

indem sie mit ihnen Wasser bilden, sich gegenseitig neutralisirend. So kommt die neutrale Grenzfläche zu Stande, und so kommt es auch, dass etwa in dem Maasse, wie an der Kohle Sauerstoff entladen wird und in irgend einer Gestalt, sei es als freier Sauerstoff, als Kohlensäure, oder als Chloratsauerstoff in der Lösung, auftritt, auch die Alkaliausbeute eine Einbusse erleidet.

Da mit fortschreitender Elektrolyse das Alkalichlorid im Anodenraum verbraucht wird, dementsprechend die Sauerstoffentwicklung an der Kohle und damit deren Zerstörung und die Verunreinigung des Chlors ebenso wie die Badspannung wächst, thut man gut, eine constante Chloridconcentration im Anodenraum aufrechtzuerhalten durch continuirlichen Zufluss der Chloridlösung. Dafür will man in gleichem Maasse aus dem Kathodenraum Lauge von gewünschter Alkalität abfliessen lassen. Hierdurch und durch die angewandte Stromstärke sowie durch die zu erzielende Ausbeute ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung gegeben; sie ist verhältnissmässig langsam und stört das Zustandekommen der neutralen Trennungsfläche nicht im geringsten.

Dr. Adolph hat in einem bei gewöhnlicher Temperatur so durchgeführten Dauer-versuch (welcher in dem dem 3. Tage entsprechenden Stadium vorgeführt wird) im Laufe einer Woche mit einer Stromstärke von 2 Ampère und einer Badspannung von 4,0 Volt 7 Liter einer 80 g KOH im Liter enthaltenden Lauge mit einer Stromausbeute von 82 Proc. dargestellt, während das entweichende Anodengas dauernd 2,0 Proc. CO₂, 1,5 Proc. O₂ und 96,5 Proc. Cl₂ enthielt.

Wir haben also in der That im Glockenverfahren ein dem Diaphragmenprocess in Hinblick auf Ausnutzung des Stromes und des in Betrieb genommenen Salzes sowie hinsichtlich des Dampfverbrauches sehr erheblich überlegenes Verfahren. Dasselbe hängt aber seiner ganzen Eigenart nach gerade mit der Anwendung von Kohlenanoden zusammen, deren Ersatz durch Platiniridium hier ausgeschlossen erscheint. Die genauere Kenntniss über das Verhalten der Kohlenanoden bei der Alkalichloridelektrolyse gab uns sofort den richtigen Schlüssel zum theoretischen Verständniss des für die Zukunft unserer Alkalichloridelektrolyse so hervorragend wichtigen Glockenverfahrens.

M. H.! Lassen Sie mich zum Schluss noch einmal auf die im Eingange meines Vortrages besprochene Industrie künstlicher Anodenkohlen zurückkommen. Soweit es sich um die Alkalichloridelektrolyse handelt — für die Calciumcarbid- oder Aluminiumherstellung müssen ja die Anodenkohlen unter

ganz anderen Gesichtspunkten hergestellt werden — wird diese Industrie ihre Fabrikate, wo es wünschenswerth ist, noch verbessern, wenn sie möglichst wenig poröse, aschenarme Anoden auch von grösseren Abmessungen erzeugt, wohin ja ihr Streben stets gegangen ist. Die Gewinnung völlig dichter Anodenkohlen darf nach der ganzen Art der Herstellung als ausgeschlossen gelten. Als eine ideale Kohle kann man wohl den amerikanischen künstlichen Graphit ansprechen. Ob seine Einführung — falls die Herstellungskosten es überhaupt erlauben — in die technische Alkalichloridelektrolyse hier besondere Vortheile bieten würde, möchte ich hinsichtlich der Hypochlorit- wie der Chlorgewinnung bezweifeln. Dagegen wäre vielleicht zu versuchen, ob man ihn in Platten, wie sie als Anoden für die elektrolytische Chloratdarstellung erforderlich sind, so gewinnen könnte, dass dadurch diese Fabrikation noch eine Verringerung erführe. Wenn man einen Theil der Kräfte der Gewässer, an denen die Chloratfabriken liegen, zum Betriebe elektrischer Öfen verwendete, in denen die Graphitanoden erzeugt würden, könnte vielleicht mit Gewinn die Benutzung der Platiniridiumanoden umgangen werden. Jedoch die Lösung dieser ausschliesslich ökonomischen Frage muss ich der Zukunft überlassen.

Ueber das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgas.

Von Professor Dr. H. Kunz-Krause.¹⁾

M. H.! Das Vorkommen von freiem Cyan als accessorischer Bestandtheil in dem aus Kohlen gewonnenen Leuchtgas ist, ebenso wie die Schwierigkeit seiner vollständigen Entfernung, eine den Fachkreisen wohlbekannte Thatsache. Das Gleiche gilt von dem zunächst durch den Handelswerth der Cyanverbindungen bedingten Interesse an seiner möglichst vollständigen Gewinnung: eine Frage, deren Lösung mit Rücksicht auf die dadurch bedingte Steigerung der Rentabilität für die betreffenden Verwaltungsbehörden von grösster praktischer Bedeutung ist. So wurde u. A. in der Sitzung vom 7. Februar d. Js. der Stadtverordneten unserer Stadt die Beschaffung zweier neuer Standard-Wäsher für die Gasanstalt Dresden-Neustadt Seitens des Rathes durch den besonderen Hinweis auf die damit voraussichtlich mögliche Gewinnung des Cyans begründet.

¹⁾ Aus dem Laboratorium der chemischen Abtheilung der königlichen thierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Bietet sonach vom technischen Standpunkte die Erörterung der Frage nach dem Vorkommen des Cyans im Leuchtgas, besonders im Kreise unseres Vereins, nichts Neues, so erschien mir doch — vom physiologischen Standpunkte aus — an dieser Stelle die Mittheilung einiger Beobachtungen über einen leicht ausführbaren qualitativen Nachweis des Cyans überhaupt und im Leuchtgas im Besonderen nicht ohne einiges Interesse.

Ist das Vorkommen von Cyan im Leuchtgas wegen seiner Giftigkeit an sich schon von Wichtigkeit, so erhält dieses Vorkommniss in gerichtlich-chemischer Hinsicht — für die Ätiologie der Leuchtgas-Vergiftung — noch insofern eine erhöhte Bedeutung, als das Cyan, wie das bekanntlich ebenfalls im Leuchtgas enthaltene Kohlenoxydgas, zu den Blutgiften gehört, dieses aber in der Wirkung noch übertrifft. Dieser Umstand ist aber auch noch im einzelnen Falle für die medicinische Diagnose, wie chemische Ätiologie einer gegebenen Leuchtgasvergiftung, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil der Cyangehalt für dasselbe, d. h. der gleichen Gasanstalt entstammende Leuchtgas naturgemäss keine constante Grösse darstellt, sondern nach den jeweiligen Bedingungen — Stickstoff- und Wassergehalt der Kohlen, Temperatur der Öfen, Dauer des Aufenthalts des Gases in den Gasometern, d. h. in Berührung mit einer grösseren Wasseroberfläche — grössere oder geringere Schwankungen zeigt, vorausgesetzt, dass nicht die vorhandenen Reinigungsapparate die Entfernung alles Cyans gewährleisten. Zur Zeit scheint dies jedoch noch nicht der Fall zu sein. Wenigstens ist es mir mittels der weiterhin zu beschreibenden Reaction möglich gewesen, Cyan wie im Dresdner, so auch im Berliner Leuchtgas (am 8./3. l. Js.) und ebenso (am 13./4. l. Js.) im Leipziger Leuchtgas nachzuweisen.

Ein irgendwie beträchtlicher Gehalt des Leuchtgases an Cyan kann bereits auf organoleptischen Wege durch den charakteristischen „Blausäuregeruch“ des Gases erkannt werden. Die Beobachtung dieses Geruches wurde für mich auch die erste Veranlassung zur weiteren Verfolgung dieser Frage.

Gelegentlich der Durchsicht der Litteratur ergab sich nun hierbei die überraschende Thatsache, dass gegenüber den mannigfachen, für die Erkennung von Cyanwasserstoff, bez. der Cyanide empfohlenen Reactionen bisher keine Reaction bekannt war, welche den qualitativen Nachweis geringer Mengen

freien Cyans, d. h. des Dicyans $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$ ermöglicht. Die bekannteste Reaction zum Nachweis gasförmigen Cyanwasserstoffs ist die sog. Schönbein-Pagenstecher'sche Kupfersulfat-Guajakreaction, welche in neuerer Zeit von E. Schaer — durch Verwendung der reinen Guajaconsäure an Stelle des Guajakharzes — eine wesentliche Verschärfung erfahren hat und die in ihrer Umkehrung sich auch zum Nachweis minimaler Kupfermengen in Flüssigkeiten eignet, die mit kupfernen Geräthen in Berührung gekommen sind, wie Mineralwässer, Brauselimonaden, oder aus solchen destillirt worden sind, wie Kirschwasser und analoge sog. gebrannte Wässer.

Zur Ausführung dieser Reaction wird ein Filtrirpapierstreifen zunächst mit einer 1 : 1000 verdünnten wässerigen Kupfersulfatlösung und hierauf mit einer 3 proc. Guajakharztinctur getränkt. Derartig präparirtes Papier wird durch Blausäuredampf — allerdings auch durch einige andere oxydirende Agentien, wie Ozon, Salpetrigsäure — alsbald und — je nach der Menge des vorhandenen Cyanwasserstoffs — mehr oder weniger intensiv gebläut.

Die Verwendbarkeit dieser Reaction für den Nachweis auch des freien Cyans ist jedoch meines Wissens bislang noch nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen worden.

Angesichts des Mangels anderweiter Reactionen lag es sonach nahe, zunächst dieses Reagens auf seine Verwendbarkeit für den Nachweis auch freien Cyans zu prüfen; eine Voraussetzung, welche denn auch durch den Versuch bestätigt wurde: das in der oben angegebenen Weise präparirte Reagenspapier wird sowohl durch schon am Geruch als cyanhaltig erkanntes Leuchtgas, wie auch — und dies sei besonders hervorgehoben — durch aus Cyanquecksilber dargestelltes, reines Cyan gebläut!

Geht sonach hieraus hervor, dass die Kupfersulfat-Guajakreaction nicht allein für Cyanwasserstoff charakteristisch ist, sondern auch von dem freien Cyan getheilt wird, so war andererseits damit noch nicht einwandfrei erwiesen, dass auch die durch Leuchtgas erzeugte Bläuung lediglich auf vorhandenes Cyan zurückzuführen ist, da, wie bereits oben erwähnt wurde, auch andere oxydirende Agentien die gleiche chromatische Veränderung des Kupfersulfat-Guajakpapiers zu bewirken vermögen. Es erschien sonach für eine in jeder Hinsicht einwandfreie Beweisführung noch geboten, die übrigen Haupt-

wie Nebenbestandtheile des Leuchtgases einzeln auf ihr Verhalten zu dem mehrgenannten Reagens zu prüfen.

Die betreffenden Versuche wurden derart ausgeführt, dass in die in Cylindern befindlichen reinen Gase mit dem Reagens getränkte Streifen Filtrirpapier eingehängt wurden.

Untersucht wurden derart:

Methan: dargestellt aus Natriumacetat mit Baryumhydroxyd durch Glühen.

Äthylen: dargestellt aus Äthylsulfosäure.

Acetylen: - - Calciumcarbid.

Kohlenoxydgas: - - Oxalsäure und Schwefelsäure.

Kohlensäure: dargestellt aus Calciumcarbonat und Salzsäure.

Hierbei ergab sich, dass eines dieser Gase, das Acetylen, ebenfalls schwach bläugend auf Kupfersulfat-Guajakpapier einwirkt. Dieses zunächst überraschende Resultat dürfte aber eine ungezwungene Erklärung in der von mir befolgten Darstellungsweise des Acetylens aus Calciumcarbid finden. Wie bei der Darstellung dieses letzteren der in den mineralischen Verunreinigungen der Componenten — Kohle und Ätzkalk — vorhandene Phosphor bez. Schwefel in dem fertigen Producte in Form von Phosphor-, bez. Schwefelcalcium wiedererscheint, welche dann ihrerseits die Verunreinigung des Acetylens durch Phosphor-, bez. Schwefelwasserstoff bedingen, so dürfte in analoger Weise aus dem Stickstoffgehalt der Kohlen die beiläufige Entstehung geringer Mengen von Cyan und damit von Cyancalcium, bez. anderer Cyanverbindungen zu folgern sein, welche dann weiterhin als Cyan, bez. Cyanwasserstoff in das aus dem Calciumcarbid entwickelte Acetylen übergehen²⁾.

Hiernach dürfte wohl auch die durch aus Calciumcarbid entwickeltes Acetylen bewirkte Bläuung des Kupfersulfat-Guajakpapiers auf die gleiche Ursache, d. h. auf vorhandene Cyanverbindungen zurückzuführen sein.

Schärfer noch als mit dem mehrerwähnten Reagenspapier und dabei in für Demonstrationszwecke geeigneterer Weise lässt sich der Nachweis des Cyans führen, wenn man dieses, bez. cyanhaltiges Leuchtgas in eine alkoholische Kupfersulfat-Guajakharzlösung einleitet. Geeigneter, weil empfindlicher als Guajakharz, ist die aus diesem dargestellte, bereits oben erwähnte Guajaconsäure, von

welcher ich das circulirende Muster der Liebenswürdigkeit des Hauses E. Merck, Darmstadt, verdanke.

Zur Darstellung des stets frisch zu bereitenden Reagens werden 10 ccm der vorerwähnten, 1 : 1000 verdünnten, wässrigen Kupfersulfatlösung mit 15 ccm Alkohol verdünnt, in welchem vorher ein Körnchen Guajaconsäure gelöst wurde. Spuren Cyan genügen, um momentan Bläuung und weiterhin eine tief kornblumenblaue Färbung der vordem farblosen, bez. durch ausgeschiedene Harzsäure schwach opalisirenden Flüssigkeit zu bewirken. Eine weitere Modification dieser Reaction, welche ich ebenfalls als brauchbar empfehlen kann, beruht darin, dass man Filtrirpapier mit der mehrerwähnten Kupfersulfatlösung trinkt; zur Ausführung der Reaction bringt man auf das wieder getrocknete Papier, welches sich in dieser Form unverändert aufbewahren lässt, einen Tropfen 3 proc. alkoholischer Guajaconsäurelösung. Unter der Einwirkung des Cyans nimmt der Fleck, besonders an den Rändern, ebenfalls eine tief blaue Farbe an. Diese Art der Ausführung empfiehlt sich mehr, als diejenige, wonach mit Guajakharzlösung getränktes und wieder getrocknetes Papier vorrätig gehalten und vor dem Versuch mit der Kupfersulfatlösung befeuchtet werden soll, da Guajakharzpapier einerseits mit der Zeit nachdunkelt und ausserdem die wässrige Kupfersulfatlösung auch nur schwer und unvollkommen aufnimmt, was bei der obigen Versuchsanordnung nicht der Fall ist.

M. H.! Dank einem glücklichen Zusammentreffen ist es mir möglich, Ihnen im Anschluss hieran noch über einen weiteren qualitativen Nachweis des Cyans im Allgemeinen und im Leuchtgas im Besonderen zu berichten. Während ich noch mit der Ausarbeitung der im Vorhergehenden erörterten Reactionen beschäftigt war, legte mir eines Tages der Mechaniker der Königlichen thierärztlichen Hochschule, Herr Albrecht, einige mit sog. Goldlack überzogene Objecte aus Messing vor, welche an zahlreichen Stellen tief purpurrothe Flecken zeigten. Die Manipulation des Lackirens wird nun in der Weise ausgeführt, dass der vorher angewärmte Gegenstand mit dem Lack überzogen und hierauf von Neuem über der Flamme bis zum Verdunsten des Lösungsmittels erwärmt wird. Von besonderem Interesse war nun die in der Werkstatt des vorgenannten Herrn gemachte Beobachtung, dass diese purpurrothen Flecken fast stets entstehen, sobald die Erwärmung der Gegenstände über dem Bunsenbrenner erfolgt, nie hingegen, wenn als Heizquelle eine einfache Spirituslampe verwendet wird. Infolge dieser

²⁾ Nach einer am Sitzungstage von Herrn Dir. Dr. Frank mir gewordenen mündlichen Mittheilung sind Cyauverbindungen als normale Bestandtheile der äusseren Schichten der Calciumcarbidstücke zu betrachten. Die Entstehung derselben ist auf das Eintreten des Luftstickstoffs in die Reaction zurückzuführen.

Erfahrung weigerten sich selbst die Arbeiter, diese Lackirung mit Gas auszuführen.

So auffällig nun und bis zu einem gewissen Grade selbst räthselhaft das Auftreten dieser purpurrothen Flecken zunächst erschienen, so nahe lag es, die Ursache ihrer Entstehung in dem Cyangehalt des Leuchtgases und zwar als Folge der Bildung von Isopurpursäure zu suchen, wenn man berücksichtigt, dass der verwendete Goldlack in der Hauptsache aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung besteht.

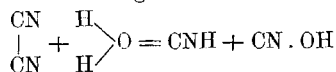
Bekanntlich bildet sich die nur in ihren Salzen beständige Isopurpursäure oder Pikrocycaminsäure $C_8H_5N_3O_8$ beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Cyankalium auf 60° . Die für die Erklärung der vorerwähnten Erscheinung vorausgesetzte Möglichkeit ihrer Entstehung aus freiem Cyan ist durch den Versuch bestätigt worden! Als geeignetstes Reagens hat sich auf Grund vielfacher Versuche eine Mischung von 2 ccm kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung (1:86), 18 ccm Alkohol und 5 ccm 15 proc. wässriger Kalilauge ergeben.

Reines Cyan erzeugt alsbald eine tief purpurrothe, dann braune Färbung der vorm goldgelben Flüssigkeit und nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der gebildeten Isopurpursäure in Form eines tief purpurroth gefärbten Öles ab. Cyanhaltiges Leuchtgas bewirkt alsbald eine zunächst ziegelrothe Trübung und nach mehrstündigem Stehen scheidet sich am Boden ein schweres, tief purpurroth gefärbtes Öl aus. Wesentlich ist jedoch bei Ausführung dieser Reaction, dass

das Reagens stets nur frisch bereitet zur Anwendung kommt, da dasselbe in Folge der Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol nach einiger Zeit eine dunklere Färbung annimmt, womit gleichzeitig eine Verminderung der Empfindlichkeit verbunden ist.

Die mir zur Verfügung stehende Zeit, wie der in erster Linie praktische Ziele verfolgende Charakter unseres Vereins verbieten mir an dieser Stelle ein näheres Eingehen auf die aus den referirten Beobachtungen unmittelbar sich ergebenden theoretischen Folgerungen. Nur ein Hinweis sei mir noch gestattet: die mitgetheilten Beobachtungen lassen erkennen, dass die Bindung zwischen den beiden, das freie Molecül Cyan, d. h. Dicyan $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$ bildenden Cyangruppen nicht nur keine sehr feste sein kann, sondern sogar eine ausserordentlich lockere sein muss, da es nur sehr geringer äusserer Anlässe bedarf, um die beiden Cyangruppen zu veranlassen, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Form freier Radicale in Reaction zu treten.

Die in Verbindung mit Herrn Paul Schelle ausgeführte Untersuchung wird fortgesetzt und soll es zunächst unsere Aufgabe sein, festzustellen, in wie weit für die oben mitgetheilten Reactionen eine voraufgehende hydrolytische Spaltung des Cyanmolecüls im Sinne der Gleichung



in Betracht kommt.

[Weitere Vorträge folgen.]

Zur Chemie des Thoriums.

Von Dr. G. P. Drossbach.

Die sogenannten seltenen Erden, bez. deren Salze sind heute ein erheblicher Handelsartikel geworden, so dass deren Werthbestimmung dem Analytiker nicht fremd sein darf. Bislang gelangte fast ausschliesslich die von Hintze und Weber, bez. Fresenius vorgeschlagene, auf den älteren, meist von Bunsen angegebenen Reactionen basirende Methode zur Anwendung. Dieselbe eignet sich vorzüglich für thorreiche Producte. Für die Analyse der Monazite sind meines Wissens brauchbare Methoden noch nicht veröffentlicht worden.

Wiederholt hatte ich Gelegenheit, Thoriumbestimmungen kennen zu lernen, die unverantwortlich genannt werden müssen. Der Eine bestimmt alles durch Oxalsäure Fällbare als Thorium. Ein Zweiter ist gewissenhafter

und zieht aus dem Oxalatgemenge das Thorium durch Ammoncarbonat aus. Ein Dritter neutralisirt die Ammoncarbonatlösung mit Oxalsäure, erhält somit eine Ammonoxalat-Lösung, in der sich neben Thoriumoxalat nur wenig Verunreinigungen vorfinden. Glaser (Chem. Ztg. 1896) neutralisirt die schwefelsaure Lösung des Monazites, fällt mit oxalsaurem Ammon etc. und bewirkt die Trennung des Thors aus den neuerdings durch Glühen der Oxalate erhaltenen und in Schwefelsäure gelösten Oxyden durch heisses Fällern mit überschüssigem Ammonoxalat unter Zusatz von Acetat.

Da hierbei die Hauptmasse des Thoriums als Doppelsalz in den Niederschlag eingeht, findet Glaser in Handelsmonaziten 1,19 bis 2,32 Proc. Thoriumoxyd, statt $4\frac{1}{2}$ bis 8 Proc. Letzterer Procentsatz gilt für gut aufbereitete Nordcarolinamonazite.

Es ist bekannt, dass die verschiedenen