

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 5.

29. Januar 1909.

### Über die Einwirkung von Stickstoff auf technisches Bariumcarbid.

O. KÜHLING und O. BERKOLD.

In unserer früheren Mitteilung<sup>1)</sup>) haben wir angegeben, daß Zusätze von Bariumchlorid auf die Aufnahme von Stickstoff durch aus Bariumcarbonat und Kohle bestehende Carbidbildungsgemische nur geringen Einfluß ausüben. Die Temperatur, bei welcher die Absorption beginnt, wird zwar etwas herabgesetzt, die Ausbeuten an stickstoffhaltigem Produkt sind aber innerhalb der Grenzen derjenigen Temperaturen, bei denen das Gas auch ohne Chloridzusatz von dem Gemisch aufgenommen wird, nicht wesentlich vermehrt. Parallelversuche über die Einwirkung von Calciumchloridzusätzen auf die Stickstoffabsorption von Gemischen von Calciumcarbonat und Kohle liegen kaum vor. Der eine von uns hat zwar festgestellt<sup>2)</sup>, daß auch bei derartigen Gemischen die Temperatur erniedrigt wird, bei welcher die Bindung des Gases beginnt. Die zur Verfügung stehenden Hilfsmittel erlaubten aber nicht, die Grenzen zu erreichen, bei denen stickstoffhaltige Produkte auch von den chloridfreien Gemischen gebildet werden, so daß ein direkter Vergleich des quantitativen Verlaufs der Stickstoffaufnahme nicht möglich war.

Über die Wirkung, welche Zusätze der entsprechenden Chloride auf die Stickstoffbindung durch *reine Carbide* ausüben, ist bisher nichts bekannt. Moissan hat festgestellt, daß reines Calciumcarbid<sup>3)</sup> bis 1200° keinen, Bariumcarbid<sup>4)</sup> nur Spuren von Stickstoff bindet. Gemische der reinen Carbide mit irgendwelchen Zusätzen hat er der Einwirkung des Gases nicht ausgesetzt und auch von anderer Seite sind unseres Wissens systematische Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse unter Benutzung reiner Carbide nicht gemacht worden. Die von Bredig<sup>5)</sup>, Förster und Jacoby<sup>6)</sup> und von Rudolfi<sup>7)</sup> ausgeführten Arbeiten beziehen sich sämtlich auf technisches Calciumcarbid, d. h. ein Material, welches nicht unerhebliche Mengen von Calciumoxyd<sup>8)</sup>, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Kohlendioxyd, in Salzsäure unlösliches, Schwefel, Phosphor und Stickstoff<sup>9)</sup>

1) Berl. Berichte **41**, 28 (1908). Der Name meines Mitarbeiters ist dort irrtümlich Berkold geschrieben.  
Kühlung.

2) Berl. Berichte **40**, 316 (1907).

3) Compt. r. d. Acad. d. sciences 1894, 503.

4) Compt. r. d. Acad. d. sciences 1894, 685.

5) Z. f. Elektrochem. **13**, 69, 605 (1907).

6) Z. f. Elektrochem. **13**, 101 (1907).

7) Z. anorg. Chem. **54**, 170 (1907).

8) Jacoby, Dissertation, Dresden 1908, S. 17.

9) Ost, Lehrb. d. chem. Technologie 1907, S. 332.

enthalten, Verunreinigungen, die zum Teil selbst begünstigend auf die Stickstoffabsorption wirken.

Über die Einwirkung von Stickstoff auf technisches Bariumcarbid ist in der wissenschaftlichen Literatur unseres Wissens nichts bekannt geworden. Unsere geringen Kenntnisse über diese Verhältnisse beruhen auf den Angaben der Frank-Carroschen Patente<sup>10)</sup> und einem Vortrage des Herrn Dr. Caro<sup>11)</sup>). Diese Patentschriften sind zwar technisch hochbedeutend, sie lassen aber an wissenschaftlicher Genauigkeit ziemlich viel zu wünschen übrig, was bei dem damaligen Stande der Erfahrungen auf diesem Gebiete und in Hinsicht darauf, daß Patentanmeldungen ihres Zwecks wegen nur in seltenen Fällen erst nach vollständiger Durcharbeitung der betreffenden Gebiete eingereicht werden, durchaus erklärlich ist. Mit Sicherheit geht aber aus ihnen in Verbindung mit den Moissanschen Untersuchungen hervor, daß bis zu Temperaturen von 1200° die Bindung einigermaßen erheblicher Mengen von Stickstoff durch Bariumcarbid ein von der Anwesenheit von Beimengungen abhängiger Prozeß ist.

Zu unserm lebhaften Bedauern war es uns nicht möglich, die empfindliche Lücke auszufüllen, welche das Fehlen von Versuchen bietet, Stickstoff durch systematisch hergestellte Mischungen von *reinem* Bariumcarbid und passenden Zusätzen zu absorbieren. Wir konnten bisher nur mit einem technischen Bariumcarbid arbeiten, welches wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. A. Frank verdanken, dem wir dafür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten. Wir haben das Material sowohl direkt, als auch in Mischung mit verschiedenen Mengen von chemisch reinem Bariumchlorid der Einwirkung des Stickstoffs bei verschieden hohen Temperaturen ausgesetzt. Als Resultat der Untersuchungen hat sich ergeben, daß Bariumchloridzusätze weder eine bemerkenswerte Herabsetzung der Temperatur bewirken, bei welcher die Stickstoffabsorption beginnt, noch die Gesamtmenge des aufgenommenen Gases wesentlich erhöhen. Dagegen scheint eine Wirkung in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die Ausbeute an Cyanid auf Kosten derjenigen an Cyanamidsalz erhöht wird. Die Deutung der Resultate wird durch die Unreinheit des Materials sehr erschwert.

Das verwendete Carbid besaß folgende Zusammensetzung: Ba 49,86%, Ca 17,11%, Fe + Al 2,62%, Carbidkohlenstoff 7,62%, Na 0,85%, Cl 0,18%, in Salzsäure unlösliches 9,76%, P, S, O und CO<sub>2</sub> (aus der Differenz) 12,0%.

Unter der Annahme, daß der Carbidkohlenstoff ausschließlich an Barium gebunden ist, stellen sich die Resultate, wie folgt: BaC<sub>2</sub> 51,26%, BaO 7,36%, CaO 23,94%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,14%, Na<sub>2</sub>O 1,15%,

10) Vgl. Berl. Berichte **40**, 310 (1907).

11) Diese Z. **19**, 1577 (1906).

Cl 0,18%, in Salzsäure unlösliches 9,76%, CO<sub>2</sub>, P und S 2,21%; unter der Annahme, daß äquivalente Mengen Barium und Calcium gleiche Mengen Kohlenstoff binden, berechnet sich: BaC<sub>2</sub> 23,54%, CaC<sub>2</sub> 11,01%, BaO 33,29%, CaO 14,3% usw.

Wahrscheinlich entsprechen die tatsächlichen Verhältnisse einem Mittelwert zwischen beiden Berechnungen. Es kann als ausgeschlossen gelten, daß das Material frei von Calciumcarbid war; auch die der zweiten Berechnung entsprechende Zusammensetzung ist wenig wahrscheinlich, denn die Tendenz zur Carbidbildung ist bei den einzelnen Metallen bekanntlich verschieden, nimmt mit der Abnahme des elektropositiven Charakters ebenfalls ab und verschwindet bei den Edelmetallen ganz. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß unter gleichen Bedingungen mehr Barium- als Calciumcarbidmoleküle gebildet werden.

Als Katalysatoren für die Einleitung der Stickstoffsabsorption kommen, da das Chlorid hier unwirksam ist, im wesentlichen die vorhandenen Oxyde in Frage. Welche von diesen Substanzen besonders wirksam sind, konnte zunächst nicht entschieden werden. Die Wirkung ist eine sehr erhebliche. Die Absorption, welche beim reinen Carbid nach Moissan selbst bei 1200° kaum eingesetzt hat, beginnt hier bereits zwischen 500 und 600°. Bei der Steigerung der Temperatur steigt auch die Menge des aufgenommenen Stickstoffs. Letzterer erreicht bei den chloridfreien Gemengen bei 920 bis 930° ein Maximum. Auch bei diesen Gemengen entstehen stets Produkte, welche Cyanid und Cyanamid nebeneinander enthalten, letzteres sogar bisweilen in etwas größerer Menge. Wenn die in dem Vortrage von N. Caro<sup>12)</sup> ausgesprochene Ansicht richtig ist, daß Bariumcarbid zunächst Cyanid neben etwas Cyanamid, bei etwas höherer Temperatur vorzugsweise Cyanid<sup>13)</sup>, bei sehr hohen Temperaturen fast ausschließlich Cyanid bildet, so hat im vorliegenden Fall eine wesentliche Beeinflussung der Resultate durch die Anwesenheit der Calciumverbindungen zugunsten der Bildung von Cyanamid stattgefunden. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß die Mitteilungen von N. Caro zwar vieles für sich haben, das Verschwinden des anfänglich vorhandenen Cyanamids bei höheren Temperaturen auch in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der D. R. Patente 126 241 und 148 061 steht, der direkte Nachweis der Richtigkeit der Angaben an der Hand ausführlich mitgeteilter Versuche mit reinen Materialien aber, wie erwähnt, zurzeit noch fehlt.

Bei den unter Zusatz von Bariumchlorid ausgeführten Versuchen wird das Maximum der Stickstoffsabsorption bei 10% Zusatz wie bei dem ursprünglichen Material im Temperaturgebiet von 920 bis 930° erreicht. Bei den 20 und 30% Zusatz enthaltenden Proben steigt die Menge des aufgenommenen Gases bis zur angewandten Höchsttemperatur von 1120 bis 1130° stetig an; die bei dieser Temperatur aufgenommene Stickstoffmenge liegt bei den 20% Chlorid enthaltenden Proben etwas unterhalb, bei den Proben

mit 30% Zusatz etwas oberhalb der von dem zusatzfreien Material maximal aufgenommenen Menge Stickstoff. Die maximale Quantität des von dem 10% Chlorid enthaltenden Gemisch Aufgenommenen bleibt etwas unterhalb dieser Grenze. Die Differenzen sind aber nicht erheblich und berechtigen um so weniger zu dem Schluß, daß die Gesamtmenge des aufgenommenen Gases durch Chloridzusätze variiert wird, als das Material bei der Reaktion zusammenbackt und deshalb leicht Anteile sich der Einwirkung des Stickstoffs entziehen können.

Die Ausbeute an Cyanid erscheint bei den Versuchen mit Chloridzusätzen bei gleichen Temperaturen durchgehends etwas höher als bei dem zusatzfreien Material. Die maximale Ausbeute an Cyanid wird bei den zusatzfreien und den 10% Chlorbarium enthaltenden Gemischen bei 920 bis 930°, bei den 20% Chlorid enthaltenden bei 1020 bis 1030° erhalten, wobei die absolute Höhe der gebildeten Cyanidmenge annähernd gleich ist. Das mit 30% Zusatz gemischte Material erreicht innerhalb der eingehaltenen Temperaturen ein derartiges Maximum nicht und gibt bei 1120 bis 1130° Cyanidausbeuten, welche die mit den übrigen Materialien erhaltenen um fast 3% übersteigen.

Die maximale Ausbeute an Cyanamid wird beim zusatzfreien Material bei 920 bis 930° mit 19,4% erreicht; diese Ausbeute wird mit den chloridhaltigen Gemischen entweder erst bei höheren Temperaturen oder überhaupt nicht erzielt. Die 10% Chlorbarium enthaltende Mischung erreicht mit 17,2% die Maximalausbeute bei 920 bis 930°, bei den mehr Chlorid enthaltenden Proben ist bis 1120 bis 1130° ein stetiges Ansteigen der Ausbeute auf 19,8 bzw. 17,9% zu bemerken, ohne daß ein Maximum erkennbar wird.

Die Erklärung dieser Verhältnisse wird durch die komplizierte Zusammensetzung des Ausgangsmaterials erschwert. Soll gewagt erscheinen es jedenfalls, die Erniedrigung der Schmelzpunkte der Carbide durch die Beimengungen heranzuziehen, um die Tatsache zu deuten, daß die Gemische bei weit niedrigerer Temperatur reagieren als die reinen Carbide; denn einmal ist über die Schmelzpunkte reiner Carbide mit ihren Oxyden unseres Wissens nichts bekannt, andererseits spricht der Umstand, daß Chloridzusätze, welche das Sinken der Schmelztemperatur doch wohl mehr begünstigen sollten als Oxyde, hier einen gegenüber der Wirkung der Oxyde geringen Einfluß ausüben, gegen diesen Erklärungsversuch. Die von Rudolfi<sup>14)</sup> aufgestellte Behauptung, die begünstigende Wirkung mache sich besonders beim Schmelzpunkt des Zusatzes bemerkbar, kommt für die vorliegenden Versuche nicht in Betracht. Die maximalen Ausbeuten werden beim zusatzfreien Material bei 920 bis 930° erreicht, einer Temperatur, die zufällig mit dem Schmelzpunkt des Bariumchlorids 916° zusammenfällt, bei den Versuchen mit Chlorbarium enthaltenden Materialien wird die Maximalausbeute aber meist nicht bei dieser, sondern erst bei höheren Temperaturen erzielt, ohne daß ein Zusammenhang mit den Schmelzpunkten der Beimengungen zu erkennen wäre.

<sup>12)</sup> Diese Z. 19, 1577 (1906).

<sup>13)</sup> Im Original steht, wohl infolge eines Druckfehlers, Cyanamid.

<sup>14)</sup> Z. anorg. Chem. 54, 177 (1907).

## Experimentelles.

Das verwendete Bariumcarbid war in abgedichteten Kugelmühlen in einer Stickstoffatmosphäre zu staubfeinem Pulver zermahlen worden. Es wurde in fest verschlossenen Flaschen über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Zum Mischen mit Bariumchlorid wurden 50—60 g des Carbids möglichst schnell in scharf getrocknete, tarierte Glasflaschen gebracht und auf Zentigramme genau gewogen. Dann wurde die berechnete Menge krystallwasserhaltiges Chlorid genau abgewogen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nun rasch zu dem Carbid gegeben, das Gefäß sorgfältig geschlossen und im ganzen ca. eine halbe Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, auch wiederholt gründlich, aber möglichst rasch, mit einem dicken Glassstab durchgerührt. In dieser Weise wurden folgende Mischungen hergestellt: I. Carbid 57,88 g, wasserfreies Bariumchlorid 5,788 g = 10%; II. Carbid 61,26 g, Chlorid 12,2486 g = 19,99%; III. Carbid 62,56 g, Chlorid 18,733 g = 29,94%.

Für die einzelnen Versuche dienten je 5—6 g des Carbids bzw. Substanzgemisches, welche unmittelbar vor Beginn des Versuchs in unglasierte Porzellanschiffchen geschüttet und möglichst schnell in den elektrischen Ofen eingeführt wurden. Die weitere Durchführung des präparativen Teils der Versuche entsprach den in den früheren Mitteilungen<sup>15)</sup> gemachten Angaben.

Die Analyse des Carbids geschah nach den üblichen Methoden, welche nur bezüglich der Bestimmung des Carbidkohlenstoffs etwas modifiziert werden mußten. Letztere geschah, wie üblich, durch Messen des entwickelten Acetylens unter Benutzung eines Apparates, der dem in Lunge's Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 713 und 715, Fig. 136 und 138 angegebenen ähnlich war. Die Zersetzung durfte jedoch nicht mit Wasser geschehen, da sich das Carbid bei der Berührung mit Wasser bis zur Rotglut erhitzt und hierbei die Explosionstemperatur des Acetylens bzw. Acetylen-Luftgemisches erreicht werden kann. Uns selbst begegnete beim Eintragen von ca. 25 g Carbid in die in Lunge's Lehrbuch, Fig. 136, dargestellte, mit Acetylenwasser beschickte Saugflasche eine äußerst heftige Explosion. Wir haben deshalb auf Anraten des Herrn Prof. A. Frank die Zersetzung durch mit Acetylengas gesättigten Alkohol bewirkt. Zu diesem Zweck wurden ca. 20 g des trockenen Rohcarbids auf den vorher mit ausgeglühtem Sand bedeckten Boden einer Saugflasche von etwa 1 l Inhalt gebracht, deren Hals mit einem einen Tropftrichter tragenden Gummistopfen verschlossen war. Der Saugansatz war durch einen starkwandigen Gummischlauch mit einem Hahnrohr verbunden, welches im Halse einer am Boden tubulierten, mit Acetylenwasser gefüllten Flasche von ca. 6 l Inhalt gasdicht befestigt war. Diese Flasche war durch in die Tuben eingedichtete Glasmühlen und einen starkwandigen Schlauch mit einer zweiten Flasche von gleicher Art verbunden, welche als Niveaugefäß diente. Die Zersetzung des Carbids geschah in der Weise, daß nach Einstellung der Sperrflüssigkeit auf eine am Halse der ersten Flasche angebrachte Marke und Einsetzen des Hahns in das oben erwähnte Ver-

bindungsrohr das Niveaugefäß möglichst tief gestellt und dann durch den Tropftrichter zunächst 50 ccm 96%igen, dann weitere 100 ccm 80%igen Alkohols zugegeben wurden. (Die Zersetzungslösigkeit war vorher mit Acetylengas gesättigt.) Nach Beendigung der zuletzt durch Schütteln unterstützten Zersetzung und Temperaturausgleich wurde in üblicher Weise das Volumen des entwickelten Gases bestimmt.

Zur Bestimmung des Cyanamids gehalts konnte die früher angewandte Methode<sup>16)</sup> beibehalten werden. Das in der dort beschriebenen Weise hergestellte Silbersalz zeigte zwar häufig nicht die rein gelbe Farbe des Cyanamidsilbers, besonders bei der Aufarbeitung der bei Temperaturen unterhalb 700° erhaltenen Produkte; die dunkle Färbung kann aber nur von beigemengtem Acetylen-, Schwefel- oder Phosphorsilber herrühren und ist deshalb für die Bestimmung bedeutungslos, welche auf der Messung des nach Kjeldahl in Ammoniak verwandelten Stickstoffs beruht.

Zur Cyanidbestimmung erwies sich die früher angewandte Feldsche Methode<sup>17)</sup> nicht ohne weiteres brauchbar, weil der Gehalt der Destillate an Acetylen beim Titrieren wieder Dunkelfärbung verursachte, welche hier aber in hohem Grade durch Verwischen der Endreaktion störend wirkte. Bredig, der den gleichen Überstand empfunden hat, half sich in der Weise, daß er durch das nach den Vorschriften von Feld erhaltenen Destillat Wasserdampf leitete<sup>18)</sup>. Die Bredigsche Methode hat uns genügend genaue Resultate nicht geliefert, auch Jacoby, der sie nachgeprüft hat, fand nach 25 Minuten langem Durchleiten von Wasserdampf gegen die Kontrolllösungen Differenzen von nahezu 5%<sup>19)</sup>. Bei 5 Minuten langem Durchleiten waren seine Resultate zwar günstiger, wir haben aber erheblichere Mengen von Acetylen in so kurzer Zeit durch Wasserdampf nicht vertreiben können.

Wir haben deshalb eine neue Methode ausgearbeitet, bei welcher das Acetylen vor der Bestimmung des Cyans in Form seiner Silberverbindung abgeschieden wird. Das cyanidhaltige Gemenge wurde in Anteilen von 0,5—0,6 g mit 30 ccm gesättigter Bleinitratlösung und 80—100 ccm Wasser nach Feld destilliert und das Destillat in 25 ccm n. Natronlauge aufgefangen. Die alkalische Lösung wurde nun in ein Becherglas gespült und mit ammoniakalischer Silberlösung im Überschuß versetzt. Nach ca. 10 Minuten langem Stehen wurde das ev. abgeschiedene Acetylen silber abfiltriert und das Filtrat unter beständigem Umrühren tropfenweise unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen mit Salpetersäure versetzt, bis alles Cyan silver ausgefällt war, und die Flüssigkeit eben saure Reaktion angenommen hatte. Nachdem der Niederschlag sich bei gewöhnlicher Temperatur abgesetzt hat, was ev. durch kräftiges Rühren befördert wird, wird er im gewogenen Goochtiegel gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat silberfrei ist. Auswaschen mit Salpetersäure oder warmem

<sup>16)</sup> Berl. Berichte 40, 314 (1907).

<sup>17)</sup> Berl. Berichte 40, 314 (1907).

<sup>18)</sup> Z. f. Elektrochem. 13, 607 (1907).

<sup>19)</sup> Dissertation Dresden, S. 19.

<sup>15)</sup> Berl. Berichte 40, 310 (1907); 41, 28 (1908).

Tabelle I.

Nr.	Substanz-gemisch	Temperatur °	Zur Cyanid-bestimmung verwendet g	Zur Cyanamid-bestimmung verwendet g	Ausgef. AgCN g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ n $H_2SO_4$ ccm	% Cyanid	% Cyanamidsalz	% Gesamt-stick-stoff
1		570—580	0,5870	0,6392	0,0083	1,4	1,0	1,9	0,45
2		620—630	0,5539	0,6693	0,0183	2,2	2,3	2,9	0,80
3		670—680	0,5084	0,5636	0,0353	3,2	4,9	5,0	1,51
4		720—730	0,5146	0,5907	0,0588	4,2	8,1	6,3	2,20
5	Barium-carbid ohne Zusatz	770—780	0,4873	0,6508	0,0825	5,8	12,0	7,9	3,03
6		820—830	0,5503	0,6600	0,0994	10,3	12,8	13,8	4,07
7		870—880	0,5530	0,6168	0,1459	11,8	18,7	17,0	5,45
8		920—930	0,4879	0,6448	0,1271	14,1	18,4	19,4	5,78
9		970—980	0,5803	0,6119	0,1475	14,0	18,0	20,3	5,87
10		1020—1030	0,5535	0,6873	0,1261	13,9	16,1	17,9	5,21
11		1070—1080	0,5607	0,6634	0,1057	11,0	13,3	14,7	4,29
12		1120—1130	0,5026	0,6795	0,0949	10,0	13,4	13,0	4,03
13		570—580	0,5158	0,6561	0,0076	0,7	1,2	1,0	0,34
14		620—630	0,5264	0,6758	0,0168	1,1	2,5	1,6	0,62
15	Barium-carbid + 10%	720—730	0,4964	0,6104	0,0546	5,9	8,6	9,5	2,77
16		820—830	0,5473	0,6085	0,0929	8,6	13,3	13,9	4,16
17	BaCl <sub>2</sub>	920—930	0,5810	0,6628	0,1363	11,6	18,4	17,2	5,44
18		1020—1030	0,5685	0,6741	0,1186	11,0	16,4	16,1	4,97
19		1120—1130	0,5400	0,6394	0,1054	8,3	15,3	14,3	4,52
20		570—580	0,5219	0,6759	0,0073	0,7	1,2	1,1	0,35
21		620—630	0,5770	0,6183	0,0175	1,3	2,7	2,3	0,76
22	Barium-carbid + 20%	720—730	0,5119	0,6733	0,0544	7,1	9,4	11,7	3,24
23		820—830	0,4960	0,6492	0,0877	8,7	15,6	14,9	4,66
24	BaCl <sub>2</sub>	920—930	0,5145	0,6750	0,1089	9,3	18,7	15,3	5,19
25		1020—1030	0,5183	0,6026	0,1100	8,3	18,8	15,3	5,20
26		1120—1130	0,5712	0,6540	0,1052	11,7	16,3	19,8	5,54
27		570—580	0,5997	0,6277	0,0070	0,5	1,2	1,0	0,34
28		620—630	0,5730	0,6671	0,0183	1,3	3,2	2,5	0,86
29	Barium-carbid + 30%	720—730	0,5731	0,6741	0,0600	4,0	10,6	7,5	2,75
30		820—830	0,5720	0,6199	0,0949	5,6	16,8	11,4	4,28
31	BaCl <sub>2</sub>	920—930	0,5774	0,6718	0,1126	6,8	19,7	12,8	4,93
32		1020—1030	0,5692	0,6315	0,1158	7,0	20,6	14,1	5,28
33		1120—1130	0,5702	0,6017	0,1221	8,5	21,6	17,9	6,02

Tabelle II.

Temperatur °	Substanzgemisch				
	Zusatzfreie Substanz %	Substanz + 10 % BaCl <sub>2</sub> %		Substanz + 20 % BaCl <sub>2</sub> %	
		%	%	%	
570—580	1,0	1,2	1,2	1,2	Cyanid
	1,9	1,0	1,1	1,0	Cyanamidsalz
	0,45	0,34	0,35	0,34	Gesamtstickstoff
620—630	2,3	2,5	2,7	3,2	Cyanid
	2,9	1,6	2,3	2,5	Cyanamidsalz
	0,80	0,62	0,76	0,86	Gesamtstickstoff
720—730	8,1	8,6	9,4	10,6	Cyanid
	6,3	9,5	11,7	7,5	Cyanamidsalz
	2,20	2,77	3,24	2,75	Gesamtstickstoff
820—830	12,8	13,3	15,6	16,8	Cyanid
	18,8	13,9	14,9	11,4	Cyanamidsalz
	4,07	4,16	4,66	4,28	Gesamtstickstoff
920—930	18,4	18,4	18,7	19,7	Cyanid
	19,4	17,2	15,3	12,8	Cyanamidsalz
	5,78	5,44	5,19	4,93	Gesamtstickstoff
1020—1030	16,1	16,4	18,8	20,5	Cyanid
	17,9	16,1	15,3	14,1	Cyanamidsalz
	5,21	4,97	5,20	5,28	Gesamtstickstoff
1120—1130	13,4	15,3	16,3	21,6	Cyanid
	13,0	14,3	19,8	17,9	Cyanamidsalz
	4,03	4,52	5,54	6,02	Gesamtstickstoff

Wasser ist zu vermeiden. Schließlich wird bei 100 bis 110° getrocknet und gewogen.

#### Beleganalysen:

a) 20 ccm Cyanalkaliumlösung wurden nach Denigès unter Zusatz von Jodkalium titriert. Verbraucht: 28,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> = 0,3668 g KCN.

b) 20 ccm derselben Lösung, nach vorstehender Methode behandelt, ergaben 0,7544 g AgCN = 0,3670 g KCN.

$$\text{Differenz} + 0,0002 \text{ g} = +0,05\%.$$

c) 20 ccm derselben Lösung, mit 10 ccm Chloralkaliumlösung (11 g in 125 ccm) versetzt, nach vorstehender Methode analysiert, ergaben 0,7539 g AgCN = 0,3667 g KCN.

$$\text{Differenz: } -0,0001 \text{ g} = -0,02\%.$$

d) 20 ccm Cyanalkaliumlösung nach Denigès titriert. Verbraucht: 28,00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> = 0,3649 g KCN.

e) 20 ccm dieser Lösung, nach obiger Methode analysiert, ergaben 0,7486 g AgCN = 0,3642 g KCN.

$$\text{Differenz: } -0,0007 \text{ g} = -0,19\%.$$

f) 20 ccm derselben Lösung + 10 ccm Chloralkaliumlösung ergaben 0,7511 g AgCN = 0,3654 g KCN.

$$\text{Differenz: } + 0,0005 \text{ g} = +0,13\%.$$

Bei den Versuchen c und f wurde ein Teil des Niederschlags bis zur Zersetzung des Cyanalsilbers geäugt, mit chlorfreier Salpetersäure behandelt und das Ungelöste mit heißem Ammoniak oder Zink und Schwefelsäure behandelt. Es konnte weder in der ammoniakalischen noch in der schwefelsauren Lösung Chlor nachgewiesen werden. Um nachzuweisen, daß bei der Zersetzung des Cyanalsilbers durch Glühen auch geringere Mengen von Chlorsilber nur teilweise verflüchtigt werden, wurde ein Gemisch von Cyan- und Chlorsilber, das aus 20 ccm der obigen Cyanalkaliumlösung (Vers. 4) und 0,5 ccm der Chlorkaliumlösung (11 g in 125 ccm) gefällt war, wie oben geäugt und der Rückstand in der gleichen Weise wie vorher auf Chlor geprüft, wobei eine deutliche Reaktion erhalten wurde.

Das zusatzfreie Material wurde bei 570 bis 580°, 620—630°, 670—680°, 720—730°, 770—780°, 820 bis 830°, 870—880°, 920—930°, 970—980°, 1020 bis 1030°, 1070—1080° und 1120—1130°, die chlорidhaltigen Gemische bei 570—580°, 620—630°, 720—730°, 820—830°, 920—930°, 1020—1030° und 1120—1130° der Einwirkung des Stickstoffs ausgesetzt. Äußerlich machte sich der Eintritt der Reaktion dadurch bemerkbar, daß die ursprünglich mehr oder weniger dunkelgrau gefärbten Materialien nach der Stickstoffeinwirkung schwarz geworden waren. Die bei den relativ niederen Temperaturen bis 730° erhaltenen Produkte sind locker und entwickeln beim Einschütten in Wasser Acetylen, bei den höheren Temperaturen von 820° an werden gesinterte Massen erhalten, oberhalb 1000° ist die Sinterung so stark, daß feste Substanzen entstanden sind, deren Pulverisierung nur mit einiger Kraftanstrengung möglich war.

Bei den Cyanidbestimmungen fiel es auf, daß die innerhalb der Temperaturgrenzen von 570—730° gewonnenen Produkte beim Versetzen der nach Feld erhaltenen wässrig-alkalischen Lösungen

mit ammoniakalischer Silberlösung einen auch in konz. kalter Salpetersäure nur teilweise löslichen, gelben Niederschlag bildeten. Beim Reiben, durch Schlag oder beim Erhitzen explodierte dieser heftig. Zur Prüfung auf Stickstoffgehalt wurde er nach Kjeldahl analysiert: Vorgelegte  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 20,5 ccm, zum Zurücktitrieren verbraucht 20,45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonat. Die Substanz war also stickstofffrei.

Die in den Tabellen (s. S. 196) zusammengestellten Resultate sind auf chloridfreies Material bezogen und auf Prozente Bariumcyanid bzw. Bariumcyanamid bzw. elementaren Stickstoff berechnet. Tabelle 1 gibt die ausführlichen Analysenergebnisse für die einzelnen Materialien bei verschiedenen Temperaturen, in Tabelle 2 sind die mit den verschiedenen Materialien bei gleichen Temperaturen erhaltenen Ausbeuten an Cyanid, Cyanamidsalz und Gesamtstickstoff übersichtlich zusammengestellt.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

## Die Chemie der Hydratcellulosen.

Von CARL G. SCHWALBE-Darmstadt\*).

Es ist ein heikles Unterfangen, einen in rascher Entwicklung begriffenen Teil eines Forschungsgebietes zum Gegenstand eines Vortrages zu machen. Wenn ich trotzdem ein solches Thema gewählt habe, so liegt eine Rechtfertigung darin, daß der Gegenstand aktuell und ein Überblick über das Gebiet doch vielleicht Fachleuten willkommen ist.

Als Hydratcellulosen bezeichnet man zurzeit die durch Wasseraufnahme aus der typischen Baumwollcellulose hervorgehenden Abkömlinge insoweit, als diese Wasseraufnahme nicht mit einer wesentlichen Änderung des Reduktionsvermögens verbunden ist. Früher hat man den Begriff Hydro- und Hydratcellulose vielfach als gleichbedeutend angesehen. Ich habe aber feststellen können, worüber ich Ihnen ja im Vorjahre berichtet habe, daß man den Hydrocellulosen ein merkliches Reduktionsvermögen zuschreiben muß, während die Hydratcellulosen ein solches nicht oder nur unbedeutend (infolge des Auftretens von Nebenreaktionen) aufweisen.

Wann entstehen nun Hydratcellulosen? Ihre Bildung hat man beobachtet sowohl bei der Einwirkung von Alkalien, Säuren als auch Salzen auf Baumwollcellulose.

Bekannt und im großartigsten Maßstabe technisch ausgenützt ist ja die Einwirkung von Alkalien auf Baumwollcellulose. Was Gladstone und Mecer fanden, und was später von zahlreichen Autoren bestätigt und vertieft würde — ich nenne vor allem die erschöpfende und höchst sorgfältige Untersuchung von Hübner und Pope — ist die verschieden starke Einwirkung verschieden starker Laugen, das Auftreten einer maximalen

\*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker in Berlin am 24. November 1908.