

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 10.

## Über die Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.

Von

V. Hölbling.

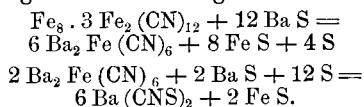
Vor einiger Zeit veröffentlichte ich eine Reihe von Untersuchungen über die Bildung von Rhodanbaryum und Rhodanalkalien aus Berlinerblau, bez. gebrauchter Gasreinigungsmasse<sup>1)</sup>. Es schien mir nun von Wichtigkeit, auch für das in der Färberei verwendete Rhodanbaryum ein Verfahren zu finden, das die directe Gewinnung desselben aus dem in gebrauchten Gasreinigungsmassen enthaltenen Berlinerblau ermöglicht. Die Herstellung des Rhodanbaryums geschieht, soweit das genannte Rohmaterial in Betracht kommt, gegenwärtig in der Weise, dass die beim Auslaugen der Massen mit Wasser nach wiederholtem Eindampfen der Lösungen erhaltenen Rhodanammonium-Mutterlaugen mit Kupfervitriol in schwefligsaurer Lösung gefällt werden, wonach das Rhodankupfer mit Schwefelbaryum umgesetzt wird.

Eine dem Verfahren von Marasse<sup>2)</sup> analoge Umwandlung von Berlinerblau in Rhodanbaryum unter Anwendung von Ätzbaryt und Schwefel gelingt zwar, wie ich durch mehrere Versuche feststellte, auch, würde aber wegen des verhältnissmässig hohen Preises des Ätzbaryts keine industrielle Anwendung gestatten.

Ich ging deshalb bei den nachstehend beschriebenen Versuchen von dem billigeren Schwefelbaryum aus. Um den Verlauf der Umsetzungen leichter verfolgen zu können, wurden die Versuche zunächst mit reinem Berlinerblau gemacht. Frisch gefälltes Berlinerblau, enthaltend 42 Proc.  $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ , wurde mit wechselnden Mengen einer concentrirten Schwefelbaryumlösung gekocht. Die Kochdauer schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 10 Minuten und 4 Stunden. Das verdampfende Wasser wurde zeitweise immer wieder ersetzt. Die Resultate der Kochversuche sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Angew. Berlinerblau mit 42 Proc. $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ g	Angew. Schwefelbaryum mit 67 Proc. Ba S g	Kochdauer	Unzersetztes $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$
10	10	10 Min.	4,05
10	10	1 Std.	3,97
10	20	1 -	3,72
10	50	1 -	3,11
10	100	1 -	2,63
10	100	4 -	2,54

Die Lösungen enthielten dem zersetzten Berlinerblau entsprechende Mengen Ferrocyanbaryum und bei mehr als einstündiger Kochdauer und grossem Überschuss von Schwefelbaryum auch geringe Mengen Rhodanbaryum. Aus obiger Tabelle ergeben sich folgende Schlüsse: Es sind ein grosser Überschuss an Schwefelbaryum und eine mehrstündige Kochdauer erforderlich, um grössere Mengen Berlinerblau zu zersetzen, wobei nur eine Bildung von Ferrocyanbaryum neben ganz geringen Mengen von Rhodanbaryum stattfindet. Eine quantitative Umsetzung ist überhaupt nicht erreichbar. Da auf diesem Wege ein technisch verwertbares Resultat nicht zu erhalten war, wurden weitere Kochversuche im Autoclaven gemacht. Dabei zeigte es sich, dass schon eine sehr kurze Kochdauer ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde) bei einem Druck von 2 bis 3 Atm. genügte, um — einen grossen Überschuss an Schwefelbaryum vorausgesetzt — eine quantitative Umsetzung des Berlinerblaus in Rhodanbaryum zu bewirken. Der erforderliche grosse Schwefelbaryumüberschuss erklärt sich aus der bedeutenden Schwefelmenge, welche zur Rhodanbildung nothwendig ist. Letztere geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



Es wurde deshalb eine Reihe weiterer Versuche unternommen, bei welchen ein Überschuss an Schwefel und nur die dem Baryum im zu bildenden Rhodanbaryum entsprechende Schwefelbaryummenge angewendet wurden. Die Umsetzung ging in der That glatt von Statten. Es wurden wieder 10 g Berlinerblau mit dem gleichen Blaugehalte wie bei den früheren Versuchen angewendet und dieselben mit 11,5 g Ba S (etwa 5 Proc. mehr als die theoretisch erforderliche Menge) und

<sup>1)</sup> Mitth. d. k. k. technol. Gewerbemus. 1896.

<sup>2)</sup> D.R.P. No. 28 137.

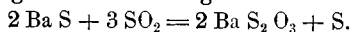
mit 2,63 g Schwefel (etwa 5 Proc. Überschuss über die theoretische Menge)  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 3 Atm. Druck gekocht. Dabei war die Umsetzung wegen des offenbar zu geringen Überschusses an Schwefel und an Schwefelbaryum noch unvollständig. Erst nachdem neuerlich Druck gegeben, die Kochung durch mehrere Stunden fortgesetzt und dabei immer von  $\frac{1}{2}$  Stunde zu  $\frac{1}{2}$  Stunde Proben genommen wurden, zeigten letztere, dass nach etwa 3 Stunden kein Blau mehr im Rückstande nachweisbar war.

Es wurden nun grössere Quantitäten (bis zu 1 k Berlinerblau) wiederholt in gleicher Weise behandelt, wobei die Kochdauer unter Druck auf 6 bis 8 Stunden ausgedehnt werden musste, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen.

Die Resultate der zuletzt besprochenen Versuchsreihe, welche die Umwandlung des Berlinerblaus in Rhodanbaryum mit Schwefelbaryum und Schwefel zum Gegenstande hatte, zeigten zugleich die Möglichkeit einer industriellen Anwendung der Methode zur Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. Letztere enthält bekanntlich neben Berlinerblau noch beträchtliche Mengen Schwefel, so dass zur Umwandlung des Blaus in Rhodanbaryum nur ein mehrstündiges Kochen unter Druck bei vorherigem Zusatz eines geringen (5 proc.) Überschusses an Schwefelbaryum erforderlich war. Dies bestätigte sich bei einer Reihe von Versuchen, welche ausserdem ergaben, dass bei Erhöhung des Schwefelbaryumüberschusses auf 10 bis 15 Proc., die Kochdauer sehr abgekürzt werden konnte, und schon nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen bei 3 Atm. Druck alles Blau der Gasreinigungsmasse in Rhodanbaryum übergeführt worden war.

Für die erhaltene, vom Rückstande durch Filtration getrennte Lösung, bestehend aus Rhodanbaryum und — der Menge des angewendeten Überschusses entsprechend — Schwefelbaryum, musste nun eine weitere geeignete Behandlung gefunden werden, um das Rhodanbaryum in technisch vortheilhafter Weise zu gewinnen. Es ergaben sich dabei zwei Wege, welche eine Anwendung in fabrikkartorischem Maassstabe gestatten.

Der eine bestand darin, dass in die Lösung ein schwacher Strom von schwefliger Säure eingeleitet wurde bis zur neutralen Reaction. Das Schwefelbaryum wurde dabei in unlösliches Baryumthiosulfat unter Abscheidung von Schwefel verwandelt und zwar nach folgender Gleichung:



Nach Filtration des Niederschlages wurde die Lösung, welche ausser Rhodanbaryum

auch noch geringe Mengen von Baryumsulfid enthielt, eingedampft. Das bei einer Concentration von etwa 1,38 spec. Gew. vollständig abgeschiedene Baryumsulfid wurde dann durch Decantation von der Lösung getrennt und letztere auf 1,75 bis 1,79 spec. Gew. eingedampft, wonach ein der gewöhnlichen Handelswaare entsprechendes Rhodanbaryum direct auskrystallisirte. In dem aus Baryumthiosulfat und Schwefel bestehenden Niederschlag wurde das Baryumthiosulfat durch Erhitzen wieder in Baryumsulfid und Schwefel übergeführt, welches Gemisch bei der Verarbeitung weiterer Mengen Gasreinigungsmasse nach diesem Prozesse Verwendung finden kann.

Das bei der Rhodanbildung entstehende Schwefeleisen wurde an der Luft unter Abscheidung von Schwefel oxydirt, welcher letzterer den zur Rhodanbildung nicht verbrauchten und daher im Rückstande gebliebenen Schwefel noch anreicherte.

Dieser Rückstand, welcher als werthvollen Bestandtheil nur noch Schwefel enthält, kann, wie dies bei der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse auf Ferrocyanverbindungen — nach der Extraction der letzteren — geschieht, als Rohmaterial in der Schwefelsäurefabrikation dienen.

Ein zweiter Weg, um aus der baryumsulfidhaltigen Rhodanbaryumlösung ersteres zu entfernen, besteht darin, dass man in die Lösung Kohlensäure einleitet, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Baryumcarbonat ausgeschieden wird. Der Schwefelwasserstoff kann in irgend einer bekannten, durch die örtlichen Verhältnisse bedingten Weise verwerthet werden, während das Baryumcarbonat mit Schwefelsäure in Sulfat und letzteres durch Glühen mit Kohle wieder in Sulfid übergeführt werden kann, unter Wiederbenutzung der bei der Sulfatfällung entwickelten Kohlensäure zur Zersetzung neuer Baryumsulfidmengen in den Rhodanbaryumlaugen.

Die so gereinigten Rhodanbaryumlösungen geben beim Eindampfen auf 1,75 bis 1,79 spec. Gew. ebenfalls ohne weitere Reinigungsoperationen handelsübliches Rhodanbaryum.

## Einige Apparate zur Weinuntersuchung.

Von

Dr. P. Kulisch.

Nachstehend beschreibe ich einige Apparate zur Weinuntersuchung, welche in der önochemischen Versuchsstation Geisenheim seit längerer Zeit in Gebrauch sind und sich als zweckmässig erwiesen haben.