

Glas zum andern, um schliesslich aus dem untersten als höchst möglich concentrirte Tinctur abzulaufen. Ein zu schnelles Ablaufen wird durch den untersten Hahn geregelt bez. verhindert. Die Anzahl der Auslaugegefässe und die Geschwindigkeit des Ablaufens soll so geregelt werden, dass das oberste Gefäss bez. dessen Inhalt vollkommen ausgelaugt ist, wenn das unterste abzulaufen beginnt. Der Zulauf wird alsdann abgesperrt und lässt man die Flüssigkeit aus dem obersten Glas *a* ablaufen in das nächste. Hierauf wird unten abgesperrt und ein frisch gefülltes Gefäss an das unterste gesteckt und die ganze Säule um 1 Fach gehoben. Das Gefäss *a* wird alsdann abgenommen, um entleert und wieder mit frischem Material gefüllt als unterstes angefügt zu werden. Die Lösungslösigkeit lässt man nun auf das jetzt oberste Gefäss *b* laufen und von dem untersten, nachdem es mit der concentrirten Tinctur sich gefüllt hat, zieht man, nachdem der Zulauf wieder unterbrochen wurde, so viel ab als concentrirte Tinctur, dass *b* wieder frei von Flüssigkeit ist, worauf die Säule wieder gehoben und ein frisch gefülltes Glas unten angefügt wird. In dieser Weise kann die Auslaugung ununterbrochen fortgesetzt werden und erhält man so mit Ausnahme beim Beenden der Arbeit nur höchst concentrirte Lösungen.

Um bei Verwendung von Spiritus, Äther u. dgl. auch die noch in den extrahirten Stoffen befindliche Flüssigkeit zu erhalten, können die Gläser entweder entleert und der Spiritus u. dgl. von dem Rückstand abdestillirt werden oder man steckt die Gläser wieder nach und nach zu einer Säule zusammen und treibt von oben nach unten Dampf durch, welcher den Weingeist u. dgl. vor sich her treibt, so dass derselbe, ohne wesentlich verdünnt zu werden, unten abläuft und zwar ziemlich scharf getrennt von dem nachfolgenden Wasser.

Auf diese Weise lassen sich die feinsten und zartesten Parfüme in höchst concentrirten Tincturen ohne Erwärmung gewinnen, eben so ätherische Öle u. dgl. Der Apparat lässt sich in verschiedenen Grössen herstellen.

Will man Proben der Tincturen nehmen, so werden die Stöpsel zweimal durchbohrt und in die zweite Bohrung ein knieförmig gebogenes Glasrohr gesteckt, das durch einen Glashahn abgesperrt werden kann, oder aber man bringt unten einen Dreieghahn an. Bei schwachem Druck kann statt des Hahnes an dem in dem Stöpsel anzubringenden Kniehahn auch ein Kautschukrohr mit Quetschhahn angebracht werden.

Die Firma Alt, Eberhardt & Jäger

in Ilmenau in Thüringen haben die Anfertigung des Apparates übernommen und denselben auch in sehr sachgemässer Ausführung geliefert.

Gewinnung des Sulfo- und Ferrocyan aus gebrauchten Gasreinigungsmassen.

Von
J. V. Esop.

Das Sulfocyan ist theils im Ammoniakwasser gelöst, theils in Form mikroskopischer Krystalle in der gebrauchten Gasreinigungsmasse vertheilt. Letztere enthält das gebildete Ferrocyan als Doppelverbindung von Ferrocyanammonium und Berlinerblau. Diese Doppelverbindung ist in Wasser unlöslich und kann nur mittels Alkalien in lösliche Form überführt werden.

Die Gasreinigungsmassen enthalten nach längerem Gebrauche ausser Cyanverbindungen noch schwefelsaures Ammon und Natron, geringe Mengen Sulfite und Sulfide nebst einer bedeutenden Menge freien, durch Theer verunreinigten Schwefels.

Es seien hier einige Analysen gebrauchter Gasreinigungsmassen angeführt, ohne Rücksicht, aus welcher Kohle und in welcher Weise sie in den Gaswerken entstanden sind.

Von den für die Auslaugung wichtigen Stoffen sei Sulfocyanwasserstoff, HCNS, Ammoniak, in Wasser löslich und Ferrocyan als Blutlaugensalz $K_4FeCy_6 + 3aq$ angeführt.

Gasreinigungsmasse von	HCNS	NH ₃	$K_4FeCy_6 + 3aq$
Stuttgart	0,85	1,03	3,51
Leipzig	1,62	2,06	4,42
Ulm	1,98	2,31	4,51
Pforzheim	1,05	1,42	5,43
Heilbronn	2,32	2,43	4,37
Nürnberg	3,53	3,21	4,84
Zürich	3,72	1,24	4,53
Mainz I	4,07	1,64	3,87
Mainz II	3,87	2,23	4,07
Wiesbaden	4,25	2,26	4,38
Remscheid	1,12	0,23	8,27
	4,06	2,42	9,03

Es ist ersichtlich, dass bei diesen Schwankungen und oft geringem Gehalte an Cyanverbindungen die Verarbeitung schwierig ist.

Nicht jede gebrauchte Gasreinigungsmasse kann sofort verarbeitet werden, sondern erst nach längerem Lagern, wodurch sie leider ihre Zusammensetzung bedeutend verändert. Es ist daher in Wahl der Lagerräume, so wie in der Höhe der lagernden Schicht grösste Vorsicht geboten, da sehr leicht Erwärmung der Gasreinigungsmasse eintritt und diese bei einem durchschnittlichen Gehalte von 30 bis 40 Proc. freien Schwefels der

Verbrennungsgefahr ausgesetzt ist. Dabei oxydirt sich ein Theil des freien Schwefels, das Sulfocyan wird zersetzt, wobei das Ammoniak mit dem oxydirten Schwefel schwefigsäures und schwefelsäures Ammoniak bildet.

Ein Theil des Sulfocyan geht aber in Ferrocyan über, und derartige „verbrannte“ Gasmassen enthalten dann gegen ihre ursprünglichen Bestandtheile viel Ferrocyan und Ammoniumsulfat.

Das Sulfocyan der Gasreinigungsmassen ist wasserlöslich, während das Ferrocyan nur in Alkalien löslich ist. Wichtig für die Auslaugung sind die mechanischen Vorrichtungen, um bei jenen geringen Mengen die grossen Massen vollständig zu erschöpfen, und möglichst concentrirte Laugen und wenig Waschwasser zu erhalten.

Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, und theilen wir auch diejenigen mit, welche negative Resultate ergaben. Mit einem Systeme Shank'scher Kästen, wie sie in der Leblancsodafabrikation verwendet werden, wurden die ersten Arbeiten unternommen.

Ein Kasten von etwa 10 cbm Inhalt, mit doppeltem Boden versehen, wurde mit 6000 k Gasmasse gefüllt und mit Wasser oder schwachen Laugen der vorhergehenden Arbeit bedeckt. Die Massen wurden mittels Desintegrator vorher fein gemahlen. Das Auslaugen geschah, indem mit starken Laugen frisch eingefüllte Gasmassen, theils schon erschöpfte mit schwächerer Lösung und fast vollständig ausgelaugte Massen mit reinem Wasser behandelt wurden.

Es ist einleuchtend, dass es auf diese Weise grosser Auslaugungsgefässe bedarf und dass bei der nötigen grossen Wassermenge sehr dünne Laugen entstehen, deren Verarbeitung — Concentrirung oder Fällung — mit Schwierigkeiten verbunden ist. Daneben ist das Auslaugen selbst nicht vollständig. Dasselbe gilt auch von der Auslaugung des Ferrocyan mittels alkalischer Lösungen.

Es musste ein vortheilhafteres Verfahren gesucht werden und wurde nun zum Digeriren der Massen in Rührwerken übergegangen. Dies kann mittels Wasser geschehen, wenn es sich um Gewinnung des Sulfocyan handelt, worauf die Masse abgepresst wird. Die ganze Behandlung dauert sehr kurze Zeit und liefert eine concentrirte Lösung. Der abgepresste Rückstand enthält oft so kleine Mengen Sulfocyan, dass ein wiederholtes Auswaschen und Abpressen den Werth des noch zurückgebliebenen Sulfocyan übertrifft.

Handelt es sich um Gewinnung des Ferrocyan, so geschieht die Auslaugung, nachdem das Sulfocyan ausgelaugt ist, mit alkalischer erwärmer Lösung. Bei dem Auslaugen von Sulfocyan ist es gleichgültig, ob die Lösung lauwarm oder heiss ist. Bei alkalischem Auslaugen muss eine bestimmte Temperatur genau eingehalten werden. Das Ziel der alkalischen Auslaugung ist, das an Ferrocyan gebundene Ammoniak vollständig frei zu machen und auszutreiben. Bei solchen Massen, welche durch längeres Lagern ihre ursprüngliche Zusammensetzung verändert haben, ist es schwierig, das Ammoniak vollständig zu trennen und nur bei bedeutendem Überschusse vermag man es zu erreichen. Bei niedriger Auslaugungstemperatur erzielt man keine vollständige Auslaugung, bei zu hoher Temperatur bilden sich Schwefelverbindungen und reduciren den Ferrocyangehalt zu Gunsten des Rhodans.

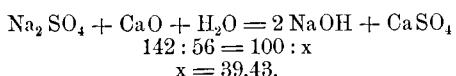
Von den alkalischen Lösungsmitteln ist Ätzkalk wohl am billigsten, hat aber den Nachtheil, dass man mit bedeutendem Überschusse arbeiten muss. Ätznatron wirkt allerdings sehr energisch, aber die Fabrikation wird dadurch sehr vertheuert, denn man braucht zur vollständigen Auslaugung 80 Proc. Hydrat auf die Menge des Ferrocyan bezogen. Enthält eine Gasreinigungsmasse z. B. 8 Proc. Ferrocyan, berechnet als $K_4FeCy_6 \cdot 3aq$, so sind in 1000 k Masse 80 k Blutlaugensalz enthalten, auf welche dann 64 k Ätznatron zu verwenden wären. Ja durch langes Lagern veränderte Gasreinigungsmassen erfordern bis 100 Proc. Ätznatron.

Die Firma Kunheim & Co. liess sich ein Verfahren patentiren (Jahresb. 1884 S. 470), wonach fein gemahlene mit Wasser erschöpfte Masse mit Ätzkalkpulver in geschlossenen Gefässen erhitzt und Ammoniak frei gemacht wird. Die so behandelte Masse ist dann mit Wasser auszulaugen, wobei Ferrocyan in Lösung geht, jedoch die Masse auch nicht vollständig und schlank erschöpft wird.

Ich machte nun Auslaugungsversuche durch vorheriges Ansäuern mit Salzsäure, durch Anwendung von Schwefelnatrium, endlich mit Soda unter gleichzeitiger Anwendung von Ätzkalk und erzielte gute Resultate, welche auch auf eine äusserst billige und schlanke Methode führten, nämlich das Auslaugen des schwerlöslichen Ferrocyan mittels Ätzkalk und Natron sulfat bei bestimmter Temperatur. Der Erfolg war sehr günstig und konnte sofort im Grossbetriebe eingeführt werden. Für die Löslichkeitwirkung auf die Ferrocyan-doppelverbindung

dürfte wohl nachstehende Erklärung zutreffend sein: Durch den Ätzkalk wird ein Theil des Ammoniaks frei und bewirkt dieses dabei die Umsetzung des Natronsulfats und Ätzkalkes zu Ätnatron und schwefelsaurem Kalk, welcher Vorgang bei gewöhnlichen Verhältnissen nicht vor sich geht.

Zur vollständigen Auslaugung des Ferrocyan brauchte ich durchschnittlich dieselbe Menge Natronsulfat, wie Ferrocyanalkalium in der Gasmasse enthalten war, und darnach konnte ich die Menge des nöthigen Ätzkalkes berechnen:



100 Th. Na_2SO_4 brauchen 39,43 Th. CaO , welche Menge jedoch in der Praxis zu vergrössern ist. Obzwar ich bei normalen, gebrauchten Gasreinigungsmassen sogar mittels Ätzkalk und Kochsalz günstige Resultate erhielt, vermochte ich bei solchen, die längere Zeit lagerten, eine vollständige Auslaugung nicht zu erzielen.

Behufs rascherer Auslaugung wurde Sulfocyan und Ferrocyan gleichzeitig gelöst und die gewonnene Lauge durch fractionirte Fällung auf Berlinerblau und Rhodansalze verarbeitet. Es wurde dies bereits oben angeführte Verfahren mit Kalk und Sulfat für gleichzeitiges Auslaugen angewendet, nur mit dem Unterschiede, dass für das Ammoniak des Sulfocyanammonium noch die entsprechende Kalkmenge berücksichtigt werden musste.

Durch diese Auslaugung machte ich bei mehreren Gasmassen die Wahrnehmung, dass die Massen mehr Sulfocyan lieferten, als bei einfacher Auslaugen mit Wasser. Es scheint somit, dass das Rhodan sich zum Theil auch in wasserunlöslicher Form vorfindet, und es wäre interessant, diese Erscheinung weiter zu verfolgen. Nachstehende Tabelle gibt einige Unterschiede im Sulfocyanangehalte an bei Wasserbehandlung und bei alkalischer Auslaugung.

Das Sulfocyan ist als HCNS berechnet.

Masse aus	Gelöst mit	
	1. Wasser Proc. HCNS	2. Alkali Proc. HCNS
Mainz	3,56	5,98
Zürich	2,56	2,85
Hanau	3,72	4,402
Pforzheim	3,56	5,98

Endlich sei betont, dass durch alkalische Auslaugung bei nicht genügender Vorsicht grosse Mengen Schwefel in die Laugen übergehen und Polysulfurete bilden, welche bei der weiteren Verarbeitung störend wirken.

Die gleichzeitige Auslaugung beider Cyan-

verbindungen wurde in einem stehenden schmiedeeisernen Kessel mit Rührwerk durchgeführt. Durch ein schwaches Rohr wurde Dampf eingeleitet. Durch Anwendung einer Luftpumpe wurde die Luft aus dem Kessel gesaugt und die Flüssigkeit erreichte bald die entsprechende Temperatur. Das frei werdende Ammoniak saugte die Pumpe in einer Richtung aus dem Kessel ab, während sie dasselbe in der anderen Richtung in ein Säuregefäß trieb. Zwischen der Pumpe und Vacuum war ein Kühlapparat zur Abscheidung der heissen Wasserdämpfe eingeschaltet.

Nach mehrstündiger Arbeit ist die Masse ausgelaugt und der gesammte Inhalt wird bei 0,25 bis 0,5 Atm. Druck in ein Klärgefäß gedrückt. Die klare Flüssigkeit wird verarbeitet, während der Satz zum Abpressen gelangt, wozu allerdings ein Filtrationsapparat vor jeder Filterpresse vorzuziehen ist. Ist die Lauge abgepresst, so wird nachgewaschen und das Waschwasser abermals zur Auslaugung einer frischen Masse benutzt.

Beitrag zur maassanalytischen Zinkbestimmung.

Von

A. Voigt.

In den meisten Laboratorien, in denen Zinkbestimmungen zur Tagesordnung gehören, wird wohl das Schaffner'sche Verfahren, d. h. die titrimetrische Zinkbestimmung mittels Schwefelnatrium, angewendet. Dasselbe liefert bekanntlich bei getreuer Innehaltung aller gebotenen Vorsichtsmaassregeln — und deren sind nicht wenige — für die Bedürfnisse der Praxis genügend übereinstimmende Zahlen, nur hat es den einen Nachtheil, dass es in Folge der absolut nöthigen doppelten Ausfällung des Eisens, des nachhaltigen Auswaschens u. s. f. ziemlich viel Zeit und Mühe erfordert. In Folge dessen möchte ich ein Verfahren in Erinnerung bringen, welches im Stande sein dürfte, dasjenige von Schaffner theilweise zu ersetzen, da es zum mindesten ebenso brauchbare und übereinstimmende Zahlen liefert, dabei aber eine Zeitersparnis von mehr als 50 Proc. gestattet und von der denkbar einfachsten Ausführung ist, so dass etwaige Fehlerquellen leicht auf ein Minimum beschränkt werden können.

Es ist dies die maassanalytische Bestimmung des Zinks mittels Ferrocyanalkalium in