

Die Resultate der Beobachtungen sind in vorstehender Tabelle für um je 5° steigende Temperaturen zusammengestellt und gleichzeitig in bekannter Weise in ein Koordinatensystem eingetragen worden. Fig. 2. Die durch den Flüssigkeitsdruck hervorgerufenen Knicke in den Schaulinien treten deutlich hervor, werden aber immer weniger scharf, je geringer die Füllung der Flasche ist. Die mehrfachen Doppellinien beruhen zweifellos auf fehlerhaften Beobachtungen. Wichtig ist der fast geradlinige Verlauf der Kurven bei höheren Temperaturen und für Flüssigkeitsdruck.

Mitteilung aus der chemischen Fabrik von Kunheim & Co.

Schwefelbestimmungsverfahren: „Rapid“; eine neue expedit und einfache quantitative Methode zur Ermittlung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbindungen überhaupt.¹⁾

(Mitteilung aus dem Technolog. Laborat. der Chem. Reichsanstalt u. Zentralversuchsstation zu Budapest.)

Von Dr. phil. Fritz von Konek, Universit.-Dozent und Staatschemiker.

Mit dem Parrschen Natriumsuperoxyd-Kalorimeter ausgeführte Heizwertbestimmungen von Kohlen gaben den ersten Anstoß zur Auffindung und Ausarbeitung dieser Methode. Ausgehend von der Annahme, daß in großem Überschusse angewandtes Na_2O_2 — welches bekanntlich den Kohlenstoff organischer Körper bei höherer Temperatur vollkommen zu Kohlensäure oxydiert — sicherlich im stande sein wird, den viel leichter oxydablen Schwefel organischer Verbindungen quantitativ in Schwefelsäure zu verwandeln, stellte ich Versuche in dieser Richtung an, welche meine Annahme als vollkommen berechtigt erwiesen. Anfänglich waren es ungarische Kohlen, welche ich zu diesbezüglichen Untersuchungen verwandte, und deren Heizwertbestimmung ich mit der Ermittlung ihres Schwefelgehaltes verband; später wurde das Verfahren auch auf andere schwefelhaltige organische Körper ausgedehnt. Bei den kalorimetrischen Messungen befolgte ich so ziemlich Parrs Originalvorschriften²⁾; eine nähere Beschreibung derselben kann also hier füglich übergangen werden. Auf die Heizwertbestimmung kann nun unmittel-

bar die Ermittlung des Schwefelgehaltes der Kohle folgen; zu diesem Zwecke entfernt man die Bombe aus dem Wasserbehälter des Kalorimeters, schraubt den Ventildeckel herunter und spült letzteren mit kaltem Wasser in ein 700 ccm Becherglas gut ab; hierauf stellt man die geöffnete Bombe selbst in geneigter Lage in den Becher und fügt zur Zersetzung ihres Inhaltes ca. 10 ccm kaltes Wasser hinzu und bedeckt das Glas sofort mit einem gut aufliegenden Uhrglase; nach einigen Minuten schäumt der Stahlzylinder kochend über und ergießt den größeren Teil seines Inhaltes in das Becherglas. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber, hebt man die heiße Bombe mit einer Tiegelszange heraus, stellt sie in ein kleines Porzellanschälchen und spült sie noch einigemal mit wenig kaltem Wasser so lange in- und auswendig ab, bis das abtropfende Wasser kaum mehr alkalisch reagiert; hierauf entfernt man noch aus dem Becherglase dasjenige Stückchen Eisendraht, welches zum Entzünden des Na_2O_2 -Kohlegemisches diente und beim Ausspülen der Bombe hineingelange. Sparsam mit Wasser; sodaß im Glase höchstens 200 ccm Flüssigkeit enthalten seien! Nachdem auf diese Weise der gesamte Bombeninhalt quantitativ in das Becherglas übergeführt ist, neutralisiert man die darin befindliche stark alkalische, Natriumsuperoxydhydrat, Natriumcarbonat und Sulfat enthaltende Lösung, bei bedecktem Glase, vorsichtig mit 40 ccm reiner konz. Salzsäure, kocht auf, entfernt Spuren unverbrannter Kohle oder anderer Verunreinigungen durch Filtration, und fällt in dem siedenden Filtrate auf bekannte Weise die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Selbstverständlich ist erste Bedingung der Brauchbarkeit des Na_2O_2 zu Schwefelbestimmungen, daß dieses chemisch rein und hauptsächlich absolut frei von Schwefelverbindungen sei; da Na_2O_2 durch Glühen von metallischem Natrium in trockenem Luft- oder Sauerstoffstrome bereitet wird, schien ein Sulfat- oder Sulfidgehalt des Präparates bereits von vornherein ausgeschlossen; trotzdem habe ich es nicht unterlassen, einige Proben in dieser Richtung zu untersuchen. Schwefel wurde in keiner gefunden; die einzigen Verunreinigungen, welche nachzuweisen mir gelang, waren Spuren von Chlor in einem Na_2O_2 englischen Ursprungs.

Vergleicht man dieses soeben skizzierte Verfahren mit den bisher üblichen Kohle-schwefelbestimmungsmethoden, unter denen diejenige von Eschka und deren Variationen, weiterhin das auch von mir vielfach und mit gutem Erfolge angewandte oxydierende

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften zu Budapest vorgelegt in der Sitzung vom 20. April 1903.

²⁾ Parr, Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 646 ff.; Chem. Zentr.-Bl. 1900, II, 1050 u. ff. Weiterhin Lunge: Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 793.

Schmelzen mit einem großen Überschusse von Soda-Salpeter³⁾ wohl die wichtigsten und gebräuchlichsten sind, so leuchtet die Überlegenheit des neuen Verfahrens gegenüber den älteren sofort ein; denn, während die Schwefelbestimmung nach Eschka, oder durch oxydierendes Schmelzen, Stunden beansprucht, so ist die Verbrennung mit Na_2O_2 in der Bombe das Werk einiger Sekunden; die quantitative Überführung des Inhaltes, das Übersättigen, Filtrieren und Ausfällen von BaSO_4 verlangt von geübter Hand auch nicht mehr wie höchstens 10—20 Minuten; ich glaube daher vollberechtigt zu handeln, wenn ich dieses neue Verfahren — um hauptsächlich seine zeitliche Überlegenheit den älteren gegenüber markant zum Ausdruck zu bringen — als „Rapid“-Schwefelbestimmungsverfahren bezeichne.

Zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob das in großem Überschusse angewandte Na_2O_2 den gesamten in der Kohle enthaltenen Schwefel vollkommen und ohne jeglichen Verlust zu Schwefelsäure oxydiere, stellte ich Parallelversuche an, indem ich in Kohlen verschiedenen Ursprunges den Schwefel einmal mit Na_2O_2 , das andere mal aber durch Schmelzen mit Soda-Salpeter bestimmte⁴⁾. Wie aus unten folgender Tabelle ersichtlich, stimmen die so erhaltenen Resultate unter einander gut überein, überschreiten in keinem Falle die erlaubten experiment.

Fundort der Kohle	Schwefel in Prozenten bestimmt nach	
	dem „Rapid“-Verfahren	der Soda-Salpeter-Methode
1. Esztergom-Szászvár, Carolus-Schacht . . .	4,13	4,58
2. Kohle von Tata . . .	4,05 4,03	4,25
3. Pilisvörösvár; aus 160 m Tiefe	5,00	5,01
4. Comitát: Besztercze-Naszód, Gemarkung der Gemeinde: Telcs, Oberer Schacht . .	2,83	2,93
5. - Unterer Schacht . .	3,57	3,71
6. Comitát: Tolna, Nagy-Mányok, I. Tiefhorizont; VII. Lage	1,54	1,62
7. - IX. Lage	1,25	1,19
8. Comitát: Heves, Gemeinde: Szűcsi, Carl-Schacht	3,52	3,29
9. Kohlenwerk: Királd . .	2,29	2,42
10. Comitát: Baranya, Territorium der Stadt Pécs: „Andreas“ u. „Schroll“-Schacht	5,80	5,65

³⁾ Fr. v. Konek: Chem.-Zeit. 1902 (XXVI), No. 91, 1082.

⁴⁾ l. c.

Fehlergrenzen, bestätigen also in allem meine eingangs geäußerte Annahme, daß ein Überschuß von Na_2O_2 den Gesamtschwefel der Kohle vollkommen zu Schwefelsäure oxydiert, welche durch das im Verbrennungsmomente entstehende Natriumoxyd als Natriumsulfat gebunden wird, sodaß jedweder Schwefelverlust — durch das für einen Augenblick geöffnete Ventil, ja selbst in offenen Gefäßen — ausgeschlossen erscheint.

Nachdem ich mich so überzeugt hatte, daß das „Rapid“-Verfahren zur quantitativen Schwefelbestimmung in Kohlen geeignet ist, wandte ich dasselbe auch bei anderen schwefelhaltigen organischen Körpern an und untersuchte zunächst Erdöle in dieser Richtung. Da wir es in diesem Falle mit flüssigen und flüchtigen Verbindungen zu tun haben, deren Schwefelgehalt meistens ein untergeordneter ist, so erleidet das Verfahren selbstverständlich auch einige Abänderungen. Man kann die Oxydation in diesem Falle ebenfalls in der Bombe ausführen und so mit der Bestimmung des Heizeffektes der Öle verbinden. Zur Abwägung der Substanz verwandte ich ca. 20 ccm fassende pyknometerähnliche Tropfgläschen, deren Ausflußröhrchen mit gut aufgeschliffener Glaskappe verschließbar waren. Auf ein Maß Na_2O_2 verwendet man zweckmäßig 15—20 Tropfen — ungefähr 0,3 g — Öl. Nachdem das Petroleum auf das Superoxyd getropft wurde, rührt man es mit Hilfe eines dünnen Glasstabes gut hinein, spült letzteren mit etwas Na_2O_2 ab und verschließt die Bombe sofort, um etwaige Verluste — durch Entweichen leicht flüchtiger Benzine — zu vermeiden. Zündung und Entleerung des Bombeninhaltes geschieht auf genau dieselbe Weise, wie bei den Kohlen. Da flüssige Körper mit dem Na_2O_2 nicht so innig gemenzt werden können, wie feste, kommt es mitunter vor, daß der glühende Draht auf eine Superoxydschicht fällt, welche keine organische Substanz enthält und somit das Gemenge nicht entzündet. Diesem Übelstande kann man leicht vorbeugen, indem man nach dem Einrühren des Öles auf die Na_2O_2 -Oberfläche 0,1—0,2 g reine, trockene, staubfeine Weinsäure oder Rohrzucker streut; in welchem Falle die kalorimetrische Messung natürlich unterbleiben muß und man sich bloß auf die Schwefelbestimmung beschränkt. Bei der Zersetzung des Bombeninhaltes durch Wasser muß ebenfalls vorsichtiger zu Werke gegangen werden, wie bei festen Substanzen; man füge das Wasser tropfenweise und äußerst langsam hinzu, da bei plötzlichem Hinzufügen einer größeren Quantität, von Knall und Blitz begleitete Explosionen eintreten können, welche auf

noch unzersetzte Kohleteilchen zurückzuführen sind. Der Schwefelgehalt von Rohölen ist sehr verschieden, beträgt aber wohl in den meisten Fällen nur einige Zehntel Proz.; es resultieren daher bei Verbrennung von 0,3 g Substanz nur einige mg Ba SO_4 ; man verwerde also auf Filtration, Glühen und Wägen des Niederschlages die größtmögliche Sorgfalt, oder man wiederhole, wenn eine Reservebombe zur Verfügung steht, die Oxydation ein zweites und ein drittes Mal, bis ungefähr 1 g Öl verbrannt ist; natürlich bringt man das zweite und dritte Ba SO_4 auf dasselbe Filter, welches zum Sammeln des ersten Niederschlages benützt wurde. Die Methode bleibt trotz diesen Abänderungen, mit dem in der einschlägigen Literatur angeführten langwierigen und meist komplizierte Apparate voraussetzenden Verfahren verglichen, „rapid“ und empfehlenswert. Ich bestimmte auf diese Weise in drei, durch das Hauptzollamt in Brassó eingesandten rumänischen Rohölen den Schwefelgehalt und erhielt Werte, welche mit den in der Literatur auffindbaren Angaben genügend übereinstimmen.

	Schwefel in Prozenten nach dem „Rapid“- Verfahren bestimmt
Rumänisches Rohöl, No. 525	0,18
„ „ „ 546	0,31
„ „ „ 547	0,18

Auch der Schwefelgehalt von Bitumen (Asphalten) läßt sich nach dem „Rapid“-Verfahren mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Behufs Abwägung der Substanz benützt man zweckmäßig kleine, mit Ausguß versehene Krystallisierschälchen, in welchen man das Bitumen durch kurzes Erwärmen auf 70–90° (je nach Konsistenz desselben) tropfflüssig macht. Ein halbes Maß in einem Porzellanschälchen befindliches Na_2O_2 wird gleichzeitig im Trockenschränke gut vorgewärmt, 0,3–0,4 g warmes Asphalt rasch auftropfen gelassen, sofort, so gut als eben möglich, verrührt und das Gemenge noch warm mittels eines entsprechenden Kupfertrichters in die Bombe gebracht; die andere Hälfte des Superoxydes verwendet man warm zum Nachspülen von Schälchen, Glasstab und Trichter, streut 0,1–0,2 g reine, feinpulverige Weinsäure nach, schließt die Bombe und zündet in gewohnter Weise. Die Zersetzung des Bombeninhaltes durch Wasser hat noch vorsichtiger zu geschehen, wie bei Erdölen; denn infolge der Zähflüssigkeit der meisten Bitumen bilden sich beim Verreiben mit Na_2O_2 kleine Klümpchen, welche durch das Superoxyd nicht vollkommen verbrannt werden

können; es bleibt somit mehr oder weniger amorphe Kohle zurück. Doch überzeugt man sich leicht durch Schmelzen dieses Rückstandes mit Soda-Salpeter, daß in demselben wägbare Schwefelmengen nicht mehr enthalten sind, welcher Sachverhalt verständlich wird, bedenkt man, um wie vieles leichter oxydabel Schwefel als Kohlenstoff ist. Auf diese Art bestimmte ich den Schwefelgehalt in folgenden Asphaltmustern:

	Schwefel in Prozenten bestimmt nach	
	dem „Rapid“- Verfahren	Carius
1. Bitumen von Trinidad, (älteres Muster) . . .	3,52	—
2. Bitumen von Trinidad, (frisch eingesandtes Muster) . . .	3,56	—
3. Bitumen von Derna Ta- taros (in Ungarn) . .	0,56	0,30

Der Hauptvorteil meiner Methode liegt jedoch darin, daß sie sich, wie aus meinen bisherigen Untersuchungen erhellt, zur Einführung in die wissenschaftliche, organische Analyse eignet, d. h. also zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in fast allen organischen Verbindungen, seien diese fest oder flüssig, bestens empfohlen werden kann. In der wissenschaftlichen organischen Analyse bestimmte man den Schwefel organischer Molekeln im Falle flüssiger und flüchtiger Verbindungen bisher meistens nach Carius in geschlossenen Glasröhren; bei festen und nicht flüchtigen Körpern aber durch oxydierendes Schmelzen, entweder mit Soda-Salpeter oder mit Soda-Chlorat, oder ähnlich zusammengesetzten Gemischen. Der Nachteil beider Kategorien ist ihre Langwierigkeit. Die Methode nach Carius ist fernerhin infolge des häufigen Springens der Glasröhren problematisch, kostspielig und erfordert Übung und Geschicklichkeit u. s. w. Alle diese Nachteile verschwinden mit einem Male, wenn wir das Na_2O_2 auch in die wissenschaftliche organische Analyse einführen und uns zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen des „Rapid“-Verfahrens bedienen. Hauptvorteil der Methode ist hier die Schnelligkeit und die damit verbundene Zeitersparnis. Denn in 10–20 Minuten ist der Schwefelgehalt jedweder organischer Verbindung als Ba SO_4 quantitativ zur Abscheidung gebracht. Führt man die Analyse in der Bombe aus und wägt genau 0,5 oder 0,25 g der Substanz ab, so kann man sie unter einem auch mit der Bestimmung der molekularen Verbrennungswärme der betreffen-

den Verbindung vereinen. Ich habe 2-, 4-, 6-wertigen, aliphatisch und aromatisch gebundenen Schwefel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen und gefunden, daß Na_2O_2 alle diese verschiedenen Schwefelatome vollkommen und ohne Ausnahme zu Schwefelsäure oxydiert. Die Methode eignet sich für krystallisierte und flüssige Körper; nur im Falle äußerst flüchtiger Substanzen, z. B. Schwefelkohlenstoff, Thiophen, muß sie noch vervollkommen werden. Die Ausführung betreffend gelten hier die für Kohlen bez. für Erdöle weiter oben gegebenen Vorschriften. Ich habe bisher den Schwefelgehalt folgender organischer Verbindungen nach dem „Rapid“-Verfahren bestimmt. Die Reinheit derselben wurde durch Schmelzpunkt, oder, im Falle dieser nicht maßgebend war, durch Analyse kontrolliert.

	Schwefel in Prozenten	
	gefunden nach dem „Rapid“-Verfahren	berechnet für
1. Sulfonal (Bayer), $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array};$ f. p. 126°	27,92	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$: 28,07
2. Phenylthioharnstoff (Kahlbaum), $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array};$ f. p. $154-155^\circ$	20,88	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$: 21,05
3. Äthylsenfö (Kahlbaum), $\text{CSN} - \text{C}_2\text{H}_5$; K. p. 134°	36,60	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}$: 36,78
4. Trimethylsulfinjodid (Kahlbaum), $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{J}$	15,30	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$: 15,68
5. Thiophen (Kahlbaum), $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{CH} \quad \text{S} \end{array};$ K. p. $83-84^\circ$	$\left\{ \begin{array}{l} 35,64 \\ 35,91 \end{array} \right.$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$: 38,09

Die Analyse des sehr flüchtigen Thiophens führe ich nur deshalb an, um zu zeigen, wie außerordentlich heikel es ist, derlei Verbindungen mit gutem Erfolge zu analysieren; denn die kurze Zeit von 30—40 Sekunden, welche zwischen dem Austropfen und dem Schließen der Bombe verstreicht, genügt, daß sich so viel Thiophen verflüchtigt, als einem Manko von 2 Proz. Schwefel entspricht; vielleicht ist meine Methode in dieser Richtung noch verbesserungsfähig. Endlich möchte ich noch einige Bemerkungen, betreffend die Analyse des Trimethylsulfinjodides, machen; ich wählte diesen schönkrystallisierten halo-

gen- und schwefelhaltigen Körper als Beispiel, um an seiner Hand experimentell zu ergründen, ob sich das Na_2O_2 zur gleichzeitigen, quantitativen Bestimmung von Schwefel und Halogen eigne? Zuerst überzeugte ich mich durch eine regelrechte Jodbestimmung — wobei ich statt des theoretischen Gehalts 62,25 Proz. 62,36 Proz. Jod fand — von der absoluten Reinheit des Präparates. Diese, sowie alle organischen Verbindungen, welche an 40—50 Proz. anorganische Bestandteile enthalten, lassen sich, mit Na_2O_2 gemengt, durch glühenden Draht nur dann entzünden, wenn man ihnen mindestens noch 0,1—0,2 g Weinsäure oder Zucker beimischt. In diesem Falle — da ich eine quantitative Bestimmung des Halogens anstrebte — neutralisierte ich den wasserzersetzen Bombeninhalte nicht mit Salz, sondern mit 40 ccm reiner konz. Salpetersäure, fügte aber vorausgehend, um ein Entweichen von HJ zu verhindern, etwas mehr, als die berechnete Menge $\frac{1}{10}$ N.- AgNO_3 -Lösung hinzu; in der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich äußerst fein verteiltes Silberoxyd aus, welches die beim langsamen Hinzufügen der Salpetersäure frei werdende Jodwasserstoffsäure momentan und quantitativ bindet. Nach kurzem Kochen wird das Jodsilber abfiltriert und im Filtrate durch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise niedergeschlagen. In zwei Fällen wurden auf diese Weise 33,76 beziehungsweise 36,04 Proz. Jod gefunden, während die Theorie 62,25 Proz. erfordert. Es folgt hieraus, daß beiläufig die Hälfte des Jods, infolge der energisch oxydierenden Wirkung des Na_2O_2 , in Natriumjodat oder -perjodat übergeführt wurde, deren Gegenwart leicht nachweisbar ist, wenn man die Filtrate vom BaSO_4 mit Jodkaliumlösung versetzt, wobei intensive Jodabscheidung erfolgt. Mehr als wahrscheinlich ist, daß organische Brom- und Chlorverbindungen Na_2O_2 gegenüber ein ähnliches Verhalten bekunden. Das „Rapid“-Verfahren ist also zur quantitativen Bestimmung halogener Elemente organischer Verbindungen nicht geeignet, da die Reduktion der in ansehnlicher Menge entstehenden Halogenoxysäuren die Methode zu kompliziert machen würde.

Als Resultat meiner Versuche ergibt sich, daß das Parrsche Natriumsuperoxyd-Kalorimeter nicht nur als solches technischen Laboratorien empfohlen werden kann, sondern daß es gleichzeitig ein wichtiges Hilfsmittel für analytische und organische Laboratorien ist, da das von mir aufgefunden und ausgearbeitete „Rapid“-Verfahren wegen seiner Schnelligkeit und Einfachheit mit den bisher

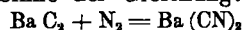
bekannten wissenschaftlichen organischen Schwefelbestimmungsmethoden sicherlich konkurrieren kann. Ich beabsichtige meine diesbezüglichen Versuche fortzusetzen, speziell eiweißhaltige organische Körper in den Kreis derselben zu ziehen. Weiterhin soll die Frage einer experimentellen Prüfung unterzogen werden, ob es möglich ist, das Na_2O_2 auch zur quantitativen Bestimmung des Phosphors organischer Verbindungen heranzuziehen.

Nachschrift. Diese Versuche waren bereits abgeschlossen, als in einem der letzten Hefte des Chem. Zentralbl. 1903, I, 786 das Referat einer im Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 184 (Februar 1903) von C. Sundstrom veröffentlichten Arbeit erschien, in welcher Verf. zur schnellen Bestimmung des Schwefels in Kohlen und Koks gleichfalls den Rückstand der Parrschen Bombe beziehungsweise das Na_2O_2 verwendet. Zur Wahrung meiner Priorität und Unabhängigkeit sei hier erwähnt, daß ich vorliegende Arbeit, noch ehe das zitierte Heft des Journ. Americ. Chem. Soc. in Europa erschienen sein konnte, beim Zentr.-Comité des V. internat. Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin, als Vortrag angemeldet und gleichzeitig der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgelegt hatte.

Vorläufiger Bericht der Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, über ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke.

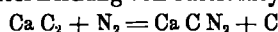
Die Cyanidgesellschaft m. b. H., Berlin, die auf Initiative der Siemens & Halske A.-G., Berlin, und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. gegründet wurde, hat mit den Dr. Frank-Caroschen Patenten¹⁾ gleichzeitig das von Frank in den Fabrikräumen der Dynamitgesellschaft in Hamburg im Versuchsbetriebe vorbereitete Verfahren zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz und daran anschließend von Cyankalium übernommen. Bei diesem zunächst nur im kleinen ausgeführten Verfahren war der technische Gang der, daß fein gemahlenes Baryumcarbid in glühenden und geschlossenen Eisenretorten der Wirkung des reinen Stickstoffs ausgesetzt und die dadurch erhaltene Stickstoffverbindung durch Umschmelzung mit Soda in die Cyanverbindung des Baryums

übergeführt wurde. Durch Lösung der Cyanbaryum-Soda-Schmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von kohlensaurem Baryt (BaCO_3 , Witherit), das wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, das dann weiter durch kohlensaures Eisen in Lösungen von gelbem Natron-Blutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus diesen Lösungen wurde nach geeigneter Filtration das gelbe Blutlaugensalz krystallinisch nach Eindampfen im Vakuum erhalten. Das durch Umkrystallisieren resultierende gelbe Natron-Blutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden zu Cyannatrium umgeschmolzen werden. Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugensalz-Herstellung über Baryumcarbid ist die von Frank-Caro beobachtete Erscheinung, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf das sehr reaktionsfähige Baryumcarbid ganz gegen Erwarten nicht Baryumcyanid im Sinne der Gleichung:



gebildet wurde, sondern neben nur geringeren Mengen Baryumcyanid ein unter Kohlenstoffausscheidung gebildeter Stickstoffkörper, Baryumcyanamid $\text{Ba CN}_2 + \text{C}$ entstand, der erst durch Umschmelzen mit Soda durch Wiedereintritt von Kohle in Cyanbaryum umgewandelt wird.

Zunächst hatte sich die unter technischer Führung der Siemens & Halske A.-G. und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt stehende Cyanidgesellschaft unter gleichzeitiger Mitarbeit Dr. Franks die Aufgabe gestellt, das Franksche Blutlaugensalz-Verfahren, das zur Zeit der Übernahme nur mit Baryumcarbid arbeiten konnte, in etwas größerem Versuchsbetrieb auf seine Ökonomie nachzuprüfen und event. weiter auszugestalten. Nachdem in den Räumen der Scheideanstalt in Frankfurt ausgeführte Versuche zwar die ursprünglichen Angaben bestätigten, aber nennenswerte ökonomische Fortschritte nicht aufwiesen, ging man, einer Anregung des Chefchemikers der Scheideanstalt Herrn Pfleger folgend, dazu über, statt des schwieriger herzustellenden Baryumcarbids das gewöhnliche Calciumcarbid als Ausgangsmaterial für Cyankaliumherstellung zu versuchen. Es zeigte sich zunächst, daß die Temperaturen, bei welchen das Ca C_2 den Stickstoff aufnimmt, andere als bei Baryumcarbid sind, und es ergab sich weiter, daß auch bei Calciumcarbid sich der Stickstoff nicht direkt zu Cyanid im Sinne der Gleichung $\text{Ca C}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca (CN)}_2$ anlagert, sondern unter Bildung von Calciumcyanamid nach:



einwirkt.

¹⁾ D.R.P. No. 88363, D.R.P. No. 92587, D.R.P. No. 95660, D.R.P. No. 108971, D.R.P. No. 116087, D.R.P. No. 116088.