

bunden und gehört in die Klasse der Schwefelstickstoffsäuren.

7. Bei Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Nitrosulfosäure tritt ein Atom Wasserstoff in dieselbe ein, und es entsteht die Nitrosulfosäure



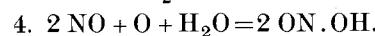
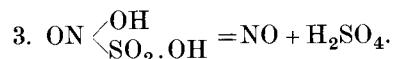
Sie ist in konzentrierter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löslich; in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen Kupfersulfatlösung in ein lebhaftes Violett übergeht. Nitrosulfosäure ist außerordentlich zersetztlich und spaltet sich dabei in NO und H_2SO_4 . Auf ihrer Bildung und Zersetzung beruht die Stickstoffbestimmung im L u n g e s c h e n Nitrometer.

8. Die Nitrosulfosäure geht mit Kupfer und Eisen salzartige Verbindungen ein, welche eine etwas höhere Beständigkeit besitzen. Im Gegensatz zur freien Nitrosulfosäure spalten diese Salze beim Schütteln der Lösung in starker Schwefelsäure kein Stickoxyd ab. In kupfer- und eisenhaltigen Substanzen kann man daher den Stickstoff mittels des Nitrometers nicht bestimmen.

9. Nitrosulfosäure entsteht auch, wenn schweflige Säure mit Nitrosulfosäure zusammenkommt, doch nur, wenn diese sich vorher hat in salpetrige Säure und Schwefelsäure spalten können. Ihre Bildung beruht hier also nicht auf einer Reduktion der Nitrosulfosäure, sondern darauf, daß die primär aus einem Mol. salpetriger Säure und einem Mol. schwefliger Säure gebildete Nitrosulfosäure, ONSO_3H , sich sofort mit einem zweiten Mol. salpetriger Säure zu Stickoxyd und Nitrosulfosäure umsetzt.

10. Auf genau dieselbe Weise entsteht im Gloverturm aus Nitrosulfosäure zuerst salpetrige Säure, dann Nitro- und Nitrosulfosäure und schließlich Stickoxyd und Schwefelsäure. Das Stickoxyd oxydiert sich wieder zu salpetriger Säure, welche erneut mit schwefliger Säure zusammentritt, um als Endprodukt wiederum Stickoxyd und Schwefelsäure zu liefern usw.

11. In der Bleikammer setzt sich dieser selbe Kreislauf fort. Der Kammerprozeß wie auch die Schwefelsäurebildung im Gloverturm findet daher in folgenden 4 Gleichungen seinen Ausdruck.:



Von diesen Reaktionen ist die erste umkehrbar. Ist sie einmal eingetreten, so folgt ihr die zweite sofort nach. Die dritte verläuft um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei Störungen des Kammerganges, namentlich wenn die Reaktionen 1 und 2 sich bis in den kalten Gay-Lussacturm fortsetzen, kann sie ganz oder teilweise ausbleiben; dann fließt die Gay-Lussacsäure rot ab. Die vierte verlangt bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit von 3 Sekunden, um vollständig zu verlaufen; bei der höheren Temperatur der Kammer verläuft sie vermutlich ein wenig schneller.

12. Die ganze Theorie stimmt im wesentlichen mit dem überein, was ich vor 18 Jahren aufgestellt und im Jahre 1904 frisch begründet habe. Der einzige Unterschied besteht darin, daß meine frühere Gleichung 2, der ich selbst noch eine gewisse Unsicherheit beimesse mußte⁴⁷⁾, nunmehr in zwei Einzelleichungen, 2 und 3, aufgelöst ist, von denen jede für sich als richtig bewiesen wurde.

Analyse eines Buebschen Cyan- schlamm.

Von H. Ost und C. KIRSCHEN.
(Eingeg. 25./7. 1905.)

A. H a n d¹⁾ hat in der Fabrik Kunheim & C o. zahlreiche Proben des B u e b s c h e n Cyan schlamm untersucht und gefunden, daß das darin enthaltene unlösliche Eisencyanammonium nicht, wie bisher angenommen wurde, nach der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{FeCy}_6$ mit $1 \text{NH}_3 : 3 \text{CN}$ zusammengesetzt ist, sondern daß es auf $1 \text{Aq. NH}_3 : 2 \text{Aq. CN}$ enthält; seine Zusammensetzung wird durch die einfachste Formel $(\text{NH}_4)_2 \text{FeCy}_4$ wieder gegeben, und man kann es auffassen als ein Doppelsalz: $2 \text{NH}_4\text{Cy} + \text{FeCy}_2$, oder als ein Ferrocyanid, $(\text{NH}_4)_6\text{Fe} \cdot (\text{FeCy}_6)_2$. Abweichend von W. F e l d findet A. H a n d, daß dieses unlösliche Eisencyanammonium eine gut charakterisierte, einheitliche Substanz ist, die jedoch im Schlamm häufig wasserlösliches Ferrocyanammonium, $(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{FeCy}_6$, beigemengt enthält, wenn nämlich die Masse zu lange in den Wäschern verbleibt, oder wenn die angewandte Eisenvitriollösung zu verdünnt ist.

Wir haben im Winter 1904/1905 einen Schlamm der Gasanstalt H a n n o v e r analysiert, einen fertigen, nicht aufgekochten Rohschlamm, und haben außer Cyan und Ammoniak auch die übrigen Bestandteile darin bestimmt. Wir können danach den Befund A. H a n d s bestätigen und teilen im folgenden unsere Ergebnisse mit. Es wurden bestimmt a) die Bestandteile des Gesamtschlamm:

⁴⁷⁾ Die Z. 1904, 1415.

¹⁾ Diese Z. 1905, S. 1098.

Cyan, NH_3 , Fe und H_2S ; b) diejenigen der Lösung allein: Cyan, NH_3 , flüchtiges und gebundenes, H_2SO_4 und H_2S . Zu den Analysen wurden je 100 g Schlamm mit Wasser zu 1000 ccm aufgefüllt und davon je 100 ccm analysiert; eine klare Lösung erhielten wir durch Absitzenlassen des verdünnten Schlammes in der verschlossenen Literflasche, Filtern war nicht möglich. Das Volumen der festen Substanz blieb in allen Fällen unberücksichtigt, wodurch die absoluten Gehalte etwas zu hoch, die relativen aber wohl ziemlich richtig gefunden sind. Zur Bestimmung des Gesamtcyans wurden je 100 ccm des verdünnten Schlammes mit einer Lösung von 14 g KOH 16 Stunden kalt digeriert, denn auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert; 50 ccm des Filtrats (= 2 g Schlamm mit etwa 0,25 g Ferrocyankalium) wurden mit verdünnter H_2SO_4 neutralisiert, mit 2,5 ccm H_2SO_4 (1:5) angesäuert und mit Kupfer-, bzw. Zinklösung titriert. Die Kupferlösung (12,5 g CuSO_4 , 5 aq im l) und die Zinklösung (15,3 g ZnSO_4 , 7 aq im l) wurden auf reines Blutlaugensalz (4 g K_4FeCy_6) 3 aq im l) unter möglichst gleichen Bedingungen eingestellt, d. h. bei annähernd gleicher Konzentration, gleicher Menge freier H_2SO_4 und Kaliumsulfats; letzteres beeinflußt das Ergebnis merklich, da Kalium in die Ferrocyan niederschläge eingeht. Ist das Ätzkali mit Alkohol (schlecht) gereinigt, so können durch seine organischen Verunreinigungen Störungen beim Titrieren entstehen. Das Titrieren mit Kupfersulfat verdient den Vorzug vor demjenigen mit Zinksulfat, insofern sich beim Tüpfeln der rote Kupferniederschlag scharf von der diffundierenden Lösung abhebt. Die Fehler dieser Cyanbestimmungsmethode sind übrigens ziemlich erheblich. Die Bestimmung der anderen Bestandteile ist einfach. Wir fanden

A) im Gesamtschlamm:

	1.	2.	Mittel
Cyan, als K_4FeCy_6 , 3 aq berechnet	13,44	12,94	13,19
(m. Zn-L.) (m. Cu-L.)			
Ammoniak, gesamtes	6,45	6,43	6,44
Eisen, gesamtes, als Fe berechnet	5,58	5,56	5,57
Schwefel, als H_2S berechnet	2,00	1,91	1,96

B) in der Lösung:

Cyan, als K_4FeCy_6 , 3 aq berechnet	—	0,28	0,28
Ammoniak, gebundenes	3,66	3,65	3,66
Ammoniak, flüchtiges	1,06	1,06	1,03
Schwefelsäure, H_2SO_4	10,35	10,31	10,33
Schwefel, als H_2S berechnet	0,14	0,13	0,16

Die Lösung enthält demnach nur wenig Cyan, als Ferrocyanammonium, auch wenig Schwefelammonium, viel Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat, kein Eisensulfat.

Aus diesen Analysen berechnet sich folgendes. Gefunden wurde:

Cyanide, gesamte, entspr. 13,19% K_4FeCy_6 , 3 aq Cyanide, lösliche, entspr. 0,28% „ „ „ mithin unlösliches Cyanid 12,91% „ „ „

Ist das unlösliche Cyanid nach der Formel $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$ zusammengesetzt, so sind in den obigen 12,91% enthalten 2,57% Fe In 0,28% löslichem Cyanid 0,05% „ Dazu das Eisen des Schwefel-eisens; Gesamt- H_2S 1,96% Löslicher H_2S 0,14% Unlöslicher H_2S (als FeS). . . 1,82% entsprechend 3,00% „ Gesamteisen berechnet 5,62% Fe

Gefunden wurden 5,57% Gesamteisen. Wäre das unlösliche Eisencyanammonium nach der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$ zusammengesetzt, so würde die Rechnung einen Gehalt von 6,48% Gesamteisen ergeben.

An Ammoniak wurde gefunden:

Gesamtammoniak 6,44% Wasserlösliches (flüchtig und gebunden) . . . 4,72% mithin unlösliches Ammoniak 1,72%

Aus den 12,91% unlöslichem Cyanid berechnet sich, wenn es aus $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$ besteht, 1,56% NH_3 ; wenn aus $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$, 1,04% NH_3 . Es sind also noch 0,16% unlösliches Ammoniak mehr gefunden worden, als der erstenen ammoniakreicher Formel entspricht; diese enthält in Äquivalenten 1 NH_3 : 2 CN , während 1 NH_3 : 1,82 CN gefunden wurden. Umgerechnet enthält unser Schlamm 8,77% unlösliches $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, und auf 100 unlösliches $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ 19,6 unlösliches Ammoniak; während A. Hand in 14 ungekochten Schlammproben 6,9 bis 15,4, im Mittel 8,83% unlösliches C_7Cy_{18} fand und auf 100 T. dieses 16,8—18,6, im Mittel 18,0 unlösliches NH_3 .

Das wasserlösliche, nicht flüchtige Ammoniak (3,66%) entspricht fast genau der wasserlöslichen Schwefelsäure (10,33%); das kleine Plus von 0,07% NH_3 kann auf Rechnung des löslichen Ferrocyanammoniums gesetzt werden.

Hannover,
Technisch-chemisches Laboratorium der
Hochschule.

Referate.

I. 9. Apparate und Maschinen.

M. Weger. Siebdose für Mineralanalysen.

Jedem Analytiker, der sich mit Mineralanalysen beschäftigt, wird sich der Mangel eines geeigneten, einfachen Handsiebes zur Herstellung des Analysenmusters fühlbar gemacht haben. Die von W e g e r konstruierte Dose besteht aus drei Teilen: Deckel, Boden und Siebring, auf dem die beiden

ersteren staubdicht aufgeschliffen sind. Das Siebgewebe wird in einer Fuge des Ringes mittels einer dünnen Drahtschlinge oder bei Florsieben mittels eines Fadens oder schwachen Gummiringes befestigt und kann leicht ausgewechselt werden. Siebgewebe aus Messing, Platin oder Seidengewebe werden auf Wunsch in jeder gewünschten Feinheit geliefert. Die Dosen werden in zwei Größen zu 4 cm und zu 8 cm Durchmesser hergestellt.