

trazodiphenyl, so entsteht bei Gegenwart von viel α -Naphtylamin- ε -disulfosäure eine reine blaue Farbe, während die neue ε -Amidonaphtolsulfosäure damit nur einen braunen Niederschlag bildet. Diazotirt man einen anderen Theil der obigen Lösung, so erzeugt die entstandene Diazoverbindung mit α -Naphtollösung eine carmoisinrothe Farbe, wenn viel unzersetzte Substanz anwesend ist, während die ε -Amidonaphtolsulfosäure ohne Wirkung ist, weil nur eine Nitrosoverbindung mit Nitrit entsteht. Die Schmelze kommt auf ein Eisenblech und wird danach in etwa 30 k Salzsäure von 12° Bé. gelöst. Es tritt geringe Erwärmung und Abscheidung beider Säuren, der ε -Amidonaphtolsulfosäure und unersetzter Substanz ein. Beide wurden abfiltrirt und gepresst, wobei 2,8 k Presskuchen erhalten wurden. Diese nochmals in 6 k Wasser mit 500 g Soda gelöst, ergaben beim Behandeln mit Kochsalz etwa 500 g einer krystallinischen Substanz, die als das saure Natronsalz der unersetzten α -Amidonaphtalin- ε -disulfosäure erkannt wurde.

Das Filtrat hiervon, etwa 8,7 k, wurde mit Salzsäure gefällt, abfiltrirt und gepresst. Durch wiederholtes Behandeln dieser Presskuchen mit 3 bis 4 l Wasser, Abfiltriren und Pressen, erhält man schliesslich die reine ε -Amidonaphtolsulfosäure. Diese wurde nochmals in verdünnter Sodalösung unter Zusatz von etwas Bisulfittlösung aufgenommen und nach dem Filtriren heiss mit Salzsäure gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurden 84 g der ε -Amidonaphtolsulfosäure erhalten, deren Gehalt durch Nitritlösung bestimmt werden kann.

5 g verbrauchten 1,45 g Nitrit; danach war die Säure 100 proc.

2. Versuch. Bei einem 2. Versuch wurde die Schmelze 8 Stunden bei innen 190°, aussen 240 bis 250° erhitzt und dabei weder die eine noch die andere Säure erhalten.

3. Versuch. 450 g α -amido-naphtalin- ε -disulfosaures Natron, 350 g Ätznatron und 450 g Wasser wurden 7 bis 8 Stunden bei 180 bis 190° im Autoclaven bei einem Druck von 12 Atm. erhitzt und dabei 150 g ε -Amidonaphtolsulfosäure erhalten. Unersetztes α -amidonaphtalin- ε -disulfosaures Natron wurde nicht zurückgehalten. Diese Säure gibt mit diazotirter Meldola'scher Base kein brauchbares Schwarz.

Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium.

Von

Dr. L. L. De Koninck, und
ord. Professor
an der Universität Lüttich

Dr. E. Prost,
1. Assistent für anal. Chemie
an derselben Universität.

[Schluss von S. 468 d. Z.]

Einfluss des Ammoniumnitrates. Bei der Analyse von Erzen muss man häufig in Folge der Verwendung der Salpetersäure zum Lösen der Probe oder zur Oxydation der Eisensalze, mit ammoniumnitrathaltigen Lösungen arbeiten; der etwaige Einfluss dieses Salzes musste also durch Versuche festgestellt werden.

Zur Ausführung derselben wurden 20 cc ZnCl_2 , 50 cc Ferrocyankaliumlösung, viertelnormal für Zink, 50 cc NH_4Cl und 100 cc Wasser angewendet. Nach viertelstündiger Einwirkung wurde mit ZnCl_2 zurücktitrirt.

No.	NH_4NO_3	ZnCl_2 zurück	ZnCl_2 im Ganzen
1	0	4,55	24,55
2	2 g	4,55	24,55
3	3 g	4,55	24,55

Das Ende der Reaction lässt sich deutlich erkennen.

Das Ammoniumnitrat beeinflusst mithin in keiner Weise die Analyse, wenigstens in den angewendeten Mengen, welche die der Praxis übertreffen. Wir haben es nicht für nöthig gehalten, die Versuche in dieser Richtung weiter auszudehnen.

Einfluss der Salzsäure. Für jeden der folgenden Versuche wurden 20 cc ZnCl_2 , 50 cc Ferrocyankaliumlösung, viertelnormal für Zink, 50 cc NH_4Cl und 110 cc eines Gemenges von Wasser und fünffach normaler Salzsäure in den angegebenen Verhältnissen verwendet.

No.	HCl	H_2O	ZnCl_2 zurück		ZnCl_2 im Ganzen	
			1. Reihe	2. Reihe	1. Reihe	2. Reihe
1	10	100	5,00	4,85	25,00	24,85
2	20	90	4,80	4,71	24,80	24,71
3	30	80	4,75	4,56	24,75	24,56
4	30	80	4,60	—	24,60	—
5	40	70	4,40	4,46	24,40	24,46
6	50	60	4,20	4,21	24,20	24,21
7	50	60	4,40	—	24,40	—
8	60	50	4,05	3,91	24,05	23,91
9	70	40	3,75	3,72	23,75	23,72

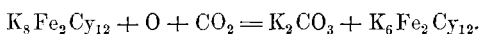
Gerade so wie in den Versuchen über den Einfluss des Ammoniumchlorides wird man den Regelmässigkeitsunterschied zwischen den Resultaten der ersten und zweiten Reihe bemerken. Der Grund hierfür ist derselbe wie in dem vorhergehenden Falle: Die Titration für die zweite Reihe wurde erst nach zeitweiligem Digeriren — 20 Minuten bei No. 1 bis 40 Minuten bei No. 9 — ausgeführt, während für die erste Reihe unmittel-

bar nach dem Mischen titirt wurde, ohne Rücksicht auf die seit der Zugabe des Ferrocyankaliums zur Zinklösung verflossene Zeit.

Man wird bemerken, dass der Einfluss der Salzsäure vergleichbar ist dem des Ammoniumchlorids; je grösser der Säuregehalt, desto mehr Ferrocyankalium muss man zufügen, um das Zink vollständig zu fällen oder wenigstens um das Ende der Reaction durch den Indicator nachzuweisen. Man kann sich hier diese Thatsache dadurch erklären, dass sich, was ja auch wirklich der Fall ist, die Cyandoppelverbindung von Eisen und Uran in der Säure löst. Man kann daher annehmen, dass ein Überschuss von Ferrocyankalium nöthig ist, um noch mit dem Uransalze zu reagiren.

Wie schon beim Ammoniumchlorid bemerkt wurde, wird man also, um sehr genaue Resultate zu erhalten, mit Lösungen von annähernd constantem Säuregehalt arbeiten müssen, sowohl bei den Bestimmungen selbst wie bei der Feststellung des Titers der Ferrocyankaliumlösung, und zwar wird dies auf experimentellem Wege geschehen müssen. Diese Vorschläge sind übrigens bereits von anderen Autoren gemacht worden.

Einfluss der Schwefligsäure. Eine frischbereitete Ferrocyankaliumlösung ist sehr wenig gefärbt, aber nach einiger Zeit nimmt sie eine ziemlich intensive gelbliche Färbung an, welche von einer schwachen Oxydation an der Luft oder wahrscheinlich von der gleichzeitigen Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure herrührt:



Wenn man eine Zinkbestimmung mittels einer solchen Lösung vornimmt, so kann man, nachdem der Niederschlag sich völlig zu Boden gesetzt hat, leicht sehen, dass die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Farbe besitzt. Diese Färbung, welche Galletti der Auflösung des Eisenzincyanürs in der sauren Flüssigkeit zuschrieb, rührt von Ferrocyankalium her; man kann das leicht mittels Eisenchlorid nachweisen.

Wenn man bei Erzanalysen die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandeln muss, um Kupfer, Cadmium und andere Metalle zu fällen, so müssen, ehe man das Eisen durch Ammoniak fällen kann, die Salze desselben zuvor durch Salpetersäure oder Brom wieder oxydirt werden.

Als wir bei unseren ersten Versuchen über die Anwendbarkeit des Verfahrens zu Erzanalysen, wovon weiter unten die Rede sein wird, zur Oxydation, wie dies meist geschieht, Salpetersäure verwendeten, haben wir bemerkt, dass die Flüssigkeit schliesslich, nachdem der Niederschlag sich gesetzt

hatte, eine gelbliche Färbung besass, und zwar eine bedeutend intensivere als diejenige, die bei der Verarbeitung von Erzen, welche frei von Kupfer u. s. w. waren, erhalten wurde.

Da die Lösungen der letzteren Erze nicht mit Schwefelwasserstoff behandelt waren, brauchten sie auch nicht der Oxydation wieder unterworfen zu werden. Wir konnten leicht feststellen, dass die besprochene Erscheinung die Folge einer theilweisen Oxydation des Ferrocyankaliums durch Salpetersäure war⁴⁾. Letztere kommt von dem Ammoniumnitrit, welches sich durch Einwirkung von Ammoniak auf die salpetrigen, nach der Oxydation der Eisensalze durch Salpetersäure entstandenen Verbindungen bildet. In dem ammoniakalischen Filtrate des Eisenhydrats lässt sich thatsächlich Salpetersäure nachweisen, denn wenn man zur Lösung etwas Kaliumjodid hinzufügt und dann ansäuert, färbt sich dieselbe stark durch ausgeschiedenes Jod. Ganz ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn man überschüssiges Brom zur Oxydation der Eisensalze verwendet und dann Mangan und Eisen durch Ammoniak fällt. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das überschüssige Brom entsteht wohl eine geringe Menge Ammoniumhypobromit oder -bromat, denn wenn man die Flüssigkeit ansäuert, bildet sich eine geringe Menge freien Broms, und wenn man unter diesen Bedingungen direct mit Ferrocyankalium titirt, kann man die Bildung von Ferricyankalium nachweisen. Wir vermeiden diese verschiedenen Fehlerquellen, indem wir die ammoniakalische Lösung, vor dem Ansäuern, mit etwas Natriumsulfit versetzen; wir erzielen durch diese Behandlung Flüssigkeiten, welche nach dem Titiren und nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, völlig farblos sind. Ehe wir jedoch den Gebrauch des Natriumsulfits empfehlen könnten, haben wir uns davon überzeugen müssen, dass auch ein Überschuss desselben nicht nachtheilig wirkt. Das ist der Zweck der folgenden Versuche.

Zur Verwendung kamen jedesmal 20 cc $ZnCl_2$, 50 cc Ferrocyankalium, viertelnormal für Zink, 15 cc HCl und 100 cc Wasser; nach 15 bis 20 Minuten wurde zurücktitirt. Die benutzte Natriumsulfitlösung war annähernd normal (125 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ auf 1 l).

No.	Na_2SO_3	$ZnCl_2$ zurück	$ZnCl_2$ im Ganzen
1	—	4,65	24,65
2	—	4,62	24,62
3	10 cc = 1,25 g	4,69	24,69
4	10 cc = 1,25 g	4,70	24,70

⁴⁾ Reaction von Schäffer: Sill. amer. Jl. [2] 12, 1851, 117. S. a. Van Deventer, Ber. 26, 1893, 589, und Van Deventer u. Jürgens, das. 932.

Die mit Natriumsulfit versetzten Lösungen verbreiteten einen starken Geruch nach schwefliger Säure. Das Ende des Versuches gibt sich bei den schwefligsauren Lösungen etwas langsamer, aber ebenso sicher zu erkennen als bei den schwefligsäurefreien, jedoch wird bei den ersten die braune Farbe des Eisen-Urancyanids nach und nach schwächer und verschwindet sogar, falls dieselbe sehr gering war, nach einigen Minuten.

Die Menge des angewandten Sulfits war beträchtlich und entsprach in molecularem Verhältnisse den 20 cc benutzten halbnormalen Zinklösung, während bei gewöhnlichen Bestimmungen 0,1 bis 0,2 cc normaler Sulfitlösung vollständig genügen. Es ist klar, dass bei diesem Mengenverhältniss der Einfluss auf den Indicator nicht in Betracht kommt, was wir zum Überfluss noch bei den zahlreichen Bestimmungen, bei denen wir uns des Natriumsulfits bedient haben, constatirt haben.

Einfluss des Broms. Obgleich es ohne Weiteres klar ist, dass zur Fällung des Mangans oder zur Oxydation der Eisensalze überschüssig zugesetztes Brom durch schweflige Säure unschädlich gemacht werden kann, haben wir uns doch durch besondere Versuche noch davon überzeugt.

1. 20 cc $ZnCl_2$ wurden durch 10 cc gewöhnlichen Ammoniaks alkalisch gemacht und dann durch 30 cc HCl angesäuert. Darauf wurden 100 cc Wasser und 50 cc Ferrocyankaliumlösung, viertelnormal für Zink, hinzugefügt.

2. 20 cc $ZnCl_2$ wurden mit 15 cc Bromwasser versetzt und dann wie Lösung No. 1 behandelt. Durch Hinzufügen von Säure wird die Flüssigkeit dunkelgelb; man vertreibt einen Theil des Broms durch Kochen, zerstört den Rest durch einige Tropfen Natriumsulfit, kühlt ab und fügt 50 cc Ferrocyankaliumlösung hinzu.

No.	Br	$ZnCl_2$ zurück	$ZnCl_2$ im Ganzen
1	ohne Brom	4,45	24,45
2	mit Brom	4,50	24,50

Der Einfluss, welchen das Brom hätte haben können, ist mithin gänzlich durch das Natriumsulfit aufgehoben.

Einfluss der zur Oxydation der Eisensalze verwendeten Salpetersäure. Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, uns von der Möglichkeit zu überzeugen, mittels Natriumsulfit genau die Wirkung der salpetrigen Säure, welche sich unter den angegebenen Bedingungen in Folge der Oxydation der Eisensalze durch Salpetersäure bildet, aufzuheben. Weiter unten wird ein Beispiel diesen Einfluss darthun.

Zur Verwendung kam ein kupfer- und eisenhaltiger Galmei. Fünf Versuche, welche sowohl mittels Schwefelnatrium wie mit

Ferrocyankalium unter Zugabe von Natriumsulfit nach der Oxydation mit Salpetersäure ausgeführt wurden, ergaben einen Gehalt von 23,94 bis 24,30 Proc. Zink. Dieser Galmei gab nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und der Oxydation der Eisensalze durch Salpetersäure in zwei gleichen Theilen (100 cc) der Lösung:

A. Bei einer 1. Probenahme 30,84 u. 30,84 Proc. Zn
B. - - - 2. - - - 31,32 u. 31,48 - -

d. h. einen Versuchsfehler von mehr als 7 Proc. auf 100 Th. des Erzes und annähernd 30 Proc. auf 100 Th. des darin enthaltenen Zinks.

Die Flüssigkeit besass schliesslich, nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, eine höchst intensive gelbe Farbe. Die Übereinstimmung der oben angegebenen Werthe, welche einerseits mittels Schwefelnatrium, andererseits mittels Ferrocyankalium unter Zugabe von Natriumsulfit erhalten waren, zeigt bereits, dass der Einfluss der Salpetrigsäure durch dieses letztere Reagens aufgehoben werden kann. Wir haben trotzdem specielle Versuche zum Beweise unserer Behauptung unternommen.

Wir benutzten eine $\frac{1}{5}$ normale Natriumnitritlösung (6,9 g auf 1 l) und die in den vorigen Versuchen beschriebene Normallösung des Natriumsulfits in dem unten angegebenen Verhältniss. Die Lösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Man gibt nach einander in jedes Gefäss 30 cc $ZnCl_2$, das Sulfit, das mit Wasser auf 100 cc verdünnte Nitrit, 10 cc NH_4Cl , 10 cc HCl und 35 cc einer Ferrocyankaliumlösung, welche ungefähr halbnormal für Zink ist. Nachdem man mindestens 20 Minuten hat stehen lassen, titirt man mit der Zinkchloridlösung zurück.

No.	NaNO ₂ $\frac{1}{5}$ normal	Na ₂ SO ₃ normal	$ZnCl_2$ zurück	$ZnCl_2$ im Ganzen
1	0 cc	0,5 cc	3,94	33,94
2	1	1,0	3,93	33,93
3	2	2,0	3,90	33,90
4	5	3,0	3,88	33,88
5	10	5,0	3,90	33,90

Das Sulfit hebt mithin die Wirkung des Nitrits vollkommen auf; die schliesslich erhaltene Flüssigkeit ist gänzlich farblos⁴⁵⁾.

Einfluss des Mangans. Das Mangan, welches sich zuweilen in geringer Menge in Zinkerzen findet, erfordert zu seiner Abscheidung ganz besondere Sorgfalt. Man hat zwar wohl angenommen, dass es in saurer Lösung nicht durch Ferrocyankalium gefällt würde und dass es mithin ohne Einfluss sei. Es genügt jedoch ein qualitativer Versuch, um sich zu vergewissern, dass zur völligen

⁴⁵⁾ Siehe auch die Beobachtungen am Schlusse unserer Arbeit.

Vermeidung der Fällung von Eisen-Mangan-cyanid der Säuregehalt der Flüssigkeit ein derartiger sein müsste, dass auch die Fällung des Zinks dadurch beträchtlich beeinflusst werden würde. Wir haben trotzdem einen directen Versuch angestellt. Benutzt wurden 20 cc ZnCl_2 , 50 cc Ferrocyankalium, viertelnormal für Zink, 50 cc NH_4Cl , 10 cc HCl und 100 cc Wasser. Diese Mischung wurde 15 Minuten lang sich selbst überlassen. Eine der beiden Lösungen wurde vor der Zugabe des Ferrocyankaliums mit einer Manganchlorürlösung, welche 0,0275 g Mn (entsprechend 2 cc einer halbnormalen Lösung) enthielt, versetzt.

No.	Mn	ZnCl_2 zurück	ZnCl_2 im Ganzen
1	0	4,50	24,50
2	0,0275	2,27	22,27

Das Mangan hat also auf das Ferrocyankalium wie 2,23 cc einer halbnormalen Zinkchloridlösung gewirkt; man sieht daraus, dass es zu seiner Fällung wenigstens ebenso viel Ferrocyankaliumlösung wie das Zink bedarf⁴⁶⁾ und dass es daher vor der Bestimmung dieses letzteren vollständig entfernt werden muss.

V. Anwendung des Verfahrens auf die Bestimmung des Zinks in Erzen. Die maassanalytische Bestimmung des Zinks durch Ferrocyankalium in saurer Lösung in Erzen und in metallurgischen zinkhaltigen Producten erfordert die vorherige Entfernung der Metalle, welche in den Versuchsbedingungen von dem Reagens gefällt werden könnten, also des Kupfers, Cadmiums, Eisens, Mangans u. a. Das sind kurz gesagt dieselben, welche man auch bei Benutzung der Schwefelnatriummethode ausscheiden muss; der einzuschlagende Weg wird also beinahe derselbe sein, welchen man für die Vorbereitung der Lösung bei dem Schaffnerschen Verfahren wählt.

Die schliesslich resultirende ammoniakalische Lösung, welche ein bei allen Versuchen mehr oder weniger constantes Quantum ammoniakalischer Verbindungen enthält, wird vor dem Neutralisiren mit einigen Tropfen Natriumsulfatlösung versetzt, um etwaige wenn auch noch so schwache schädliche Einflüsse auf die Genauigkeit der Resultate zu vermeiden. Zu dieser Lösung fügt man Salzsäure bis zur Neutralisation und dann eine ziemlich constante Quantität in Überschuss.

Hierzu gibt man ein abgemessenes Volumen Ferrocyankaliumlösung, und zwar einen Überschuss von etwa 20 bis 25 Proc. über die zur Fällung nothwendige Menge.

⁴⁶⁾ Wir haben die Absicht, diese Reaction und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Mangans genauer zu studiren.

Nachdem durch etwa viertelstündiges Stehen der Niederschlag schön weiss geworden ist, titirt man mittels einer neutralen oder schwach sauren Zinkchloridlösung von bekanntem Gehalte das überschüssige Ferrocyankalium zurück, indem man sich zur Erkennung des Endes der Reaction der Tüpfelmethode unter Benutzung einer Uransalzlösung bedient.

Anzuwendende Lösungen. A. Eine Zinkchloridlösung vom Titer $T_{\text{Zn}} = 0,010$ g, d. h. eine Lösung, welche im Liter 10 g Metall⁴⁷⁾ enthält und annähernd neutral ist. Zur Darstellung dieser Lösung löst man 10 oder 20 g reines Zink in möglichst wenig Salzsäure in einem Messkolben von 1 bez. 2 l Inhalt unter schwacher Erwärmung auf. Nach vollständiger Lösung bringt man die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte des beabsichtigten Volumens, neutralisirt die überschüssige Säure durch Potasche oder Sodalösung bis zum Eintritt einer dauernden schwachen Trübung, welche man durch tropfenweises Zufügen von Salzsäure wieder beseitigt. Wenn die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt zur Erzielung einer gleichmässigen Mischung.

B. Eine Lösung von Ferrocyankalium. Obgleich wir uns bei unseren Versuchen mit Vortheil der Normallösungen bedient haben, haben wir es doch vorgezogen, für Erzanalysen dieser Lösung den Titer $T_{\text{Zn}} = 0,00625$ g zu geben, d. h. um $\frac{1}{4}$ höher als der Titer $T_{\text{Zn}} = 0,005$ g ist.

Wenn, wie meist bei technischen Analysen, die Menge des zu bestimmenden Zinks annähernd bekannt ist, wird man 2 cc dieser Ferrocyankaliumlösung für jedes angenommene Centigramm Zink anwenden; man wird so den von uns empfohlenen Überschuss von etwa 25 Proc. haben. Nach der Gleichung $3 \text{ZnCl}_2 + \text{K}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} = \text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 6 \text{KCl}$ muss die Ferrocyankaliumlösung auf 1 l die durch die folgende Proportion ausgedrückten Gewichtstheile enthalten:

$$195,33 : 843,52 = 6,250 \text{ g} : x$$

$$3 \text{Zn} \quad \text{K}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$$

wo $x = 26,990$ g.

Diese Gewichtsmenge wird man mithin bei Benutzung reinen Ferrocyankaliums anwenden müssen, im anderen Falle nimmt man ein wenig mehr, bestimmt, wie wir unten sehen werden, den Titer der Flüssigkeit und verdünnt demgemäss bis zum gewünschten Titer mit Wasser auf.

⁴⁷⁾ Eine Lösung von Kaliumzinksulfat lieferte uns nicht so befriedigende Resultate bei der Tüpfelprobe.

Wir wollen noch bemerken, dass es in Anbetracht des Einflusses der Säure und des Ammoniumchlorides der zu analysirenden Lösung in jedem Falle vorzuziehen ist, den Titer durch Versuche zu bestimmen. Es ist übrigens keineswegs nothwendig, den Titer der Lösung genau zu kennen, wenn man Vergleichsanalysen mit reinem Zink ausführt. In diesem Falle genügt es, wenn man 27 g Handelsproduct auf der Handwaage abwägt, auflöst und auf 1 Liter auffüllt.

C. Der Indicator. Eine 1proc. Lösung von krystallisirtem Urannitrat in destillirtem Wasser.

Experimentelle Bestimmung des Titers der Ferrocyanalkaliumlösung und ihrer volumetrischen Beziehung zur Zinklösung. Um den Einfluss, welchen die Säure und die Ammoniaksalze auf die Bestimmung ausüben, auszugleichen, müssen die Zinklösung und die Ferrocyanalkaliumlösung bei ihrer Einstellung möglichst denselben Bedingungen unterworfen sein wie bei der Erzanalyse. Deshalb wurde folgender Weg eingeschlagen:

Man bringt in ein Becherglas 20 cc der Zinkchloridlösung, 50cc Ammoniumchlorid⁴⁸⁾, 2 Tropfen Natriumsulfit⁴⁹⁾ und schliesslich 10 cc Salzsäure⁵⁰⁾. Mit Ausnahme der Zinklösung, welche man mit Vortheil mittels einer genau geachteten Pipette entnimmt, werden die Messungen sehr schnell mittels eines gewöhnlichen Maasscylinders ausgeführt.

In die Mischung giesst man 40 cc Ferrocyanalkalium, was, wie wir bereits oben bemerkten, einem Überschusse von etwa 25 Proc. gleichkommt; man mischt gut und lässt 10 bis 15 Minuten stehen. Dann ist der vorher gelatinöse Niederschlag zusammenhängend geworden und hat sich niedergesetzt.

Man titirt dann mit der Zinklösung zurück, indem man nach jeder Zugabe mittels einer Glasröhre, welche man von Zeit zu Zeit herauszieht, um deren Inhalt mit der übrigen Lösung zu mischen, stark schüt-

telt. Eine Glasröhre ist für die Tüpfelmethode bequemer als ein Glasstab.

Nach jeder Zugabe des Zinkchlorides entnimmt man der Mischung mittels der Glasröhre ein wenig Flüssigkeit und lässt einen Tropfen derselben in die Vertiefung einer Porzellanplatte, in welcher sich ein Tropfen des Indicators befindet, fallen.

Man richtet sich in Bezug auf die Menge der jedesmal hinzuzufügenden Zinkchloridlösung nach der Intensität der Färbung, die bei der Berührung mit dem Uransalz hervorgebracht wird, und man hört auf, wenn man nach Zugabe von 1 oder 2 Tropfen Zinkchloridlösung selbst nach 2 Minuten keine Spur einer bräunlichen Färbung erhält, während diese bei der vorhergehenden Tüpfelprobe noch bemerkt wurde.

Das Ende des Versuches lässt sich genau und leicht erkennen, zumal wenn man die auf einander folgenden Tüpfelproben vergleicht.

Die soeben beschriebene Operation erlaubt, ein für alle Mal die Werthbeziehung der beiden Lösungen und den Titer der Ferrocyanalkaliumlösung festzustellen. Letztere hält sich in der That ohne nennenswerthe Änderung, wenn man sie vor dem Sonnenlichte geschützt aufbewahrt. Höchstens bildet sich eine kleine Menge Ferricyanalkalium, wie wir bereits oben bemerkten. Diese Änderung beeinflusst jedoch die Resultate nicht, wenn man unserem Vorschlage gemäss ein wenig Natriumsulfit zu der zu titrirenden Flüssigkeit hinzugibt. Unter dem Einfluss der schwefligen Säure wird das Ferrisalz wieder in das Ferrosalz übergeführt.

Ausführung der Erzanalyse. — Herstellung der Lösung. Man behandelt 2,5 g des bei 100° getrockneten Erzes mit Königswasser, falls es sich um eine Blende handelt, oder mit rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,2), wenn man einen Galmei vor sich hat. Nach beendeter Einwirkung verdunstet man zur Trockne, um die Kieselsäure in die unlösliche Form überzuführen, nimmt den Rückstand mit 5 cc rauchender Salzsäure und ein wenig Wasser auf, erhitzt einige Zeit, um sicher zu sein, dass die beim Abdampfen gebildeten basischen Salze sich gelöst haben, fügt 50 bis 60 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf etwa 70°. Dann leitet man durch die Flüssigkeit einen mässig starken Strom Schwefelwasserstoff und fügt während dessen in mehreren Malen 100 cc Wasser hinzu, um die Fällung des Cadmiums und Bleies zu begünstigen, welche in stark saurer Lösung nicht gefällt wären. Man muss aber andererseits auch ein zu langes Einleiten von Schwefelwasserstoff und eine zu

⁴⁸⁾ Man löst 200 g auf 1 l, also eine fast 4fach normale Lösung. Die Menge des zur Flüssigkeit gegebenen Ammoniumchlorides ist beträchtlich; es wäre zwar wünschenswerth, weniger zu nehmen, doch muss man obige Menge anwenden, welche der bei Erzanalysen durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung erhaltenen etwa gleichkommt (s. u.).

⁴⁹⁾ Eine 10proc. Lösung von krystallisirtem Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Da man sehr wenig von diesem Reagens gebraucht, und da die Lösung sich an der Luft verändert, hat es keinen Zweck, sehr viel davon auf einmal zu bereiten.

⁵⁰⁾ Spec. Gew. 1,075. Diese Säure ist annähernd 5fach normal — 182 g HCl auf 1 l.

starke Verdünnung vermeiden, um nicht etwa auch Zink mitzufallen.

Die Schwefelverbindungen werden auf einem Filter zusammen mit der Kieselsäure gesammelt, falls man diese nicht bestimmen will; man wäscht mit 100 cc Wasser, welches mit 5 cc Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Das Waschen ist beendet, wenn das Waschwasser, nachdem es durch Ammoniak alkalisch gemacht ist, mit Schwefelnatrium nicht mehr den geringsten Niederschlag gibt. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs zum Kochen erhitzt, dann abgekühlt, mit 10 cc rauchender Salzsäure und, je nach dem Eisengehalte, mit 10 bis 25 cc gesättigter wässriger Bromlösung versetzt, um die Eisensalze wieder zu oxydiren und die Fällung des Mangans zu begünstigen. Dann wird die Flüssigkeit nach und nach unter beständigem Rühren in einen geaichten Messkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt gegossen; in demselben sind zuvor 100 cc concentrirte Ammoniaklösung (spec. Gew. 0,93) und 10 cc einer Ammoniumbicarbonatlösung⁵¹⁾, die mehr oder weniger in der Kälte gesättigt ist (20 bis 25 Proc.), gegeben. Man lässt erkalten, fügt Wasser bis zur Marke hinzu, schüttelt, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen, dann lässt man den Niederschlag sich zu Boden setzen und filtrirt unter Benutzung eines trockenen Filters und trockener Apparate.

Die hier beschriebene Methode wird man nur bei der Herstellung der Lösung für die Analyse sehr complicirt zusammengesetzter Erze anwenden. Es versteht sich von selbst, dass bei Abwesenheit der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, die Behandlung mit diesem Reagens fortfallen wird, ebenso wie die Oxydation der Eisensalze, da eine Reduction derselben ja garnicht stattgefunden hat.

Die Zugabe von Brom wird nur dann Zweck haben, wenn das betreffende Erz manganhaltig ist. Wenn das Erz Metalle enthält, welche die Behandlung mit Schwefelwasserstoff erfordern, Mangan jedoch nicht enthält, so kann man auch die Oxydation der Eisensalze durch Kochen mit Salpeter-

säure bewirken. Dieses Verfahren bietet unserer Ansicht nach keinen Vortheil, vielleicht abgesehen davon, dass man nicht genöthigt ist, mit dem lästigen Brom zu arbeiten.

Man gibt zu 100 cc des ammoniakalischen in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Filtrates einige Tropfen Natriumsulfit und darauf ganz allmählich Salzsäure (spec. Gew. 1,075), bis eben ein kleines Stück Lackmuspapier, welches man in die Flüssigkeit geworfen hat, durch rothe Färbung zeigt, dass der Neutralisationspunkt erreicht worden ist (ca. 30 cc); man macht dann die Mischung durch 10 cc derselben Säure deutlich sauer.

Wenn durch das Ansäuern, die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom gefärbt wird, muss man nochmals ein wenig mehr Natriumsulfit, als zum Verschwinden der Färbung gerade genügt, hinzufügen.

In die so vorbereitete Lösung lässt man unter Umrühren die Ferrocyankaliumlösung fliessen, und zwar um 20 bis 25 Proc. mehr, als zur vollständigen Fällung des in den zur Bestimmung verwendeten 100 cc enthaltenen Zinks nothwendig ist.

Da 100 cc Lösung das Zink von 0,5 g Erz enthalten, erkennt man leicht nach dem, was oben gelegentlich des für die Ferrocyankaliumlösung gewählten Titors gesagt wurde, dass man für diese 100 cc eine Flüssigkeitsmenge anwenden muss, welche durch den Procentgehalt angegeben wird. Man wird also z. B. 38 cc nehmen müssen, wenn man ein Erz mit annähernd 38 Proc. Zink zu analysiren hat. In der Praxis wird man die Zahl abrunden und in obigem Falle 40 cc benutzen. Man hat so den Vortheil, geaichte Pipetten⁵²⁾ verwenden zu können, welche für wiederholtes Abmessen derselben Flüssigkeit bequemer sind als Büretten und auch bei schnellem Arbeiten unserer Meinung nach genauere Resultate erzielen lassen.

Wenn man nicht mit genügender Annäherung den Zinkgehalt des Erzes kennt, ermittelt man durch einen besonderen Versuch das erforderliche Volumen an Ferrocyankaliumlösung. Zu diesem Zwecke behandelt man 50 oder 100 cc der ammoniakalischen Lösung in der oben angegebenen Weise, lässt dann langsam unter gutem Umrühren die Ferrocyankaliumlösung hinzufliessen, bis die Probe mit Urannitrat selbst nach Verlauf einiger Zeit ausgeführt eine schwache, aber deutlich braune Färbung er-

⁵¹⁾ Es wäre wünschenswerth, eine geringere Menge Ammoniak und Ammoniumbicarbonat zu verwenden, um den Gehalt an Salmiak möglichst zu beschränken, jedoch müsste man dann untersuchen, ob dadurch nicht die Menge des durch das Eisen- und Aluminiumhydrat zurückgehaltenen Zinks vermehrt würde. Da wir jedoch gegenwärtig nicht Zeit hatten, diese Frage zu studiren, haben wir die heute allgemein angewandte Methode, betreffend die Darstellung der Lösung für die Bestimmung nach dem Verfahren Schaffner beibehalten.

⁵²⁾ Wir haben uns zu diesem Zwecke eine Reihe geaichter Pipetten von 5 bis 50 cc, um je 5 cc aufsteigend, anfertigen lassen. Wir sind sehr damit zufrieden und empfehlen dieselben.

kennen lässt und dadurch einen wenn auch geringen Überschuss des Reagens anzeigt. Man benutzt für die endgültigen Bestimmungen ein Flüssigkeitsvolumen, welches das des Vorversuches um $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ übersteigt, oder natürlich das doppelte dieses Volumens, wenn man nur 50 cc Erzlösung für die Vorprobe angewendet hatte.

Nachdem man das Gemenge der Ferrocyanalkiumlösung und der Erzlösung 10 bis 15 Minuten hat stehen lassen, titirt man das überschüssige Ferrocyanalkium zurück; man verfährt dabei in der bei der Bestimmung des Titors angegebenen Weise.

Indem man die Menge des Zinks, welche in der zum Zurücktitriren benutzten Zinkchloridlösung (0,001 g in 1 cc) enthalten ist, von der der Ferrocyanalkiumlösung entsprechenden Menge abzieht, erhält man das in 0,5 g Erz enthaltene Gewicht des Zinks; multiplicirt man dieses mit 2, so erhält man in Centigrammen den Procentgehalt.

Bei Bestimmungen, welche die grösste Genauigkeit erfordern, oder bei contradictorischen Proben wird man vorzugsweise Vergleichsversuche ausführen, d. h. man wird Parallelbestimmungen mit denselben Reagentien anstellen, indem man einmal 2,5 g Erz benutzt, ein anderes Mal eine Lösung von reinem Zink, welche annähernd einen gleichen Zinkgehalt besitzt wie die Erzlösung. Man wird also z. B. 0,875 g Zink anwenden, wenn der Gehalt des Erzes ungefähr 35 Proc. beträgt.

Diese Vergleichslösung des Zinks wird erhalten, indem man in einem Messkolben von 0,5 Liter Inhalt die gewünschte Menge reinen Zinks mittels 20 cc rauchender Salzsäure auflöst. Hierzu fügt man ungefähr 100 cc Wasser, sodann 100 cc Ammoniak und 10 cc Ammoniumbicarbonatlösung, indem man genau so verfährt, wie beim Lösen des Erzes. Nach dem Abkühlen bringt man die Flüssigkeit durch Zufügen von destillirtem Wasser auf 500 cc.

Es ist bekannt, dass der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd Zink zurückhält, welches nicht vernachlässigt werden darf⁵³). Das Verfahren complicirt sich dadurch, indem man genöthigt ist, zur vollständigen Trennung doppelt zu fällen.

Bei vergleichenden Versuchen kann man jedoch, um dies zu umgehen, vor der Behandlung mit Ammoniak zur Vergleichslösung soviel einer Eisenchloridlösung von bekannter Concentration hinzufügen, dass die enthaltene Eisenmenge etwa derjenigen der

Erzlösung entspricht⁵⁴). Auf diese Weise wird der Einfluss des Eisens aufgehoben.

Man arbeitet gleichzeitig mit 100 cc der Vergleichslösung und mit 100 cc der Erzlösung; beide säuert man durch dieselbe Menge Säure an und fügt das gleiche Volumen Ferrocyanalkiumlösung hinzu (deren genauer Titer nicht bekannt zu sein braucht). Dann titirt man nach genügender Digestion des Niederschlages durch dieselbe Chlorzinklösung von genau bekanntem Gehalte zurück.

Der Procentgehalt in Centigrammen wird durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\text{Zn Proc.} = 2 [0,2 P + 0,01 (N - N')].$$

Darin bedeutet P das Gewicht des zur Herstellung der Vergleichslösung verwendeten Zinks, N und N' die Cubikcentimeter der Zinklösung (0,01 g Zink in 1 cc), welche einerseits zum Zurücktitriren der 100 cc Vergleichslösung (N) und der 100 cc Erzlösung (N') verbraucht sind.

Da man in beiden Fällen dieselbe Ferrocyanalkiummenge verbraucht hat, so muss auch das Gewicht des am Ende in jeder Versuchsflüssigkeit enthaltenen Zinks gleich sein.

Für die Vergleichslösung ist dieses Gewicht $\frac{1}{5} P = 0,2 P$, vermehrt um 0,01 g für jedes Cubikcentimeter Zinklösung, also 0,01 N und im Ganzen $0,2 P + 0,01 N$.

In der zweiten Lösung hat man das in 0,5 g Erz enthaltene Gewicht des Zinks, es sei = x; zu dieser Zahl muss man ebenfalls 0,01 g für jedes cc Zinklösung addiren. Man hat also

$$x + 0,01 N'.$$

Daher die Gleichung

$$x + 0,01 N' = 0,2 P + 0,01 N$$

und

$$x = 0,2 P + 0,01 (N - N').$$

Da man mit 0,5 g gearbeitet hat, so wird der Procentgehalt in Centigrammen durch 2 x ausgedrückt, d. h.

$$\text{Zn Proc.} = 2 x = 2 [0,2 P + 0,01 (N - N')].$$

Man darf nicht übersehen, dass, wenn N' grösser ist als N, der Ausdruck $N - N'$ negativ wird und dass die entsprechende Menge von 0,2 P abgezogen werden muss.

Beispiele. I. Es sei ein etwa 40 proc. Erz angenommen. Man wird zur Herstellung der Vergleichslösung 2,5 g $\cdot 0,4 = 1,0$ g nehmen.

Angenommen $N = 4,7$ cc und $N' = 4,1$ cc.

Der Procentgehalt wird sein:

$$\begin{aligned} \text{Zn Proc.} &= 2 [0,2 \cdot 1,000 + 0,01 (4,7 - 4,1)] \\ &= 2 [0,2 + 0,006] = 0,412, \text{ d. h. } 41,2 \text{ Proc.} \end{aligned}$$

⁵⁴) Zum bequemen Rechnen wird man sich in bekannter Weise eine Lösung herstellen, welche 25 g Eisen im Liter enthält. Die nöthige Flüssigkeitsmenge (1 cc für 1 Proc. Eisen) wird man mittels einer graduirten Pipette entnehmen.

⁵³) Prost und Hassreidter, Ztschr. f. angew. Ch. 1892.

II. Angenommen ein Erz mit ungefähr 30 Proc.; man wird für die Vergleichslösung 2,500 g . 0,30 = 0,750 g anwenden.

Es sei $N = 2,3$ cc und $N' = 3,9$ cc.

Der Procentgehalt ist dann:

$$\begin{aligned} \text{Zn Proc.} &= 2 [0,2 \cdot 0,750 + 0,01 (2,3 - 3,9)] \\ &= 2 [0,150 - 0,016] = 0,268, \text{ d. h. } 26,8 \text{ Proc.} \end{aligned}$$

Directe Titration. Bei fortlaufenden Versuchen, welche keine sehr grosse Genauigkeit erfordern, kann man direct titriren. Zu diesem Zwecke lässt man in die auf 60 bis 70° erwärmte saure Zinklösung, welche in der oben beschriebenen Weise dargestellt worden ist, die Ferrocyanalkiumlösung von genau bekanntem Gehalte fliessen, bis die Tüpfelprobe mit der Urannitratlösung eine sehr schwache bräunliche Färbung gibt.

Man wird den Versuch erst dann als völlig beendigt ansehen, wenn zwei Tüpfelproben, welche in einem Zeitraum von 2 bis 3 Minuten ausgeführt sind, das Ende des Versuches angeben, und wenn nach abermaliger Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Ferrocyanalkiumlösung die Tüpfelprobe eine noch deutlichere Reaction ergibt.

Zum directen Titriren wird man sich mit Vorthail einer Ferrocyanalkiumlösung vom Titer $T_{\text{Zn}} = 0,010$ g bedienen, welche also genau dem Titer der Zinkchloridlösung entspricht.

Resultate der Erzanalysen. Wir geben zum Schlusse hier die Resultate wieder, welche von dem uns befreundeten Herrn V. Hassreidter, Chemiker an einer bedeutenden Zinkfabrik, von Herrn Van de Castele, einem unserer Schüler, und von uns selbst erhalten wurden. Wir arbeiteten nach unserem Verfahren unter Benutzung einiger Erze, deren Gehalt auch anderweitig nach dem Schwefelnatrium-Verfahren mit grosser Sorgfalt bestimmt war.

Bei der Ausführung unserer Analysen titrirten wir mit der halbnormalen, auch für die anderen Versuche benutzten Lösung zurück.

Die verwendeten Ferrocyanalkiumlösungen waren verschiedenartig und wurden in wechselnden Mengen angewendet. Da aber in jedem Falle eine Vergleichsanalyse mittels einer Vergleichslösung ausgeführt wurde und da für jede Analyse das Volumen sowohl für die Vergleichs- wie für die Erzlösung dasselbe war, sind die Concentration und das Volumen des Reagens ohne Belang und nicht mit angegeben.

Die unmittelbar nach der Bezeichnung des Erzes angegebenen Werthe sind nach dem Schaffner'schen Verfahren ermittelt worden; diese Analysen sind unabhängig von denen, welche mit Ferrocyanalkium ausgeführt wurden.

I. Geröstetes Erz, frei von Kupfer u. s. w. 45,28 bis 45,30 Proc. Zn.

Vergleichslösung: 1,125 g reines Zink.

Zn Cl₂ zum Zurücktitriren: 2,80 — 2,92 — 2,84 — 2,89 cc. Mittel 2,86 cc.

Erz: 2,500 g —

Zn Cl₂ zurück, cc 2,73 2,70 2,70
Zn Proc. 45,42 45,52 45,52

II. Bleihaltige geröstete Blende. 62,86 Proc. Zn.

Vergleichslösung: 1,500 g reines Zink.

Zn Cl₂ zum Zurücktitriren: 6,02 — 6,08 — 6,05 — 6,04 cc. Mittel 6,05 cc.

Erz: 2,500 g —

Zn Cl₂ zurück cc 5,18 5,15 5,08 5,16
Zn Proc. 62,83 62,93 63,16 62,89

III. Kupferhaltiger Galmei: 24,30 Proc. Zn.

Vergleichslösung: 0,600 g reines Zink.

Zn Cl₂ z. Zurücktitriren: 11,90 — 11,95 cc.
Mittel: 11,925 cc.

Erz: 2,500 g —

Zn Cl₂ zurück cc 11,90 11,87 11,92 11,95
Zn Proc. 24,10 24,20 24,04 23,94

IV. Roher Galmei: 55,80 Proc. Zn.

Vergleichslösung: 1,375 g reines Zink.

Zn Cl₂ zum Zurücktitriren: 2,29 cc.

Erz: 2,500 g —

Zn Cl₂ zurück cc 2,20 2,18
Zn Proc. 55,30 55,35

V. Galmei No. I (V. Hassreidter) 48,30 Proc. Zn

Mittels Ferrocyanalkium 48,10

VI. Galmei No. 2 (ders.) 51,65

Mittels Ferrocyanalkium 51,59

VII. Blende No. 1 (ders.) 36,50

Mittels Ferrocyanalkium 36,80

VIII. Blende No. 2 (ders.) 42,45

Mittels Ferrocyanalkium 42,15

IX. Rohes Erz (Van de Castele) 38,29

Mittels Ferrocyanalkium:

1. Versuch 38,34 bis 38,27

2. Versuch 38,41 - 38,39

VI. Schlussfolgerungen.

Die Übereinstimmung unter den verschiedenen Werthen eines und desselben Erzes zeigt, dass das Verfahren Galletti in der von uns vorgenommenen Modification ebenso grosse Zuverlässigkeit besitzt wie dasjenige von Schaffner.

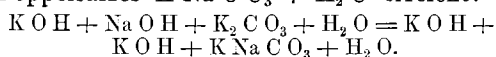
Die beinahe vollständige Übereinstimmung, welche in den fünf auf den Einfluss der salpetrigen Säure bezüglichen Versuchen — Minimum 33,88 cc, Maximum 33,94 cc Zn Cl₂ — erzielt wurde, Versuche, die zu allerletzt, selbst nach denen, welche sich auf die Erze beziehen, ausgeführt wurden, beweisen, welcher Genauigkeit unser Verfahren in geübten Händen fähig ist, während die Zahlen der Herren Hassreidter und Van de Castele darthun, dass es nicht einmal grosser Erfahrung bedarf, um nach diesem Verfahren befriedigende Resultate zu erzielen.

Wir halten das Verfahren für einfacher und mindestens für ebenso schnell wie dasjenige von Schaffner. Wir überlassen denjenigen unserer Collegen, welche häufig Zinkanalysen auszuführen haben, die Entscheidung, ob das eine Verfahren den Sieg über das andere davontragen soll, in der Hoffnung, dass man beide ohne Vorurtheil vergleichen werde.

Chemisch-analytisches Institut der Universität
Lüttich. April 1896.

Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Ätzkali aus Schlempekohle u. dgl. wird nach W. Graff (D.R.P. No. 88 003) die Lösung von Schlempekohle oder Rübenasche mit Kalk vollkommen ätzend gemacht und zur Abscheidung des schwefelsauren Kalis und Chlorkaliums bis auf 50° Bé. eingedampft. Die erkaltete Lauge enthält, nachdem sie vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und Chlorkalium getrennt ist, Kali- und Natronhydrat neben etwa 1 Proc. Chlorkalium. Der Gehalt an diesen Stoffen wird durch Analyse genau festgestellt und nun so viel einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali zugesetzt, dass das vorhandene Natronhydrat das Doppelsalz Kalium-natriumcarbonat (K Na C O_3) bilden kann. Auf 40 Th. Natriumhydrat sind 138,26 Th. Kaliumcarbonat erforderlich. Durch Eindampfen und nachheriges Erkalten des Gemisches wird dann die Abscheidung des Doppelsalzes $\text{K Na C O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erreicht:



Die Lauge wird vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und entweder direct in den Handel gebracht oder auf festes Ätzkali verarbeitet.

Das zurückbleibende Doppelsalz wird wieder in Wasser gelöst und kohlen-saures Kali vom kohlen-sauren Natron in bekannter Weise getrennt, was bei Abwesenheit von Chlorkalium leicht auszuführen ist. Das kohlen-saure Natron scheidet ganz aus der Fabrikation aus, während das kohlen-saure Kali zu einer neuen Operation in die Fabrikation zurückkehrt.

Darstellung von Cyaniden aus Kohle, Alkali und Stickstoff der Luft. J. Pfleger (D.R.P. No. 88 115) hat beobachtet, dass unter gewissen Umständen die Gegenwart des Sauerstoffes der zu erzielenden Reaction wesentlich förderlich ist und dass die Cya-

nidbildung glatter und mit grösserer Ausbeute verläuft, wenn man dieselbe bei Gegenwart des Sauerstoffes der zugeführten Luft sich vollziehen und sie zu diesem Zwecke mit der Luftzufuhr und der Verbrennung zusammenfallen lässt.

Das auf diese Beobachtung gegründete Verfahren besteht darin, dass man die Luft unter freier Zuströmung innig und gleichmässig mit der Reaktionsmasse mischt oder in Berührung bringt und die Verbrennung in der ganzen Masse gleichmässig vor sich gehen lässt. Man bedient sich zu diesem Zwecke flacher, bedeckter, mit Magnesia gefütterter Pfannen, deren Boden mit dem Gemische aus Kohle und Alkali in dünner Schicht bedeckt ist und in welche die Luft seitlich frei zuströmen kann. Der freie Raum, welcher zwischen der Masse und der Decke der Pfanne verbleibt, wird so bemessen, dass nur so viel Luft Zutreten kann, als für die in der Masse stattfindenden localen Verbrennungen erforderlich ist. Die Pfannen werden äusserlich von unten gerade nur so stark geheizt, dass die auf dem Boden der Pfanne liegende Kohle bei Zutritt der Luft in Brand geräth. Während der Verbrennung geht alsdann die Cyanidbildung glatt und mit einer Ausbeute von 95 bis 98 Proc. der theoretischen vor sich. Die Cyanidbildung ist dabei nach 3 Stunden vollendet, während im sauerstofffreien Stickstoffstrom 8 bis 10 Stunden erforderlich sind. Ausserdem bedarf es im letzteren Falle für die Cyanidbildung einer weit höheren Temperatur wie bei dem vorliegenden Verfahren.

Darstellung von Cyanverbindungen. Nach N. Caro und A. Frank (D.R.P. No. 88 363) wird Stickstoff von Carbiden unter Bildung von Cyanverbindungen aufgenommen, wenn man denselben bei nicht zu hoher Temperatur (etwa in der Nähe der Rothglut) in Gegenwart von Wasserdampf über die in geschlossenen Gefässen befindlichen Carbide leitet. Es entstehen dann die entsprechenden Cyanide. Wendet man hierfür Carbide von Erdalkalien an, so erhält man die entsprechenden Cyanide, aus welchen man durch Umsetzung die Cyanalkalien herzustellen im Stande ist. Untersuchungen haben aber ergeben, dass man direct die Cyanalkalien gewinnen kann. Dieses kann geschehen, indem man die Carbide von Erdalkalien (wie Baryum, Strontium, Magnesium u. dgl.) in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen unter Erhitzung der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff unterwirft. Das hierbei entstehende