

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 445—448

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

30. August 1921, Nr. 69

Die Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

(Nach Versuchen von Dipl.-Ing. WALTER GELLENDIEN.)

(Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule, Breslau.)

(Fortsetzung u. Schluß von Seite 442.)

Die Umsetzung erfährt also durch Erhöhung der Temperatur von 18° auf 35° eine ganz unmerkliche Abnahme.

Experimentelles.

Für die Untersuchungen waren reine, normale Lösungen von Ammoncarbonat notwendig. Das Ammoncarbonat des Handels besteht bekanntlich aus NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_4$. In Lösung ist das Salz soweit ionisiert und hydrolytisch gespalten, daß keine qualitativen Unterschiede mehr erkennbar sind. Es wurde zunächst eine Lösung von hohem Sättigungsgrade (vierfach normal) hergestellt, aus welcher die anderen Lösungen durch Verdünnen gewonnen wurden. Zu einer Ammoncarbonatlösung wurden die berechneten Mengen von NH_3 und CO_2 aus Stahlflaschen auf der Wage hinzugefügt und der Gehalt an Ammoniak titrimetrisch, und der an Kohlensäure durch Fällung mit Chlortcalcium genau eingestellt.

Von Gips kamen als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwei sehr reine Proben zur Verwendung, deren Gehalt fast genau der Theorie entsprach.

32,45%	CaO	32,56%	CaO theoretisch
46,55%	SO_4	46,51%	SO_4
20,80%	H_2O	20,93%	H_2O

Ferner wurde als Halbhydrat ein reines Produkt mit 7,56% Wasser benutzt, welches ziemlich genau der Formel $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Von diesem wurde ein Teil bei 200—300° weiter entwässert. Außerdem kam noch ein natürlicher Anhydrit des Ernst-Solvay-Schachtes in Anwendung, der fast 98% Gips enthielt.

Für die Versuche wurde der Gips in einer Achatmühle ganz fein gemahlen und der betreffenden Ammoncarbonatlösung in der berechneten Menge mit 5—10% Überschuß zugesetzt. Das Schütteln geschah, um Übersättigungen zu vermeiden, in starken Glasflaschen auf einer horizontal wirkenden Schüttelmashine. Auch die Proben bei höheren Temperaturen wurden in derselben Weise in einem großen Wasserbade konstanter Temperatur hergestellt.

Um die Geschwindigkeit der Umsetzung zu verfolgen, wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben aus den Flaschen entnommen und analysiert. Wenn die Analysenresultate wiederholt völlige Konstanz zeigten, wurde angenommen, daß sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Zur Feststellung der Umsetzung konnte der Ammoncarbonatgehalt entweder direkt mit Normalsalzsäure titriert werden, oder es konnte erst das Carbonat mit Salzsäure zerstört und der Säureüberschuß zurücktitriert werden, oder es konnte das Sulfat mit Bariumchlorid gefällt werden. Bei Untersuchung der Proben bei höheren Temperaturen wurde die Filtration in einem Wasserbade derselben Temperatur vorgenommen. Für die Versuche mit Verwendung von Anhydrit wurde letzterer viele Stunden lang in einer Kugelmühle vermahlen, um einen sehr hohen Feinheitsgrad zu erreichen. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei den anderen Gipssorten. Die Ergebnisse der Versuche sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

a) Umsetzung mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Schüttel-dauer	Verbrauchte HCl ccm ^a	Mol. SO_4 im Liter	Mol. CO_3 im Liter	Umsatz %	Konstante $\text{SO}_4/\text{CO}_3 \cdot 10^2$
4 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	23,8	1,524	0,476	76,2	0,320
3 1/2 "	18,0	1,640	0,360	82,0	0,455
6 1/2 "	15,5	1,690	0,310	84,5	0,545
15—20 "	15,0	1,700	0,300	85,0	0,566
2 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	21,6	0,784	0,216	78,4	0,362
3 1/2 "	18,2	0,818	0,182	81,8	0,449
6 1/2 "	17,1	0,839	0,171	83,9	0,490
15—20 "	15,7	0,843	0,157	84,3	0,537

^a) Die Salzsäure ist ausgedrückt als Zehntel-Säure der betreffenden Normalität, d. h. es sättigen jedesmal 100 ccm hiervon 10 ccm 4 n, bzw. 2 n, 1/2 n, 1/4 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ab.

Schüttel-dauer	Verbrauchte HCl ccm ^a	Mol. SO_4 im Liter	Mol. CO_3 im Liter	Umsatz %	Konstante SO_4/CO_3
$\frac{1}{2}$ n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	21,2	0,1970	0,0530	78,8	0,371
3 1/2 "	18,0	0,2050	0,0450	82,0	0,455
6 1/2 "	16,5	0,2088	0,0412	83,5	0,506
15—20 "	16,3	0,2092	0,0407	83,7	0,513
$\frac{1}{4}$ n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	20,5	0,0993	0,0256	79,5	0,382
3 1/2 "	17,9	0,1026	0,0223	82,1	0,460
6 1/2 "	17,4	0,1032	0,0217	82,6	0,475
15—20 "	17,0	0,1037	0,0212	83,0	0,489

Tabelle II.
b) Umsetzung mit $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (und löslichen Anhydriten).

Schüttel-dauer	Verbrauchte HCl ccm	Mol. SO_4 im Liter	Mol. CO_3 im Liter	Umsatz %	Konstante $\text{SO}_4/\text{CO}_3 \cdot 10^2$
4 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	11,2	1,776	0,224	88,8	0,792
2 "	10,8	1,784	0,216	89,2	0,849
4 "	8,8	1,824	0,176	91,2	1,073
15—20 "	8,0	1,840	0,160	92,0	1,150
$\frac{1}{4}$ n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	12,4	0,438	0,062	87,6	0,706
2 "	11,2	0,444	0,056	88,8	0,792
4 "	10,5	0,447	0,052	89,6	0,859
15—20 "	9,5	0,453	0,047	90,6	0,968
$\frac{1}{4}$ n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	15,6	0,1055	0,0195	84,4	0,541
2 "	13,6	0,1080	0,0170	86,4	0,635
4 "	13,0	0,1087	0,0162	87,0	0,671
15—20 "	12,4	0,1095	0,0155	87,6	0,706

Tabelle III.
c) Versuche mit CaSO_4 (bei 300° gebrannt).

Schüttel-dauer	Verbrauchte HCl ccm	Mol. SO_4 im Liter	Mol. CO_3 im Liter	Umsatz %	Konstante $\text{SO}_4/\text{CO}_3 \cdot 10^2$
4 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	11,7	1,766	0,0234	88,3	0,754
2 "	11,0	1,780	0,0170	89,0	1,047
4 "	8,6	1,828	0,0172	91,4	1,063
15—20 "	8,2	1,829	0,0164	91,8	1,115
$\frac{1}{4}$ n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	15,6	0,105	0,195	84,4	0,541
2 "	14,5	0,108	0,181	86,5	0,597
4 "	12,9	0,108	0,161	87,1	0,671
15—20 "	12,4	0,109	0,155	87,6	0,726

Tabelle IV.
Versuche mit CaSO_4 (Anhydrit) Durchschnittswerte.

Schüttel-dauer	Verbrauchte HCl ccm	Mol. SO_4 im Liter	Mol. CO_3 im Liter	Umsatz %	Konstante $\text{SO}_4/\text{CO}_3 \cdot 10^2$
1 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.					
1/2 Std.	14,6	0,4270	0,073	85,4	0,584
2 "	12,8	0,436	0,064	87,2	0,681
4 "	11,5	0,4425	0,057	88,5	0,776
15—20 "	10,4	0,448	0,052	89,6	0,861

Tabelle V.

d) Versuche mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Schüttel- dauer	Ver- brauchte HCl ccm	Mol. SO_4^{2-} im Liter	Mol. CO_3^{2-} im Liter	Umsatz %	Konstante $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ 10^2
1, n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung bei 18°.					
1 1/2 Std.	20,5	0,0993	0,0256	79,5	0,388
3 1/2 "	17,9	0,1026	0,0223	82,1	0,460
15-20 "	17,0	0,1037	0,0212	83,0	0,489
1, n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung bei 38°.					
1 Std.	18,0	0,1030	0,0225	82,0	0,457
3 "	14,5	0,1068	0,018	85,5	0,593
5-10 "	13,9	0,1076	0,017	86,1	0,632
1, n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung bei 50°.					
1 Std.	18,0	0,1030	0,0225	82,0	0,457
3 "	14,5	0,1068	0,018	85,5	0,593
5-10 "	14,2	0,1072	0,017	85,8	0,630

a) Versuche mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, wurde in bezug auf die Konzentration der Ammoncarbonatlösung das Gebiet zwischen $\frac{1}{4}$ und vierfach normal (0,4-6,8°) untersucht, da technische Gaswässer, wie sie aus Kokereien und aus Gasanstalten kommen, etwa 1-5% NH_3 enthalten.

Die Zahlen lassen bei jedem einzelnen Versuche sofort den zeitlichen Reaktionsverlauf erkennen, sie zeigen, daß schon innerhalb der ersten Stunde der Gleichgewichtszustand fast erreicht wird, nur der Umsatz der letzten Prozente geht langsamer vor sich. Sehr deutlich kommen diese Verhältnisse in der graphischen Darstellung Fig. 1 zum Ausdruck.

Betrachtet man die Umsatzzahlen nach erreichtem Gleichgewicht bei den verschiedenen Konzentrationen, so zeigt sich, daß diese

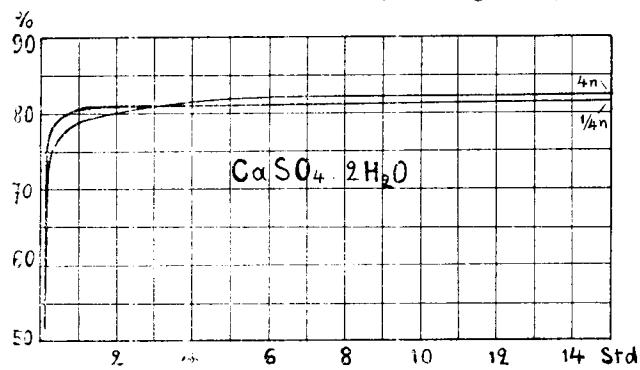


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung.

mit steigender Konzentration ansteigen. Während die Ausbeute bei einer $\frac{1}{4}$ n-Lösung 83% beträgt, steigt sie bei $\frac{1}{2}$ n auf 83,7, bei 2 n auf 84,3 und 4 n auf 85,0% (Fig. 2). Theoretisch wäre für diese Konzentrationen eine Umsetzung von 99,97-99,98% zu erwarten ge-

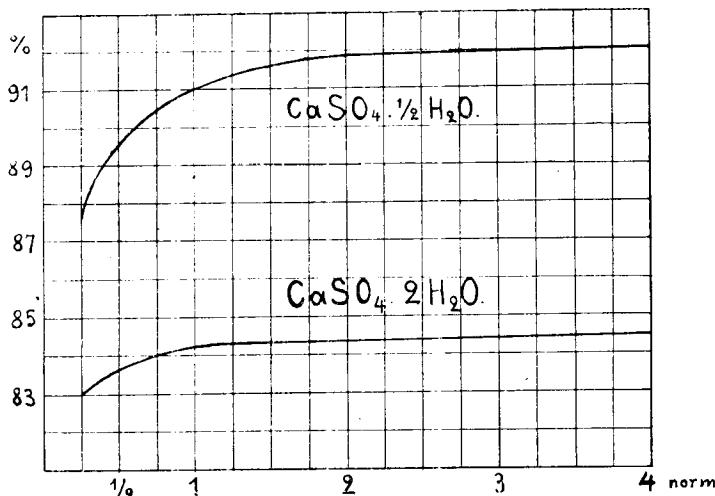


Fig. 2. Abhängigkeit der Umsetzung von der Konzentration der Ammoncarbonatlösung.

wesen. Als Ursache der Abweichung könnte vielleicht angenommen werden, daß bei der Berechnung der Ausbeute aus den Zahlen des Versuches die Gesamtkonzentrationen von CO_3^{2-} und SO_4^{2-} , d. h. Ionen und neutrale Moleküle zugrunde gelegt sind, bei der theoretischen Berechnung aber nur Ionen. Die hierdurch verursachte Ungenauigkeit kann aber die große Abweichung nicht aufklären. Es läßt sich aber noch eine andere Störung des normalen Verlaufs der Umsetzung nachweisen, das ist die Möglichkeit einer Doppelsalzbildung zwischen Gips und Ammonsulfat. Daß zwischen beiden Salzen Doppelsalzbildung

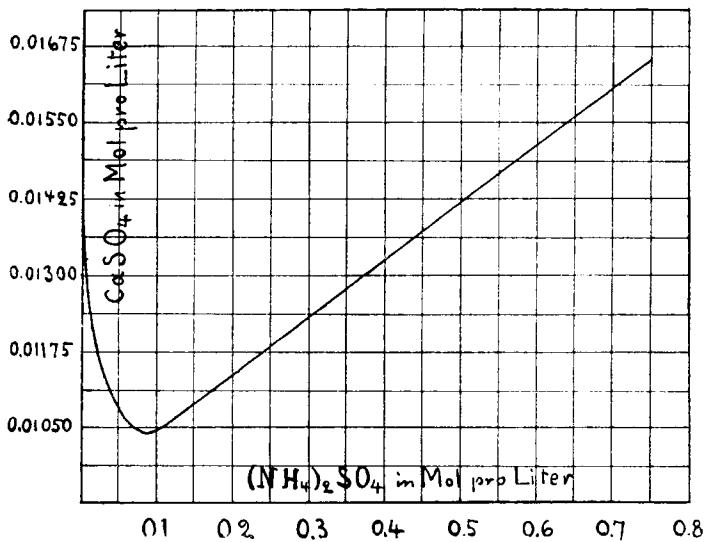
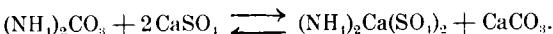


Fig. 3. Löslichkeit von Gips in Ammonsulfatlösung.

stattfinden kann, ist durch Versuche von Sullivan⁷⁾ festgestellt worden. Er fand, daß Lösungen mit 0,1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Liter bei 25° nur $\frac{1}{4}$ soviel CaSO_4 auflösen als reines Wasser, in Lösungen mit 3 Mol dagegen geht die doppelte Menge Gips in Lösung. Die beistehende graphische Darstellung (Fig. 3) zeigt, daß bei mehrstündigem Schütteln von Gips in Ammonsulfat die Löslichkeit des Gipses bei Konzentrationen über 0,1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stark ansteigt. Das entstehende Doppelsalz ist der Ammoniumsyngenet von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der Beweis, daß Doppelsalzbildung stattfindet, läßt sich auch wie folgt erbringen. Wenn Doppelsalzbildung eintritt, wird die Reaktionsgleichung



Es ist dann

$$K' = \frac{[\text{NH}_4^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

oder, da 2NH_4^+ einem SO_4^{2-} äquivalent sind

$$K' = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^4}{4[\text{CO}_3^{2-}]}$$

d. h. die SO_4^{2-} -Konzentration steigt mit der 4. Wurzel der CO_3^{2-} -Konzentration bei Doppelsalzbildung, mit der 4. Potenz bei normaler Umsetzung. In einem Koordinatensystem mit SO_4^{2-} als Ordinaten und CO_3^{2-} als Abszisse müssen die Kurven der gegenseitigen Abhängigkeit im Falle der Doppelsalzbildung Parabeln sein, die sich gegen die Ordinate öffnen.

Die Versuche ergeben

	Mol SO_4^{2-}	Mol CO_3^{2-} im Liter
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{4}$ n Lösung	0,1037
	$\frac{1}{2}$ n "	0,2092
	2 n "	0,843
	4 n "	1,700
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{4}$ n "	0,1095
	1 n "	0,453
	4 n "	1,840
Theoretisch berechnet für $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{4}$ n "	0,12497
	$\frac{1}{2}$ n "	0,24994
	1 n "	0,49989
	2 n "	0,99979
	4 n "	1,99959

Trägt man diese Zahlen in ein Koordinatensystem ein (Fig. 4), so zeigt die Form der Kurven sowohl für $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wie für $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, daß eine Doppelsalzbildung stattfinden muß. Tatsächlich läßt sich auch Kalk in den Lösungen nachweisen. Die Kurve der theoretisch errechneten Zahlen verläuft zunächst längs der Ordinate, das Abbiegen nach rechts ist zwar bemerkbar, kommt aber in den berechneten Konzentrationsgebieten nur äußerst schwach zum Ausdruck.

⁷⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., Bd. 27, S. 529.

Die praktische Ausbeute könnte auch dadurch heruntergedrückt werden sein, daß CaCO_3 in Ammoncarbonat in Lösung gegangen wäre. Nach Angaben der Literatur soll CaCO_3 in verschiedenen Ammonsalzlösungen eine gewisse Löslichkeit besitzen. Drechsel⁸⁾ hat sogar aus konzentriertem Ammoniak, Kohlensäure und Ätzkalk karbaminsauren Kalk auskristallisiert können. Wir haben deshalb einige entsprechende Versuche angestellt und haben 9 Stunden lang $\frac{1}{4}$ —4 n

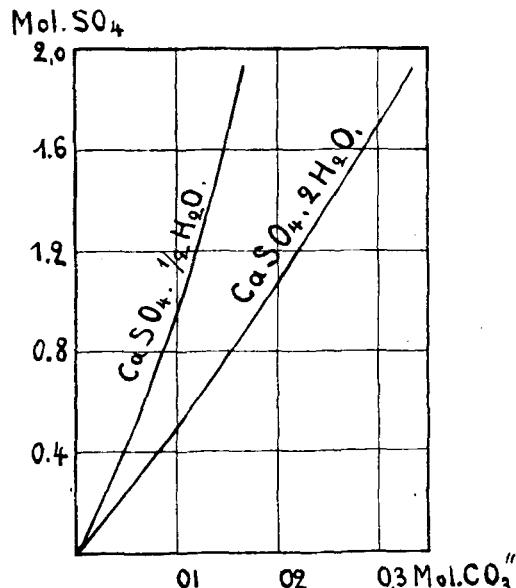


Fig. 4. Gegenseitige Abhängigkeit der CO_3^- - und SO_4^- -Konzentration.

Ammoncarbonatlösungen mit frisch gefälltem Calciumcarbonat geschüttelt, wir haben aber keine Spur Kalk in den Lösungen nachweisen können.

b) Versuche mit $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Der Reaktionsverlauf bei Verwendung von Halbhydrat gestaltet sich ganz ähnlich wie beim Dihydrat. Auch hier findet der größte Umsatz gleich am Anfang statt, und auch hier nimmt die Ausbeute mit steigender Konzentration der Ammoncarbonatlösung zu. Sie steigt von 87,6% bei der $\frac{1}{4}$ n Lösung bis auf 92% bei der 4 n Lösung. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich aber darin, daß die Ausbeuten beim Halbhydrat wesentlich höher sind als beim Dihydrat, so daß also in der Praxis die Verwendung von gebranntem Gips dem ungebrannten gegenüber entschieden ein großer Vorteil ist. Die Höchstausbeuten beim ungebrannten Gips betragen 85%, beim Halbhydrat 92%. Es hat jedoch keinen Zweck, mit der Brenntemperatur besonders hoch zu gehen, da die zwischen 200 und 300° sich bildenden isomorphen Mischungen löslicher Anhydride bei Berührung mit Wasser sofort wieder in das Halbhydrat übergehen⁹⁾). Versuche, die wir mit Gips, der bei diesen Temperaturen entwässert war, anstellten, hatten tatsächlich das gleiche Ergebnis wie die mit dem Halbhydrat. (Tab. III.) Die Höchstausbeute in 4 n Lösung betrug 91,8%.

c) Versuche mit Anhydrit.

In derselben Weise wie vorher wurde auch ganz feingemahlener Anhydrit zu der Ammoncarbonatlösung gegeben und geschüttelt. Der Versuch wurde mit einer 1 n Lösung ausgeführt. Die Höchstausbeute betrug 89,6%, während der gleiche Versuch mit 1 n Lösung beim Halbhydrat (Tab. II) 91,0% ergab. Es findet also zweifellos bei dem natürlichen Anhydrit, ähnlich wie bei anderen löslichen Anhydriden eine Verwandlung in das Halbhydrat statt. Die ganz unbedeutende Abweichung bei der Ausbeute ist wahrscheinlich auf geringe Beimengungen indifferenter Salze im Naturprodukt zurückzuführen. Auf alle Fälle sind die Umsetzungen mit dem natürlichen Anhydrit weit besser als die mit dem Dihydrat, und so kann vielleicht technisch an Stelle von zweitach gewässerlem Gips oder Stuckgips der billige Anhydrit verwendet werden, welcher bisher nur sehr beschränkte Anwendung findet.

d) Versuche bei höheren Temperaturen.

Die Temperaturversuche wurden mit dem Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausgeführt (Tab. V). Die Ergebnisse verlaufen entsprechend den vorher erörterten Löslichkeitsverhältnissen. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Ausbeute zu, sie erreicht zwischen 35 und 40° das Maximum und geht bei 50° wieder ein wenig zurück; sie betrug bei 18° in $\frac{1}{4}$ n Lösung 83%, bei 38° 86,1%, bei 50° 85,8% (Fig. 5). Versuche bei höheren Temperaturen durchzuführen, ist unzweckmäßig, weil die Ausbeute nicht mehr wächst und weil schon bald die Zersetzung des Ammon-

carbonats beginnt. Die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes wird natürlich durch die erhöhte Temperatur günstig beeinflußt.

Bei gebrannten Gipsen konnte keine merkliche Veränderung des Umsatzes mit der Temperatur festgestellt werden. Das stimmt auch völlig mit der Theorie, da bei der positiven Lösungswärme dieser Hydratstufen nicht anzunehmen ist, daß deren Löslichkeit sich mit steigender Temperatur erhöhen würde.

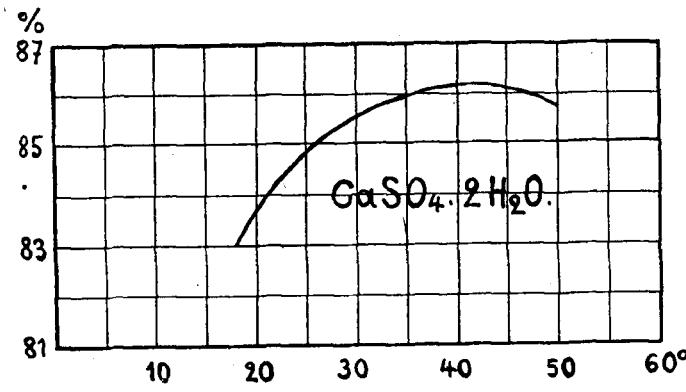
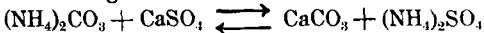


Fig. 5. Abhängigkeit der Umsetzung von der Temperatur.

Zusammenfassung.

Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Gipsarten besprochen.

Für die Umsetzung



wird für $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die Konstante berechnet, ebenso die theoretisch möglichen Ausbeuten.

Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur wird untersucht und die Ausbeute für 35° festgestellt.

Die experimentellen Versuche beziehen sich auf die Umsetzung von $\frac{1}{4}$ —4 n Ammoncarbonatlösungen mit verschiedenen Gipsarten. Völlige Annäherung an die berechnete Konstante ist auch nicht in verdünnten Lösungen zu erreichen.

Die Umsetzung steigt anfangs sehr rasch an, Gleichgewicht wird aber erst nach 15—20 stündigem Schütteln erreicht.

Mit zunehmender Konzentration der Lösung steigen die Ausbeuten an. Daß sie nicht den von der Theorie verlangten Wert erreichen ist auf Doppelsalzbildung (Ammonsyngenit) zurückzuführen.

Die Ausbeuten erreichen bei Verwendung des Dihydrates 85%, mit dem Halbhydrat und höher gebrannten Gipsen 92%, mit Anhydrit 90%.

Durch Erwärmung steigt infolge der größeren Löslichkeit des Dihydrates die Ausbeute bis zu einem Maximum bei 38° auf 86% und sinkt dann wieder. Bei gebrannten Gipsen tritt keine merkliche Veränderung des Umsatzes ein.

Anhydrit in feiner Mahlung verhält sich gegen Ammoncarbonat wie das Halbhydrat, es wirkt also viel besser wie das Dihydrat; die Verwendung dieses billigen Naturproduktes ist vielleicht technisch möglich. [A. 142.]

Aus der analytischen Praxis.

Von Dr. F. MUHLERT, Göttingen.

(Eingeg. 12.8. 1921.)

2. Bestimmung von Alkalihydroxyd und -carbonat neben Cyanid und Ferrocyanid.

An anderem Orte¹⁾ habe ich eine einfache Methode beschrieben zur Bestimmung von Alkalien in Kalium- und Natriumcyanid, darin bestehend, daß man zunächst das CN^- nach Liebig mit Silberlösung titriert, die Endtrübung von AgCN oder AgJ , wenn man KJ zugesetzt hat, mit einem Tropfen Cyanidlösung wieder wegnimmt und nun mit N-Säure bis zum Wiedererscheinen der Trübung titriert. Es wird dabei zunächst das freie oder an CO_3^- gebundene Alkali neutralisiert, danach erst tritt durch Angriff der Säure auf das $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ Trübung infolge Abscheidung von Cyan- oder Jodsilber auf. Die Methode ist rasch ausführbar und hinreichend genau, wenn hauptsächlich Alkalihydroxyd und wenig Carbonat zugegen sind und wenn es genügt, beide zusammen zu bestimmen, also z. B. bei der Kontrolle der Herstellung von Cyanatkalium oder -natrium durch Sättigung der Hydroxyde mit Blausäure, wie sie bei der Gewinnung von Cyanid durch Schlempervergasung²⁾ stattfindet.

Will man Alkalihydroxyd und -carbonat gesondert bestimmen oder sind noch Salze anderer schwächerer Säuren, z. B. Ameisensäure, zugegen, so ist die Methode nicht gut verwendbar. Auch die Methode

¹⁾ J. prakt. Chem. 1877, B. 5, S. 169, 188.

²⁾ Greeng, Ztschr. anorg. Chem. 1914, B. 90, S. 327. — Chem. Zentralbl. 1915, I, 522.

¹⁾ Muhlert, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Spamer 1915, S. 239.

²⁾ a. a. O. S. 162ff.