, dass dasselbe in den Handel gebracht werden konnte. Bunsen und Playfair (Report Brit. Assoc. 1845) stellten ausgedehnte Untersuchungen an einem Ofen zu Alfreton an. Derselbe lieferte in 24 Stunden etwa 100 k Cyanide. R. F. Smith (Jahresb. 1879, 44) ermittelte die Zusammensetzung einer unter ähnlichen Bedingungen entstandenen Salzmasse zu: 21,45 Proc. Kaliumcyanat, 47,73 Proc. Kaliumcyanid, 10,13 Proc. Kaliumcarbonat. A. v. Kerpely (Jahresb. 11, 54) beschreibt eine aus Chloriden und Cyaniden bestehende aus einem Ofen stammende Salzmasse.

Lewis Thomson bewies 1839 (Dingl. 73, 281) zuerst, dass beim Erhitzen von Koks, Potasche und Eisenfeilspähnen auf hohe Rothglut bei Zutritt von Luft Cyankalium gebildet würde. Fownes und Young (J. pr. Chem. 26, 407) bestätigten diese Angabe; sie benutzten Kohle aus Rohrzucker und reines Kaliumcarbonat. Erdmann und Marchand (J. pr. Chem. 26, 412) erhielten nach Fownes' Angaben nur unsichere Resultate und behaupteten, dass keine Cyanbildung stattfände, wenn die Stoffe vollkommen trocken zur Verwendung kämen. Diese Behauptung wurde durch die Versuche von Langlois (Ann. chim. phys. [3] 1, 117), welcher bei der Einwirkung von feuchter wie von trockener Luft auf ein glühendes Gemisch von Kohlenstoff und Potasche Cyankalium erhielt, widerlegt.

Bunsen und Playfair (B. A. Rep. 1845), Rieken (Dingl. 121, 286) und Delbruch (Jahresb. 1, 473) stellten durch Versuche mit völlig reinen Stoffen ausser Zweifel, dass eine Vereinigung von Stickstoff mit Kohlenstoff und Kalium nach obigem Verfahren möglich sei.

Das erste Patent auf diesen Gegenstand wurde von Newton (Eng. Pat. 1843, No. 9985; Dingl. 95, 293) genommen. Newton empfiehlt, als Stickstoff die abgehenden Gase der Schwefelsäurekammern nach vorausgegangener Reinigung durch Eisenvitriol und Kalkwasser zu benutzen. Vorher schon hatten Possoz und Boissière (Jahresb. 1855, 83; 1858, 191. Dingl. 104, 446; 107, 444; 129, 361; 149, 56) eine kleine Anlage bei Paris nach diesem Principe im Betriebe, welche jährlich 15 t gelbes Blutlaugensalz lieferte. Sie verlegten 1844 ihre Fabrik nach Newcastle-on-Tyne, mussten dieselbe jedoch 1847 nach grossen Verlusten schliessen. Die Gründe dieses Misserfolges lagen in der schnellen Abnutzung der Apparate und dem grossen Alkaliverluste durch Verflüchtigung und Absorption durch

die Apparate. Bramwell (Dingl. 104, 446) liess sich einige Verbesserungen dieses Verfahrens patentiren, welche jedoch ebenso wenig Erfolg hatten.

R. Laming (Eng. Pat. 1843, No. 9832) erhielt ein Patent auf die Herstellung von Cyanwasserstoff durch Überleiten von Ammoniakgas über glühende Holzkohle. Swindell erhielt ein Patent darauf (Eng. Pat. 12. Juni 1844) zur Gewinnung von Cyanverbindungen Stickstoff, Luft oder Stickoxyde über in geschlossenen Gefässen auf starke Rothglut erhitzte Kohle zu leiten. Zur Gewinnung von Ammoniak soll Dampf mit obigen Gasen gemischt werden.

Nach J. Laming (Eng. Pat. 1845, No. 10 955) soll ein Strom Ammoniakgas, durch eine im Schmelzen erhaltene Mischung von Alkali und Kohlenpulver geleitet, Cyanide erzeugen. Bunsen (Rep. Brit. Assoc. 1845) schlug zur Erzeugung von Cyaniden einen Hochofen vor, welcher mit abwechselnden Schichten von Alkali und Kohle beschickt werden sollte. Binks liess sich einen ähnlichen Ofen patentiren.

Armengaud erhielt in Frankreich ein Patent (Dingl. 120, 111) auf einen Ofen zur Gewinnung von Cyaniden aus dem Stickstoff der Luft. Entgegen der Ansicht von P. und B. hält er die Mitwirkung von Wasserdampf für günstig. Ähnlich im Principe ist ein Verfahren, welches F. Ertel (Dingl. 120, 77) in Frankreich patentirt erhielt, und bei welchem die Anwendung von Dampf oder Wasserstoff in Gemeinschaft mit Verbrennungsgasen, sowie eine sehr niedrige Temperatur als wesentliche Bedingungen hingestellt wurden.

Margueritte und Sourdeval fanden im Jahre 1862 (Jahresb. 1873, 361), dass eine erhitzte Mischung von Baryt und Kohle unter Cyanbildung lebhaft Stickstoff absorbiert, und dass diese Verbindung mit Wasserdampf bei 300° den Stickstoff in Form von Ammoniak wieder abgibt. Sie erhielten auch durch Überleiten von Leuchtgas und Stickstoff über das Baryt-Kohle-Gemisch Cyanide. In einer weiteren Abart ihres Verfahrens wandten sie mit Erfolg einen Zusatz von Eisenfeilspähnen an (Dingl. 157, 73 und 357). Diess (Jahresb. 1874, 442) liess sich 1873 eine von P. und B's. Verfahren nicht wesentlich abweichende Herstellungsmethode von Cyaniden patentiren.

S. Q. und A. Brin (Eng. Pat. 1883, No. 5802) leiteten feuchten Stickstoff über erhitztes Baryt-Kohle-Gemisch zur Gewinnung von Ammoniak. Den vom Stickstoff vorher getrennten Sauerstoff nutzten sie nach einem andern Verfahren vorthellhaft aus.

Berthelot (Jahresb. 1869, 260) erhielt Acetylen C_2H_2 unter Einfluss des elektrischen Funkens direct aus den Elementen und führt diese Verbindung durch dasselbe Hilfsmittel unter Zuführung von Stickstoff in Cyanwasserstoff über. Er folgert daraus, dass sich bei starkem Erhitzen von Kohle mit Potasche zuerst die Verbindung C_2K_2 bilde, um nach Zuleitung von Stickstoff in CNK überzugehen.

Nach Blairs (Dingl. 230, 93) tritt Stickstoff in den mit Potasche-Kohle-Gemisch gefüllten inneren Theil eines Doppelschachtofens, welcher durch ein in dem äusseren Mantel des Ofens befindliches Feuer geheizt wird. Die Kohle wird am Boden

abgezogen, dann ausgelaugt, während die flüchtigen Cyan- und Kaliverbindungen theils in Kammern, theils durch Einleiten in Eisenlösungen gewonnen werden.

Weldon (Jahresb. 1879, 472) fand, dass alkalische Kohle schon bei schwacher Rothglut mit Stickstoff Cyanide bildet: er benutzte einen Drehofen, wie bei der Sodafabrikation.

Alder (Jahresb. 1881, D.R.P. 12 351) benutzt poröse Kohle, welche mit Eisen und Oxyden, Hydraten und Carbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden getränkt ist, zur Absorption von Stickstoff. In einem späteren Patente (D.R.P. 1881 No. 18 945) empfiehlt er die Zumischung von Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgasen zum Stickstoff.

Mond (Am. Pat. 1882, No. 269 309) calcinirte unter Ausschluss der Luft ein in Blöcke gepresstes Gemisch von Kohle, Baryumcarbonat oder -oxyd und Magnesia und leitete dann Stickstoff hindurch.

Fogarty (Am. Pat. 1883, No. 288 323 und 402 324; 1887, No. 371 186 und 371 187) lässt ein pulverisiertes Kohle-Alkali-Gemisch in überhitzte Feuer- oder Generator-Gase fallen. Es sollen sich Cyanide bilden, welche nachher durch Dampf in Ammoniak übergeführt werden. Der Dampf kann auch gleich mit den Gasen gemischt werden und soll dann die Cyan- und Ammoniakbildung zusammenfallen.

J. Young (Jahresb. 1887, 675) liess sich die Anwendung von Magnesia-Kalk-Ziegeln zur Construction haltbarer Apparate patentiren.

Siepermann (Eng. Pat. 1884, No. 16 046) erhält Cyanate durch Überleiten von Ammoniak über eine Mischung von Baryt- und Alkalicarbonaten. Zur Herstellung von Cyaniden wird der Mischung Kohlepulver zugesetzt.

Dickson (Am. Pat. 1887, No. 370 768) will durch Einblasen einer Mischung von Luft, Dampf, Kohlenstaub oder Kohlenwasserstoffen, und gepulverten Alkali- oder Erdalkalioxyden in eine Kammer, welche durch die Reactionswärme der verbrennenden eingeblasenen Mischung geleitzt wird, Cyanide erhalten.

Die Bedingungen, unter welchen Cyan durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff entsteht, sind folgende:

1. Erforderliche Temperatur. Possog und Boissière behaupten, dass Weissglut zur Bindung des Stickstoffs durch Kohlenstoff erforderlich sei, und dass die Menge des gebundenen Stickstoffs mit der Temperatur steige.

Dem gegenüber stehen die Erfahrungen von Armengaud und Ertel, Weldon und Siepermann, welche schwache Rothglut als genügend gefunden haben. Dieser Punkt bedarf also noch einigen Studiums, da unter den jeweiligen Bedingungen beide Behauptungen richtig sein mögen.

2. Einfluss von Sauerstoff. Es wird allgemein zugegeben, dass Sauerstoff und Cyan bei hohen Temperaturen nicht nebeneinander bestehen können. Die Theorie bestätigt dieses. Alle Verfahren daher, welche

Luft als Stickstoffquelle benutzen, verlangen eine vorherige Unschädlichmachung des Sauerstoffs durch Bindung desselben zu CO oder CO₂. Das Gasgemisch eines Cyanofens muss also reducirender Natur sein.

3. Einfluss von Wasser. Possog und Boissière legten viel Werth auf den möglichststen Ausschluss von Wasser; es ist jedoch augenscheinlich, dass die Construction ihrer Öfen den Zutritt von Feuchtigkeit nicht völlig verhinderte. Wasser im Überschuss zersetzt Cyanide unter Ammoniakbildung. Die Versuche von Langlois beweisen, dass mässige Mengen Wasser die Cyanbildung nicht beeinflussen. Armengaud, Ertel und Andere erklären die Gegenwart des Wassers für günstig. Wenn die Bildung von Ammoniak die Vorstufe für die Cyanbildung ist, wie Kuhlmann (J. pr. Chem. 16, 482 und 26, 409) annimmt, so ist die Gegenwart von Wasserstoff bez. Wasser eine Grundbedingung. Cyan wird also wahrscheinlich bei hoher Temperatur und Gegenwart von glühendem Kohlenstoff durch Wasserdampf nicht zersetzt.

4. Berührungszeit zwischen Stickstoff und Kohlenstoff und Feinheitsgrad des Kohlenstoffs. Die Zeit der chemischen Einwirkung eines Gases auf einen festen Körper hängt von der Oberfläche des festen Körpers ab. Verzögernd wirkt die Masse der Verbrennungsproducte des Kohlenstoffs, welche nicht mit derselben Geschwindigkeit entfernt werden kann, mit welcher die Cyanbildung vor sich geht. In einem Verfahren, wie demjenigen von Possog und Boissière, wo jedes Kohlenstück in einem Überzuge geschmolzener Potasche schwimmt, wird die Reaction begrenzt durch die Geschwindigkeit, mit welcher das gebildete Cyankalium in den Poren der Kohle kreist. Neue Oberflächen von Kohle oder Potasche werden daher den vorbeiziehenden Gasen weniger häufig ausgesetzt als der Geschwindigkeit der Gase entspricht, und vollständige Sättigung, d. i. Überführung in Cyanide wird nur durch sehr lange Einwirkung und unter Vergeudung von viel Gas und Wärme erreicht. Die Absorption von Stickstoff wird wahrscheinlich mit fortschreitender Sättigung auch deshalb verzögert, weil einmal die Grösse der Kohlenstücke reducirt wird, wodurch eine Verstopfung der Wege des Gases eintritt, und weil andererseits das Verhältniss von Kaliumcyaniden und -carbonat zu Kohle sich stetig vergrössert und somit eine geringere Kohlenoberfläche an der Reaction theilnehmen kann.

Theorie und Praxis führen daher zu dem Schlusse, dass unter sonst gleichen Bedin-

gungen eine Vergrößerung der zur Wirkung kommenden Kohlenoberfläche das Verfahren beschleunigen muss. Die Verwendung gepulverten Brennstoffs und eines Überschusses von Ammoniak, dem einzigen gasförmigen Alkali, würde vielleicht bei geeigneter Temperatur Ammoniumcyanid liefern.

Die Zufuhr der Basis gleichfalls in pulverförmigem Zustande würde die Reaction vielleicht noch mehr beschleunigen, da gasförmiges Cyan durch hoch erhitze Theilchen der Basis absorbirt würde. Alkalien würden zwar schmelzen und dabei viele Kohlentheilchen umhüllen und dem Zutritt der Luft entziehen (Sollte sich nicht nach Berthelot erst C_2K_2 und dann $2NCK$ bilden? Und müsste nicht nach dieser Theorie innige Berührung von Kohlenstoff und Base mehr angestrebt werden, als innige Berührung des Gases mit getrennt von einander umherfliegenden Kohlen- und Alkalitheilchen? B.), aber, die vergrößerte Geschwindigkeit der Reaction in Betracht gezogen und unter Berücksichtigung der kurzen Zeit, welche jedem Theile zum Durchgange durch den Ofen gegeben würde, möchte die Arbeit des Pulversirens durch Verminderung der Verluste aufgewogen werden. Feste Basen, wie Kalk oder Baryt, sind weniger schmelzbar als die Alkalien, sind aber auch von weniger kräftiger Wirkung. (L. Mond — d. Z. 1889, 514 — kommt jedoch zu dem Resultate, dass die Bildung von Baryumcyaniden am wenigsten Schwierigkeiten macht. B.)

5. Einfluss der Alkalien und anderer Basen. Die Rolle einer Basis bei der Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff besteht höchst wahrscheinlich nur darin, das gebildete Cyan aus der Reactionssphäre zu entfernen. Der Glaube an eine vorbereitende, anreizende Affinität, an eine nicht mit in Wechselbeziehung tretende Kraft, welche von einem gewissen Punkte aus dahin wirkt, eine Reaction einzuleiten und durchzuführen, ohne dass der diese Kraft besitzende Körper daran theilnimmt, ist eine geistreiche Einbildung der älteren Chemie, welche gegenwärtig wenig Anklang findet. Der Einfluss einer fremden Substanz, die Vereinigung zweier Körper zu erschweren durch Verminderung der Möglichkeit einer Berührung ihrer Atome innerhalb gewisser Zeitgrenzen, scheint eine handgreifliche Erklärung. Jede chemische Reaction wird in ihrer Heftigkeit nach dem ersten Augenblick der Einwirkung gehemmt und schliesslich ganz unterbrochen durch die Reactionsproducte selbst, es sei denn, dass diese fortwährend entfernt werden. Gleich jeder fremden Substanz beeinträchtigen diese die freie Berührung der wirksamen

Atome und nehmen Wärme auf, welche der Reaction zu Gute kommen sollte. Was daher eine schnelle Entfernung jener Producte bewirkt, trägt auch zum glatteren Verlaufe der Reaction selbst bei. Wenn sich a und b vereinigen, um a b zu bilden, so wird ein dritter Körper c, welcher sich mit a b zu a b c vereinigen kann, ohne mit a oder b Verbindungen einzugehen, die Vereinigung von a und b nur befördern. Dieses scheint also die Wirkung der Basis bei der Synthese des Cyans zu sein. Langlois' und anderer Chemiker Versuche scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Die Theorie der Wirkung der Basen oder wenigstens der Alkalien lässt sich auch in folgendes Gewand kleiden:

Bromeis, Bunsen und Playfair, Graeger, Rieken u. A. glauben, dass die Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff nur bei oder über der Kalium-Reductionstemperatur stattfinden kann. Es würde also als wirksames Bindeglied Kalium in flüssigem oder dampfförmigem Zustande in Betracht kommen. Diese Hypothese würde die geringere Wirksamkeit der Natriumverbindungen erklären, da dieselben weniger leicht reducirbar. Graeger (Jahresb. 1858, 81) hat nachgewiesen, dass in dem alten Blutlaugensalz-Schmelzprocesse die Ausbeute in demselben Verhältnisse sinkt, als man Potasche durch Soda ersetzt, selbst bei wesentlich gesteigerten Temperaturen. Er nimmt an, dass vor eintretender Natriumbildung der Stickstoff der organischen Substanz bereits verflüchtigt ist. Kalk und Baryt sind in Folge ihrer Feuerbeständigkeit ebenfalls schwer zu reduciren und sollten für diese Verfahren eigentlich weniger brauchbar sein. Die bekannten Thatsachen, dass Cyan und Sauerstoff bei hohen Temperaturen nicht nebeneinander bestehen können, ferner, dass sich Cyan direct mit Metallen vereinigen kann, lassen es ganz möglich erscheinen, dass sich Cyan nur mit dem freien Metalle vereinigen und nicht das Oxyd reduciren kann, ohne selbst dabei oxydirt zu werden. Bunsen und Playfair behaupten, dass in dem oberen Theile des Hochofens Cyan als Reductionsmittel für die Eisenoxyde wirkt und selbst dabei verbrennt. Berthelot's Theorie lässt sich mit der eben ausgeführten sehr wohl in Einklang bringen, da nichts dagegen spricht, dass sich Stickstoff mit der Verbindung C_2K_2 vereinigen kann. Delbruch hat ebenfalls bewiesen, dass eine Mischung von Stickstoff, Ammoniak und Kohlenoxyd bei Berührung mit geschmolzenem Kalium Cyan liefert.

Auch die Möglichkeit ist nicht ausge-

schlossen, dass Kalium oder andere Metalle sich direct mit Stickstoff zu Nitriden vereinigen, um dann mit Kohlenstoff Cyanide zu bilden. Wenigstens verleiht eine Beobachtung von Briegleb und Geuter (J. pr. Chem. 123, 228), dass Magnesiumnitrid, mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure erhitzt, Cyan liefert, dieser Annahme einige Wahrscheinlichkeit.

6. Die Natur der zu verwendenden Basis. Nach bis jetzt gemachten Versuchen scheint Kali die zur Cyanbildung geeignetste Basis zu sein. Natron, abgesehen von dessen schwächerer Wirksamkeit, erfordert höhere Temperaturen und ist in Folge dessen die Abnutzung der Apparate eine grössere. Der niedrigere Preis, das kleinere Äquivalent wiegen die Vortheile des Kalis nicht auf.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich beim Überleiten von Ammoniak über heisse Kohlen Ammoniumcyanid bildet, deutet an, dass sich Ammoniak, wie die fixen Alkalien sehr leicht mit Cyan vereinigt. Es hat den Vortheil nicht als Flussmittel auf das Material des Ofens zu wirken. Die Verwendung von Ammoniak, selbst aus dem Stickstoff der Luft gewonnen (?), um die Synthese des Cyans bei niedrigerer Temperatur zu ermöglichen, als man zur Bildung von Cyan allein für erforderlich hält, wird durch Romily's Versuche (Jahresb. 1867, 761) angedeutet und kann immerhin in der zukünftigen Entwicklung der Versuche zur Bindung des Stickstoffs eine wichtige Rolle spielen.

Von den feuerbeständigeren Basen scheinen die alkalischen Erden: Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia allein genügend starke Basicität zu besitzen, um mit Luft Cyanide zu bilden. Die Cyanide der übrigen Metalle zersetzen sich alle beim Erhitzen. Die Vortheile der alkalischen Erden liegen in ihrer Billigkeit und Feuerbeständigkeit, welche ein Zusammenbacken der Kohlemischung verhindert und dem Stickstoff freien Zutritt gestattet. Die entsprechenden Cyanide sind löslich und lassen sich leicht in Alkalicyanide umsetzen. Diese Eigenschaften wiegen bis zu einem gewissen Grade den Mangel an chemischer Wirksamkeit auf. Margueritte und Sourdeval fanden eine lebhaft Stickstoffabsorption durch — Baryt — Kohle und leichte Umsetzung des Cyanids in Ammoniak bei der Behandlung mit Dampf. Siepermann mischte den Alkalien Baryt zu, um die Nachtheile der leichten Schmelzbarkeit ersterer zu verhüten. Kalk, die billigste der Basen, scheint wenig Verwendung gefunden zu haben. Armengaud erwähnt, denselben in seinen Apparaten be-

nutzt zu haben, und Fleck (Dingl. 169, 209; Jahresb. 1863, 323) beansprucht die Thatsache, dass heisses Kalkhydrat eine Mischung von Stickstoff und Kohlenoxyd in Ammoniak und Kohlensäure umzusetzen im Stande ist, als seine Entdeckung.

7. Die Beziehungen des Ammoniaks zum Cyan und die Bedingungen, welche die Bildung des einen oder andern bestimmen. Es darf im Allgemeinen angenommen werden, dass höhere Temperaturen die Cyanbildung, niedrigere Temperaturen die Ammoniakbildung begünstigen. Ausserdem gilt als erwiesen, dass ein Überschuss an Wasserdampf nachtheilig auf Cyan-, vorthellhaft für Ammoniakbildung wirkt. Es ist sogar möglich, dass bei genügend hoher Temperatur eine Grenze für das Verhältniss von Wasserdampf zu den übrigen Gasen zu ermitteln ist, unter welcher Cyan und oberhalb welcher Ammoniak entsteht. Die Annahme von Berzelius, Wöhler, Bromeis u. A., dass die Ammoniakbildung das erste Stadium des Cyanbildungsvorganges sei, lässt sich mit eben Gesagtem vollständig in Einklang bringen. Ein anfänglicher Überschuss der zugeführten Gase an Wasser wird nothweniger Weise durch Erniedrigung der Temperatur in Folge der Wasserersetzung durch Kohle und durch Beeinträchtigung des Contactes zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die Bildung der Cyanide verzögern und die Ammoniakbildung begünstigen.

Die ausserordentliche Beständigkeit des Ammoniumcyanids bei hohen Temperaturen lässt darauf schliessen, dass Ammoniak unter diesen Verhältnissen nur in Gegenwart einer sehr widerstandsfähigen Substanz bestehen kann, an welche es gebunden ist. Wenn man aber zugibt, dass Ammoniak bei hohen Temperaturen in Berührung mit Kohle zersetzt wird, so kann man auf der anderen Seite auch nicht zugeben, dass es unter denselben Bedingungen überhaupt gebildet wird. Gewiss ist nur, dass sich Cyan nicht nur bilden kann, sondern thatsächlich entsteht. Jedenfalls führen diese Umstände immer wieder zu dem Schlusse, dass die Temperatur allein entscheidend ist, ob Ammoniak oder Cyan aus sonst gleichen Materialien und unter gleichen Bedingungen hervorgehen soll.

Bei hinreichender Temperatur wird Wasser durch Kohle in Kohlenoxyd, welches ohne Einfluss auf die Ammoniakbildung ist, und Wasserstoff zersetzt. Letzterer in statu nascendi ist gewiss zur Bindung von Stickstoff sehr geneigt. Überschüssiges Wasser ist ohne Einfluss auf das aus Stick-

stoff und Wasser gebildete Ammoniak, denn dieses ist noch beständig bei Temperaturen, bei welchen Wasser durch Kohlenstoff schon zerlegt wird. Steigert sich die Temperatur derartig, dass Cyanbildung aus Stickstoff direct oder aus Ammoniak eintritt, so ist überschüssiges Ammoniak der Cyanbildung durchaus nicht hinderlich, sogar günstig, da sich das sehr beständige Cyanammon bildet; überschüssiges Wasser dagegen zersetzt Cyan bei hohen Temperaturen. Die Gegenwart mässiger Mengen Wasser muss daher als günstig betrachtet werden. Dieses Verhalten gibt auch noch den Wink, einen Ofen bei wechselnden Temperaturen oder zwei in Verbindung stehende Öfen bei verschiedenen Temperaturen zu betreiben, so dass ein Ofen Ammoniak producirt, der andre dieses Ammoniak in Cyan umwandelt.

8. Der Einfluss anderer Gase auf die Absorption des Stickstoffs durch Kohlenstoff. Der Einfluss der Kohlenoxyde ist nicht genau bekannt. Bramwell zog das Vorhandensein der Kohlensäure beim Stickstoff demjenigen des Kohlenoxyds vor; trotzdem doch erstere in Berührung mit glühendem Kohlenstoff stets oxydirend auf letzteren und höchst wahrscheinlich auch auf Cyan einwirkt. So viel steht nur fest, dass jedes fremde Gas, abgesehen von seinen sonstigen Eigenschaften, durch seine blosser Gegenwart die Concentration des Stickstoffs verringert und dadurch hemmend auf die Reaction einwirkt. Die Einwirkung der Feuergase CO , CO_2 , SO_2 u. dgl. auf freies Cyan ist niemals gründlich untersucht, obgleich mehrfach die Vermuthung ausgesprochen ist, dass ein Einfluss derselben auf den Cyanbildungsprocess unverkennbar sei.

9. Der Einfluss der Kohlenwasserstoffe. Positive Resultate liegen bis auf die kleinen Versuche von Levoir und Romily nicht vor. Bei diesen wurde durch Verbrennen eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen (Leuchtgas) und Ammoniak Ammoniumcyanid erhalten.

10. Einfluss von Druck. Newton bemerkt, dass die Production von Cyan durch einen gewissen Druck in dem Ofen und durch Reibung zwischen Gasen und festen Stoffen vermehrt werde. Hoher Druck wurde jedoch niemals bei Versuchen angewandt, und sind die bis jetzt versuchten Apparate für Cyanide und Ammoniak für Druck nicht geeignet. Jedenfalls sprechen Resultate, welche in ähnlichen Fällen durch Druck erreicht wurden, für Anwendung desselben auch bei diesem Verfahren. Verbrennung in gepresster Luft ist lebhafter,

als unter normalem Druck. Es wird eine grössere Anzahl Moleküle in einem bestimmten Raume und in einer bestimmten Zeit mit einander in Berührung gebracht als unter normalen Verhältnissen und ist kein Grund vorhanden, daran zu zweifeln, dass auch die Cyan- oder Ammoniakbildung unter solchen Verhältnissen beschleunigt würde.

Die bis heute vorliegenden Versuchsergebnisse führen somit zu folgenden Schlüssen:

1. Die zur Cyanbildung erforderliche Temperatur ist nicht so hoch, als anfangs vermuthet wurde, doch ist immerhin helle Rothglut nöthig; für Ammoniak nur dunkle Rothglut.

2. Die Gegenwart freien Sauerstoffs ist zu vermeiden.

3. Wasser in geringer Menge hindert die Cyanbildung nicht, grössere Mengen sind wahrscheinlich zur Ammoniakbildung erforderlich.

4. Die langdauernde Berührung von Stickstoff und Kohle ist weniger von Wichtigkeit, als gründliche Mischung aller an der Reaction theilnehmenden Stoffe.

5. Die Gegenwart einer kräftigen Basis ist Grundbedingung; unter gewissen Verhältnissen kann auch Ammoniak als Basis dienen.

6. Alkalien sind als Basen vorzuziehen, besonders Kali, wahrscheinlich in Folge der Wirkung des leicht reducirten Metalles. Baryt wieder ist die beste Basis der alkalischen Erden.

7. Ammoniak und Cyan entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach unter sonst gleichen Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenem Wassergehalte der Gase.

8. Kohlenoxyd und andre reducirende Gase sind vielleicht von günstigem Einflusse, während Sauerstoff, Kohlensäure, Dampf im Überschuss ohne Zweifel nachtheilig wirken. Die Wirkung von Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff ist nicht bekannt, aber wohl kaum günstig.

9. Kohlenwasserstoffe wirken günstig und gestatten unter geeigneten Verhältnissen sowohl die Bildung von Cyan wie von Ammoniak ohne Mitwirkung einer andern Base.

10. Der Einfluss von Druck ist nicht untersucht, aber wohl eines Versuches werth. —

Ch. A. Fawsitt (J. Chem. Ind. 1890 S. 30) spricht sich wesentlich im gleichen Sinne aus.

B.