

sten Messing angegriffen werden. Leider ist aber der Säuregehalt der Öle nicht angegeben, was diesen Versuchen ihren Werth nimmt.

In der nächsten Zeit werde ich die Ergebnisse der Versuche mit Ölen normalen Säuregehaltes (bis 0,3 Proc.) veröffentlichen können. In Betracht kommen dann nur die höheren Temperaturen 50 bis 100° bei Maschinenölen und Eisenbahnölen, sowie 50, 100 bis 150° bei Cylinderölen. Bei den in Arbeit befindlichen Versuchen sind der Einwirkung der Öle verschiedene Metallcompositionen ausgesetzt, wie sie von den Maschinenfabriken verwendet werden.

Auf Grund der oben mitgetheilten Versuche lässt sich aber schon jetzt annehmen, dass, so lange man kaltgehende Maschinentheile zu schmieren hat, der übliche Säuregehalt ohne Belang ist, und die zulässige Grenze kann sogar über 0,3 Proc., auf SO₃ berechnet, gezogen werden.

Es käme nur in Betracht, bei Ölen für heissgehende Maschinentheile, also bei Cylinderölen, die Norm zu finden, und glaube ich mit der Publication der nächst folgenden Versuche auch über diesen Punkt klärendes Material zu bringen.

Über das Ferrocyankupfer.

Von
Gustav Rauter.

Über die Zusammensetzung des Niederschlages, der durch Umsetzung von Ferrocyankalium- mit Kupfersalzlösungen entsteht,

finden sich sehr widersprechende Angaben. Reindel (J. pract. Chem. 103, 166) gibt ihm die Formel K₂ Cu₃ [Fe (CN)₆]₂, Wyrouboff (Bull. chim. [2] 12, 99; 14, 146; Ann. chim. phys. [5] 8, 453) erklärt ihn für Cu₂ Fe (CN)₆, während Luckow (Chemz. 1892, 835, 1428) je nach den Umständen der Fällung folgende Verbindungen annimmt: K₂ Cu₃ [Fe (CN)₆]₂, K₁₀ Cu₁₁ [Fe (CN)₆]₃, K₆ Cu₅ [Fe (CN)₆]₄, K₁₄ Cu₉ [Fe (CN)₆]₃. Letzterer hat nun aber den Niederschlag selbst nicht analysirt, sondern seine Zusammensetzung aus den angewendeten Mengen titrirter Ferrocyankaliumlösung berechnet, die er verbraucht hatte, als eine Probe der Flüssigkeit eben keine Reaction auf Kupfer mehr zeigte. Seine Formeln können also nur für die im ersten Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten entstehenden Niederschläge Geltung beanspruchen.

Im Giessener Jahresbericht 1869, 321 war nun als Grund für die verschiedenen Angaben Reindel's und Wyrouboff's vermuthet worden, dass es einen Unterschied mache, ob man die Ferrocyankaliumlösung langsam zu der des Kupfersalzes hinzufüge, oder ob man umgekehrt verfahre; in letzterem Falle enthalte der Niederschlag stets Kali, in ersterem könne er frei davon sein. Durch meine Untersuchungen fand sich diese Vermuthung nicht bestätigt; auch war es von keinem Einflusse auf seine Zusammensetzung, wenn ich einen Mittelweg einschlug und beide Lösungen schnell in ein drittes Gefäss in einander goss. Ebenso scheint es bedeutungslos zu sein, bei welcher Temperatur die Fällung stattfindet. Folgende Versuche habe ich angestellt.

Nummer des Versuches	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Zur anderen zugegebene Lösung	Ferrocyanl.	Kupferl.	Gleichzeitig			Ferroc.	Kupferl.	Gleichz.	Ferroc.	Kupferl.	Gleichz.	
Temperatur	kalt	heiss	kalt		lau				kalt			
Mengenverhältnisse der Lösungen	Geringer Überschuss der Kupferlösung					Übersch. d. Kupferlösung			Übersch. d. Ferrocyanl.			
Wasser, bei 105° entweichend	28,0	22,5	30,3	28,5	23,6	30,7	50,4	30,7	19,1	22,6	18,3	
Ferrocyan	bezogen auf die bei 105° getrocknete Substanz	60,7	59,6	61,4	61,5	60,0	59,9	59,8	59,8	62,8	61,3	60,3
Kupfer		32,6	31,5	32,5	32,5	32,7	33,1	32,8	33,8	24,1	24,4	23,4
Kalium		3,5	4,1	2,4	3,3	2,6	2,5	2,3	2,2	11,7	14,0	11,3
Wasser bei 105° bleibend (Rest)	3,2	4,8	3,6	2,7	4,7	4,5	4,1	4,2	1,5	0,3	5,0	
Ferrocyan	bezogen auf die wasserfreie Substanz	62,7	62,7	63,7	63,2	62,9	62,7	62,3	62,5	63,7	61,5	63,5
Kupfer		33,7	33,1	33,7	33,4	34,3	34,7	34,2	35,3	24,4	24,5	24,6
Kalium		3,6	4,3	2,5	3,4	2,7	2,6	3,4	2,3	11,8	14,0	11,9
Wasser, insgesamt	30,5	26,5	33,1	30,6	27,5	34,1	33,5	33,9	20,3	22,9	22,6	

1. 50 cc einer Lösung, die 30 g krystallisirten gelben Blutlaugensalzes im Liter enthielt, wurde in der Kälte langsam unter Umrühren in die gleiche Menge einer 40 g im Liter enthaltenen Lösung von krystallisirtem Kupfervitriol eingegossen. Das Filtrat war hellblau. Der dunkelrothbraune, amorphe Niederschlag wurde kalt ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr mit Baryumchlorid reagirte, was bei seiner voluminösen Beschaffenheit ziemlich lange dauerte. Er wurde erst auf rohem Porzellan, dann über Schwefelsäure getrocknet. Zur Analyse wurden etwa 0,6 g zunächst bei 105° bis zu constantem Gewicht erwärmt und dann in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure und etwas concentrirter Salpetersäure zersetzt. Nach dem Abbrauchen der Hauptmenge überschüssiger Schwefelsäure wurde mit Wasser verdünnt und zur Lösung der Sulfate auf dem Wasserbade erwärmt. Das Kupfer wurde elektrolytisch ausgeschieden, das Eisen mit Ammoniak gefällt und das Kalium als Sulfat bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse werde ich mit denen der übrigen am Schlusse zu einer Tafel zusammenstellen.

2. 250 cc der Ferrocyanolösung wurden kochend heiss langsam unter Umrühren in 250 cc der siedenden Kupferlösung gegossen. Alles andere, wie beim vorigen Versuche, nur dass heiss ausgewaschen wurde.

3. Wie bei 1., nur dass die Kupferlösung in die Ferrocyanolösung eingegossen wurde.

4. Ebenso, nur dass beide Lösungen rasch gleichzeitig zusammengegossen wurden.

5. Je 250 cc beider Lösungen wurden lauwarm rasch gleichzeitig zusammengegossen. Der Niederschlag wurde kalt ausgewaschen.

6. 50 cc der Ferrocyanolösung wurden langsam unter Umrühren und in der Kälte in 100 cc der Kupferlösung eingegossen. Das Filtrat ist blau. Alles andere wie bei 1.

7. Wie beim vorigen Versuch, nur dass die Kupferlösung in die Ferrocyanolösung eingegossen wurde.

8. Ebenso, nur wurden beide Lösungen plötzlich in einander gegossen.

9. 100 cc der Ferrocyanolösung wurden in der Kälte langsam unter Umrühren in 50 cc der Kupferlösung eingegossen. Der Niederschlag ist noch bedeutend schwerer auszuwaschen, als bei den vorhergehenden Versuchen, und geht zum grossen Theile mit durch's Filter. Die Farbe des Filtrates ist braungelb, stärker gefärbt als die angewandte Ferrocyankaliumlösung: es enthält also Ferrocyankupfer gelöst.

10. Wie beim vorigen Versuche, nur dass die Kupferlösung in die des Ferrocyankaliums eingegossen wurde.

11. Ebenso, nur dass beide Lösungen plötzlich in einander gegossen wurden.

Aus den Ergebnissen der Analyse lässt sich schliessen, dass der aus Kupfervitriol- und Ferrocyankaliumlösungen mittlerer Concentration entstehende Niederschlag zwar stets Kalium enthält, jedoch nicht als wesentlichen Bestandtheil, sondern nur von einer schwer auszuwaschenden Verunreinigung mit Ferro-

cyankalium herrührend. Hierfür sprechen sowohl die sehr wechselnden Mengen Kalium, wie auch der Umstand, dass diese ungefähr im umgekehrten Verhältniss zur Auswaschbarkeit des Niederschlages stehen. Das Wasser scheint wohl nur hygroskopisch festgehalten zu werden; seine Menge nimmt mit steigendem Kaliumgehalte ab.

Elektrochemie.

Darstellung von reinem Chrom und Mangan nach Fr. Krupp (D.R.P. No. 81225). Leitet man durch geschmolzenes Chlornatrium einen elektrischen Strom von entsprechender Stärke, so wird an der einen Elektrode Natrium, an der anderen Chlor abgeschieden. Verwendet man nun ein Metall oder eine Metalllegirung, z. B. Manganeisen, als positive Elektrode, so wird das Chlor die Metalle in Chlorverbindungen überführen und diese werden von der Schmelze aufgenommen. Bei diesem Process wird jedoch das gebildete Metallchlorid sofort nach seiner Entstehung wieder zerstört, indem das am anderen Pole auftretende Natrium entweder zu Natriumoxyd verbrennt, die Schmelze alkalisch macht und so das Chlorid des betreffenden Metalles zerlegt und letzteres als Oxyd ausfällt, oder indem das Natrium unter Rückbildung von Chlornatrium das schon gelöste Metall in fein vertheiltem Zustande abscheidet.

Zur Unterdrückung dieser Reactionen muss man das Alkalimetall unschädlich machen. Dies wird erreicht und die Chloridbildung findet ganz ungestört statt, wenn man auf irgend eine Weise verhindert, dass das durch Auflösung des am positiven Pol befindlichen Metalls entstandene Chlorid zu dem am negativen Pol entstandenen Natrium bez. Natriumoxyd übergeht.

Umgibt man z. B. den negativen Pol mit einer Thonzelle oder schaltet man zwischen beiden Polen ein Diaphragma ein, welches von den Elektrolyten nicht angegriffen wird, oder vollzieht man die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohre aus entsprechendem feuerfesten Material, oder sorgt man durch entsprechende Erhitzung für fortwährende Verdampfung des Natriums am negativen Pol, so wird sich das entstandene Chlorid um den positiven Pol herum ansammeln, während sich das ausgeschiedene Natrium oder das aus diesem durch Verbrennung an der Luft gebildete Oxyd entweder am negativen Pole anhäuft oder entfernt wird. Auch kann