

Von Interesse sind die Versuche, Schafwolle oder andere aus Keratin bestehende Fasern in einen Zustand überzuführen, der es gestattet, ohne Zerschädigung des Materials eine Behandlung mit stärkeren und heißeren Alkalien zu ermöglichen⁵⁷⁾. Geeignet für diese Zwecke erweist sich Formaldehyd, welches bei längerer Einwirkungsdauer in der Kälte oder in der Wärme oder auch bei dampfförmiger Einwirkung und nachherigem Trocknen ohne vorausgehende Waschung, die Empfindlichkeit der Wolle gegen die Einwirkung starker Basen, z. B. gegen Alkalien, Schwefelalkalien bedeutend herabsetzt, während die übrigen, die Verwendbarkeit bedingenden Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Behandelt man einen Wollfaden ohne und einen solchen mit Formaldehydwirkung mit Ätznatronlösung, so wird der erste bereits gelöst sein, wenn der letztere noch deutlich seine Struktur zeigt. Hervorzuheben bleibt noch, daß die präparierte Wollfaser manche Farbstoffe langsamer und auch in etwas veränderten Tönen annimmt, im Vergleich zur gewöhnlichen Wollfaser. Beim Färben der Schafwolle mit Schwefelfarbstoffen in alkalischer Lösung, von Halbwolle, bei der Rohwollwäsche, bei der Verwendung von Alkalien im Wollruck, beim Walken usw. wird sich das Verfahren voraussichtlich dahin verwerten lassen, daß man stärkere Lösungen bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Temperatur verwenden kann.

Ein Verfahren, Wolle ohne Schädigung der Faser durch Behandlung mit Schwefelsäure in ihren Färbeseigenschaften zu verändern, ist in der deutschen Patentanmeldung B. 32 877 niedergelegt. Ausgehend von der Beobachtung, daß Wolle beim Carbonisieren mit Schwefelsäure unter gewissen Umständen in ihrem Aufnahmevermögen für Farbstoffe Veränderungen erleiden kann, insofern ihre Verwandtschaft zu basischen Farbstoffen wächst, hat man Versuche gemacht, diese Tatsache zur Herstellung von Zweifarbenwirkungen und Mischfärbungen zu verwerten⁵⁸⁾. Man fand, daß sich Wolle und wollähnliche tierische Haare ohne Schädigung der Festigkeit der Faser in diesem Sinne verändern lassen, wenn das trockene Material in der Kälte kurze Zeit mit starker Schwefelsäure von mehr als 62° Bé. darauf mit fortgesetzt schwächer werdender Schwefelsäure behandelt wird. Die Faser verliert dabei fast vollständig die Eigenschaft, sich mit den

gebräuchlichen Wollfarbstoffen zu vereinigen, gewinnt aber in hohem Maße die Fähigkeit, basische Farbstoffe zu binden⁵⁹⁾.

Zur Kenntnis des Cyanschlammes.

Mitteilung

aus dem chem. Laboratorium der Firma Kunheim & Co.

Von Dr. ADOLF HAND, Niederschöneweide.

(Eingeg. d. 29./5. 1905.)

Unter „Cyanschamm“ versteht man zur Zeit wesentlich das bei der Abscheidung des Cyanwasserstoffes aus Gasen der trockenen Destillation, insbesondere von Steinkohlen, auf nassem Wege nach dem D. R. P. 112 459 — Dr. J. Bueb in Dessau — erzeugte Rohprodukt.

Das diesem Patente zugrunde liegende Reinigungsverfahren ist vom Standpunkte des Gastechikers des öfteren, namentlich in Schillings Journal für Gasbeleuchtung, eingehend beschrieben worden¹⁾; die bei demselben in Betracht kommenden chemischen Vorgänge waren dagegen nur ein einziges Mal Gegenstand einer von Walther Feld mit sehr anerkennenswertem Aufwand von Mühe und Zeit für die Einzelbestimmungen zusammengestellten Arbeit, welche in Heft 7, 8 und 9, Jahrgang 1903 obigen Journales veröffentlicht ist.

In der hiesigen Fabrik sind seit der vor etwa sieben Jahren erfolgten Einführung der nassen Cyanreinigung nach Dr. Bueb große Mengen des erzeugten Cyanschlammes, aus verschiedenen Gaswerken herrührend, verarbeitet worden, so daß reichlich Gelegenheit geboten war, Eigenschaften und Verhalten dieses neu auf den Markt gekommenen cyanhaltigen Materials kennen zu lernen.

Leider deckt sich die von Feld über die Zusammensetzung der im normalen Cyanschamm enthaltenen Cyanverbindungen entwickelte Ansicht nicht mit derjenigen, welche wir auf analytischer und experimenteller Grundlage gewannen. Wir erachten es deshalb im Interesse der Allgemeinheit für geboten, auch unsererseits auf den Gegenstand einzugehen.

⁵⁹⁾ Siehe auch Z. f. Farb.- u. Text.-Ind. 3, 415. — Vgl. auch Behrens, über das Verhalten von Farbstoffen zu pflanzlichen und tierischen Gespinnstfasern. Chem.-Ztg. 1903, 1252—1254. Lpz. Färb.-Ztg. 1904, 143. — Ferner: Über die Natur der Textilfasern. Bll. de la Soc. ind. de Rouen 1904, 35. Z. f. Farb.- u. Text.-Ind. 1904, 251, 271. Berl. Berichte 32, 1608.

¹⁾ Vgl. Schillings Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, 469, 508, 887; 1900, 146, 747; 1901, 115; 1902, 328, 536, 933, 955; 1903, 46, 81, 143, 1030; 1904, 45, 245, 485.

⁵⁷⁾ D. R. P. 144 485, 146 845.

⁵⁸⁾ Vgl. auch D. R. P. 142 115.

Die ersten Schlämme, welche im Großen zur Verarbeitung gelangten, enthielten das Ammoniak wesentlich als Ammoniumchlorid. Als im Jahre 1898 in verschiedenen Gaswerken, zunächst denen der Deutschen Kontinentalen Gasgesellschaft in Dessau, mit der Cyanschlammarbeit begonnen wurde, glaubte man, in den eisenchlorürhaltigen Ablaugen der Metallindustrie, speziell der Verzinkereien, ein billiges und bequemes Mittel für die Beschickung der Cyanwäscher an der Hand zu haben. Aber schon nach kurzer Zeit stellte sich heraus, daß diese Art der Arbeit auf die Dauer nicht ausschließlich beibehalten werden konnte. Einerseits mußten die chlorürhaltigen Ablaugen, anlässlich ihres Gehaltes an freier Säure in der Gasanstalt erst auf umständliche Weise mit Eisen abgesättigt werden, um einen stärkeren Angriff auf die Apparatur des Wäschers auszuschließen, andererseits erwies sich die zu Gebote stehende Menge dieser Laugen als viel zu gering, als daß sie der rasche Fortschritte machenden Einführung der nassen Cyanabscheidung nach dem D. R. P. 112 459 hätte genügen können. Man ging deshalb allgemein zur Verwendung des in unbegrenzter Menge zu Gebote stehenden Eisenvitriols über, dessen wässrige Auflösung herzustellen, den Gasanstalten keine besonderen Umstände machte.

Die Umwandlung der Eisenvitriollösung in Cyanschamm unter Fixierung des im Rohgase enthaltenen Cyanwasserstoffes mit Hilfe des reichlich im Überschuß vorhandenen Ammoniaks ist u. a. in der oben²⁾ erwähnten Abhandlung von Walther Feld so eingehend beschrieben worden, daß es sich erübrigt, hier auf dieselbe näher einzugehen. Nur das eine sei in Felds Beschreibung mit Rücksicht auf die späteren Ausführungen gleich richtig gestellt: es ist von Dr. Bueb weder in der Patentbeschreibung, noch unseres Wissens an anderer Stelle jemals behauptet worden, daß die bei dem Prozeß erzeugte, eigentümliche unlösliche Cyaneisenammoniumverbindung nach der von Walther Feld eingefügten Formel $(\text{NH}_4)_2 \text{FeFeCy}_6$ ³⁾ zusammengesetzt sei.

Unter der Voraussetzung, daß die von Dr. Bueb angegebenen Bedingungen, insbesondere die Konzentration der Eisenvitriollösung in der Gasanstalt eingehalten worden sind, stellt der fertige Cyanschamm eine mehr oder weniger konsistente, schlammige Masse dar, deren spezifisches Gewicht

im Durchschnitt aus vielen Bestimmungen zu 1,130 ermittelt wurde. Im allgemeinen von schwarzbrauner Farbe, fällt er um so dunkler aus, je mehr unzersetzt Schwefeleisen und teerige Bestandteile beigemischt sind; es kommen aber auch hellgefärbte Schlämme von graugelber Farbe vor, deren Oberfläche an der Luft leichter blau anläuft. Der Geruch verrät im allgemeinen die Anwesenheit von Schwefelammonium; zuweilen überwiegt der Geruch nach Teeröl. Außer den eingehend zu besprechenden Cyanverbindungen finden sich vor

in Lösung: Ammoniumsulfat; mehr oder weniger Ammoniumchlorid; Ammoniumcarbonat bzw. Bicarbonat; geringe Mengen Schwefelammonium; unterschwefligsaures Ammonium sowie Rhodanammonium (von letzteren nach unseren Untersuchungen im Durchschnitt 0,13%);

im unlöslichen Anteil: Unzersetzt Schwefeleisen in mehr oder weniger bedeutender Menge neben Teer, öligen Körpern, welche den Schlamm bisweilen stark verschmieren und mechanische Verunreinigungen, wie Sand, Eisenoxyd aus den Rohrleitungen und Wandungen des Wäschers usw.

Der Gehalt an Naphtalin, welches in der ersten Zeit reichlich zu beobachten war, ist auf ein Minimum gesunken, seitdem die Cyanwäscher einen besonderen Naphtalinwäscher vorgeschaltet erhalten.

Der Gehalt an Cyan, ausgedrückt als Blau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, schwankt für gewöhnlich zwischen 8 und 15%; während des stärkeren Betriebes der Gasanstalten im Winterhalbjahr stellt er sich zumeist höher. Im folgenden ist in einer Tabelle der Durchschnittsgehalt des Cyanschlammes an Blau ($\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$) für einige Gasanstalten im Laufe der letzten Jahre zusammengestellt; daran anschließend in einer zweiten Übersicht eine Zusammenstellung einer Reihe von Einzelproben, welche in die hiesige Fabrik eingeliefert wurden.

Tabelle I.

Anstalt	1898	1899	1900	1901	1902	1903
I	12,7	10,8	12,5	13,3	14,8	14,3
II	10,2	12,6	11,3	10,2	10,3	9,7
III	10,9	14,0	13,1	13,8	12,2	12,1
IV	9,9	11,1	9,7	—	—	—
V	11,9	12,5	10,8	10,3	11,1	11,9
VI	—	—	—	11,1	13,8	12,9

Wie aus Tab. II und III (S. 1100) hervorgeht, sind die Cyanverbindungen des Schlammes im allgemeinen nicht einheitlicher Natur. Nur selten geht aus einer Gasanstalt ein Schlamm heraus, welcher das Cyan im Sinne der Beschreibung des Patentes 112 459 einzig und allein in unlöslicher Form enthält. In der Regel findet sich außer der unlös-

²⁾ Schillings Journ. f. Gasbel. 1904, 132, 133.

³⁾ Siehe auch Nauß, Schillings Journ. f. Gasbel. 1902, 956.

Tabelle II. A. Original-Cyanschlam m.

	Fe,Cy ₁₈			NH ₃			Verhältnis von unlöslich Fe,Cy ₁₈ : unlöslich NH ₃
	Gesamt	löslich	un- löslich	Gesamt	löslich	un- löslich	
25./6. 1898 I (Chlorür)	10,0	0,4	9,6	6,33	4,60	1,73	100 : 18,0
6./9. 1898 II (Chlorür)	10,4	2,5	7,9	6,10	4,71	1,39	100 : 17,6
24./9. 1898 III (Chlorür)	12,0	1,0	11,0	6,95	4,90	2,05	100 : 18,6
10./12. 1898 IV Sulfat	15,4	0,0	15,4	6,08	3,38	2,70	100 : 17,5
14./12. 1898 V „	11,3	4,4	6,9	5,66	4,40	1,26	100 : 18,2
30./12. 1898 VI „	10,2	2,1	8,1	5,41	4,01	1,40	100 : 17,3
14./2. 1899 VII „	12,6	5,9	6,7	8,23	7,02	1,21	100 : 18,0
29./8. 1899 VIII „	14,1	6,1	8,0	6,83	5,37	1,46	100 : 18,2
6./4. 1901 IX „	8,3	0,0	8,3	4,74	3,35	1,39	100 : 16,8
8./1. 1903 X „	13,3	4,3	9,0	6,48	4,83	1,65	100 : 18,3
12./12. 1903 XI „	13,6	4,3	9,3	7,04	5,36	1,68	100 : 18,0
17./2. 1904 XII „	13,6	5,8	7,8	6,87	5,47	1,40	100 : 17,9
17./3. 1904 XIII „	14,8	6,7	8,1	7,81	6,31	1,50	100 : 18,5
12./3. 1904 Kammer I	15,5	7,9	7,6	7,97	6,57	1,40	100 : 18,4
II	13,5	5,5	8,0	7,70	6,29	1,41	100 : 17,7
III	4,8	1,2	3,6	5,73	5,06	0,67	100 : 18,6
IV	kaum 1% Blau (kurz zuvor neu beschickt)						

B. Abgekochter Cyanschlam m, gepreßt, teilweise ausgewaschen.

6./7. 1900 I	26,2	—	26,2	4,96	1,67	3,29	100 : 12,1
16./3. 1901 II	24,5	—	24,5	5,18	2,08	3,10	100 : 12,6
22./4. 1903 III	37,1	—	37,1	5,75	1,09	4,66	100 : 12,5
28./9. 1903 IV (getrocknet) .	70,7	—	70,7	11,50	3,40	8,10	100 : 11,5

C. Cyanschlam m, angesäuert mit Schwefelsäure, gepreßt, teilweise ausgewaschen.

1./3. 1901 I	27,7	—	27,7	3,41	0,08	3,33	100 : 12,0
30./7. 1901 II	37,8	—	37,8	5,63	0,89	4,74	100 : 12,5
22./1. 1904 III	46,1	—	46,1	10,10	4,98	5,12	100 : 11,1

Da ein Vergleich vorstehender Zahlen mit den entsprechenden von Walther Feld ermittelten nötig wird, seien die von Feld in Schillings Journal für Gasbeleuchtung 1904, 134f. veröffentlichten Analysen von fertigem (normalem⁴) Cyanschlam m auch hier aufgeführt.

Tabelle III.

11b aus Kammer IV	12,72	4,11	8,61	5,71	4,97	0,74	100 : 8,59
12) Probe 9 fertiger Schlamm .	14,35	7,31	7,04	6,12	5,64	0,48	100 : 6,82
13) Probe 20 fertiger Schlamm .	14,20	8,65	5,55	5,87	5,52	0,35	100 : 6,30
14) Probe 103 fertiger Schlamm .	13,85	7,43	6,42	5,83	5,07	0,76	100 : 11,84
18) aus Kammer IV	14,49	8,13	6,36	6,08	5,51	0,54	100 : 8,49
19) Probe 104 ⁴)	13,58	4,35	9,23	6,89	6,09	0,80	100 : 8,66

lichen Ferrocyanisenammoniumverbindung neben geringen Mengen Carbonylferrocyan noch wasserlösliches Ferrocyanammonium, (NH₄)₄FeCy₆. Die Gegenwart von Cyanammonium, NH₄Cy, konnte bei vielfachen Prüfungen niemals nachgewiesen werden.

Das Auftreten von wasserlöslichem Ferrocyanammonium ist gelegentlich gegen das Zurechtbestehen des D. R. P. 112 459 ins Feld geführt worden, aber mit Unrecht. Erfahrungsgemäß ist, einen genügend warmen Gang des Cyanwäschers vorausgesetzt, das Auftreten größerer Mengen löslichen Ferrocyanammoniums einzig und allein darauf zurückzuführen, daß die Gasanstalten beim Ausschalten des fertigen Cyanschlammes nicht genau den Termin abpassen, wo die Hauptmenge des Cyans als unlösliche Cyaneisenammoniumverbindung ausgeschieden ist. Andererseits läßt sich experimentell leicht

nachweisen, daß die zunächst erzeugte unlösliche Cyaneisenammoniumverbindung bei Einwirkung weiterer Mengen Cyanammonium (Rohgas) teilweise in lösliches Ferrocyanammonium übergeführt wird. Allzuweit darf allerdings, wenn die von Dr. Bue b angegebene Konzentration der Eisenvitriollösung (18—20° Bè), eingehalten wird, diese Umwandlung und Anreicherung des löslichen Ferrocyanammoniums in praxi nicht getrieben werden, da mit derselben, Hand in Hand gehend, die Schlammasse eine derart pappige Beschaffenheit annimmt, daß

⁴) Als normal möchten wir eigentlich nur die Probe 19/104 gelten lassen, da die sub. 11—18 aufgeführten Schlämme nach Felds Mitteilung (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1904, 136) mit einer der Forderung des Patentes 112 459 nicht entsprechenden verdünnten Eisenlösung erhalten worden sind.

sie schließlich dem Durchgang des Gases durch den Wäscher einen zu großen Widerstand entgegensetzt.

Wenn man andererseits, dem Vorschlag F e l d s entsprechend, mit der Konzentration der Eisenlösung so weit heruntergeht, daß wesentlich nur lösliches Ferrocyanammonium erzielt wird, so kehrt man zu dem alten, R o w l a n d patentierten Verfahren⁵⁾ zurück, welchem die große Unbequemlichkeit anhaftet, daß man dünne Lösungen erhält, welche das Ferrocyanammonium zusammen mit Ammoniumsulfat enthalten. Aus solchen Lösungen muß bei der Weiterverarbeitung alles Ferrocyan erst wieder unlöslich niedergeschlagen werden, falls man nicht beim Abkochen mit Kalk dünne, stark gipshaltige Laugen erhalten will, welche hohe Eindampfkosten bedingen und höchstens mit Hilfe des Kalium- oder Ammoniumcalciumdoppelsalzes zu verarbeiten sind. Anlässlich der hohen Fracht, welche den Versand solch dünner Waschlaugen beinahe unmöglich machen, hätte die Verarbeitung im ange deuteten Sinne in der Gasanstalt selbst zu geschehen, die damit zur chemischen Fabrik wird, was wiederum nicht überall angeht.

Beim Arbeiten mit konz. Eisenlösung im Sinne des D. R. P. 112 459 findet sich also die Hauptmenge des Cyans in den einzelnen Stadien der Schlammherzeugung, wie im fertigen Schlamm in unlöslicher Form vor, und zwar ist der Cyanwasserstoff gebunden an Eisen und Ammoniak.

Walther Feld spricht dieser unlöslichen Verbindung den einheitlichen Charakter ab. Nach den in seiner Arbeit angeführten Formeln 1—2a⁶⁾ soll zunächst freies Ferrocyan, FeCy_2 , und aus diesem durch weitere Einwirkung von Cyanwasserstoff und Ammoniak die ammoniumhaltige Doppelverbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ neben wasserlöslichem Ferrocyanammonium $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$ entstehen, so daß nach Feld bei dem Ammoniakcycyan-Waschverfahren ein Gemisch erhalten wird, welches „etwa zu einem Drittel bis zur Hälfte aus löslichem Ferrocyanammonium, $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$, zu etwa einem Drittel bis einem Viertel aus unlöslichem Eisen- cyanür Fe_2FeCy_6 und zu einem Drittel bis einem Viertel aus unlöslichem Ammoniumferrocyanid $(\text{NH}_4)_2\text{FeFeCy}_6$ besteht.“ Zum Beweise der Richtigkeit seiner Auffas-

sung führt Feld auf Seite 134 und 135 (s. u.) eine Reihe von Analysen von teils fertigem, teils in Bildung begriffenem Cyanschlamm vor.

Demgegenüber sei zunächst daran erinnert, daß es trotz mehrfacher Bemühungen⁷⁾ noch nicht gelungen ist, die Existenz des isolierten Ferrocycans, FeCy_2 oder Fe_2FeCy_6 , sicher nachzuweisen; bei den entsprechenden Versuchen waren die erhaltenen Niederschläge stets alkali- oder ammoniumhaltig; auch aus obiger Analysenreihe Feld s wird u. E. keineswegs ein Beweis für das Vorhandensein des freien Ferrocycans erbracht.

Ein Vergleich der in unserer Aufstellung (Tabelle II) enthaltenen analytischen Befunde, insbesondere des Verhältnisses, in welchem bei den einzelnen Schlammproben die Menge des unlöslich vorhandenen Cyans zur Menge des unlöslich vorhandenen Ammoniaks steht, mit den von Feld aufgeführten entsprechenden Zahlen zeigt, daß von einer Analogie keine Rede sein kann. Während das erwähnte Verhältnis nach unseren Bestimmungen ein nahezu feststehendes ist, derart, daß in der unlöslichen Cyaneisenammoniumverbindung auf 100 T. unlösliches Ferrocyan, $(\text{Fe}_7\text{Cy}_{18})$, ca. 18 T. Ammoniak kommen, oder umgerechnet auf 2 Mol. unlösliches Cyan (Cy) 1 Mol. unlösliches Ammoniak, schwankt dasselbe nach Feld (cf. insbesondere S. 134 Analyse 11b, 12, 13 und 14) in weiten Grenzen.

Somit ist ein Vergleich der beiderseitig zur Bestimmung des Cyan- und Ammoniakgehaltes angewandten analytischen Methoden erforderlich. Die nachstehenden Bestimmungsweisen, nach welchen die in unserer Übersicht angeführten Resultate ermittelt wurden, decken sich mit den Vorschriften, welche von den meisten Cyanschlamm produzierenden Gasanstalten angenommen wurden.

1. Bestimmung des Gesamtcyangehaltes, auszudrücken als Blau, $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, oder Gelbkali, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{ aq.}$

50 g gut durchgeführter Cyanschlamm werden mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé. unter Zugabe von 200 ccm dest. Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks im schwachen Kochen erhalten und dann in einem Meßkolben bei 15° auf 1010 ccm gebracht (10 ccm mehr, als Korrektur des Fehlers für Trockensubstanz, s. u.). Nach Filtration des gut

⁵⁾ Amer. P. 259 802 vom 20./6. 1882; 465 600 vom 22./12. 1901. D. R. P.-Anmeldung, Kl. 12, R. 7038, Patent nicht erteilt.

⁶⁾ Schillings Journ. f. Gasbel. 1904, 135.

⁷⁾ Fresenius, Liebigs Ann. **106**, 210; Städeler, Liebigs Ann. **151**, 1. — Monthiers, Berz. Jahresber. **27**, 171. — Bunsen, Pogg. Ann. **35**, 405.

durchgeschüttelten Kolbeninhaltes durch ein trockenes Faltenfilter werden 25 ccm des Filtrates mit 50 ccm Wasser verdünnt und, nach dem Ansäuern mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (100 ccm Säure von 66° Bé. verdünnt auf 1 l), mittels Titerzinklösung austitriert. Die Endreaktion wird unter Anwendung des Tupfpapieres Nr. 601 von Schleicher und Schüll, welches die Tropfen möglichst rasch einsaugen soll, derart festgestellt, daß am Schluß der Rand des Tropfens der zu titrierenden ferrocyanhaltigen Flüssigkeit mit einem Tropfen einer einprozentigen Eisenchloridlösung zusammen gebracht an der Berührungsstelle keine blaue Zone mehr geben darf.

Die Titerzinklösung wird erhalten, indem man 10,2 g chemisch reines Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq}$) mit dest. Wasser unter Zusatz von 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure zu 1 l löst und die Lösung auf eine frisch bereitete Lösung von chem. reinem Blutlaugensalz⁸⁾ einstellt, welche genau 10 g Ferrocyankalium, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{ aq}$, im Liter enthält, und zwar werden hierbei 25 ccm Blutlaugensalzlösung unter Zusatz von 50 ccm dest. Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (wie oben) austitriert.

Die Korrektur des Volumens zu 1010 ccm ist auf das Ergebnis einer Reihe von Versuchen gegründet, bei denen das Volumen der nach der alkalischen Zersetzung verbleibenden festen Bestandteile durch Auswaschen, Absaugen und Ermittlung des Rauminhaltes sowie Wassergehaltes des Rückstandes bestimmt wurde; der Fehler, welcher hierbei untergelaufen sein kann, verringert sich bei der Ferrocyankaliumbestimmung noch anlässlich der starken Verdünnung von 50 g Cyanschlamme auf ca. 1 l Flüssigkeit.

Absolut genau ist diese Methode der Ferrocyanbestimmung nicht: anlässlich der geringen im Cyanschlamme vorhandenen Mengen Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium wird, wie auch Feld betont, eine kleine Menge Ferrocyan beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit in Rhodan umgewandelt und entgeht so der Titrierung. Vielen Nachprüfungen zufolge ist aber der wirksame Schwefelgehalt des Schlammes im allgemeinen so gering, daß nicht mehr als 0,1 bis 0,2% $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ entsprechend Cyan unter dem wahren Gehalte bestimmt wird.

2. Bestimmung des Gesamtammoniakgehaltes.

5 g Cyanschlamme werden mit 150 ccm Wasser und 3 g festem Ätznatron oder

einer entsprechenden Menge konz. Natronlauge ca. 1 Stunde gekocht und das freigemachte Ammoniak in 50 ccm Halbnormalsäure überdestilliert; die überschüssige Säure wird zurücktitriert und das Ammoniak aus dem Volumen der abgesättigten Säure bestimmt.

3. Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Ferrocyan.

50 g Cyanschlamme werden zu 260 ccm (10 ccm Korrektur für feste Substanz) verdünnt, durch ein trockenes Filter filtriert und 10 oder 20 ccm des Filtrates (je nach der Menge des vorhandenen löslichen Ferrocyanammoniums) wie oben angesäuert und mit Zinklösung austitriert.

4. Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Ammoniak.

50 g Cyanschlamme werden wie bei 3. filtriert und 25 ccm des Filtrates unter Zugabe von 150 ccm Wasser und 3 g Ätznatron resp. einer entsprechenden Menge Natronlauge destilliert, während 50 ccm Halbnormalschwefelsäure vorgelegt sind. Das Ammoniak wird wie bei 2. berechnet.

5. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigem Ammoniak.

25 ccm des Filtrates wie bei 4. werden mit Wasser reichlich verdünnt und unter Zugabe von Methylorange als Indikator direkt mit Halbnormalsäure titriert.

Walther Feld beschreibt die von ihm zur Ermittlung des Gesamtferrocyangehaltes im Cyanschlamme ausgearbeitete Spezialmethode in Schillings Journal für Gasbeleuchtung⁹⁾ wie folgt:

„Bei der Untersuchung von Rohcyan mit niedrigem Ferrocyangehalt von 1% bis 15% Berlinerblau, also auch Cyanschlamme, verwendet man etwa 2 g zur Analyse. Dünflüssiger Schlamm muß selbstverständlich vor dem Abwiegen gut durchgeschüttelt werden. Die abgewogene Substanz wird in einer glasierten Reibschale mit 1 ccm 3-n. MgCl_2 und 2 ccm Wasser feingerieben und in der Reibschale auf dem Wasserbade bis zum Eintrocknen erwärmt (enthält die Masse freies Alkali, Soda, Kalk oder dgl., so muß man den MgCl_2 -Zusatz etwas höher bemessen. Es ist dabei selbstverständlich, daß man beim späteren Aufschließen des Berlinerblaus den Ätznatronzusatz entsprechend dem vorhandenen MgCl_2 Zusatz höher bemessen muß). Das Abrauchen dauert etwa 15 Minuten. Nachdem die

⁸⁾ Aus guter Verkaufsware durch Umkristallisieren zu erhalten.

⁹⁾ Schillings Journ. f. Gasbel. 1903, 644.

Reibschale völlig erkaltet ist, wird die Substanz mit 5 ccm 8-n. NaOH zu einem feinen Brei zerrieben. Da das unlösliche Ferrocyan im Rohcyan sehr fein verteilt ist, schließt es sich schneller auf als reines trockenes Berlinerblau. Es genügt deshalb in den meisten Fällen, die Masse 5 Minuten lang zu reiben. Zu dem fertig zerriebenen Brei in der Reibschale gibt man nun unter fortwährendem Umrühren langsam etwa 10 ccm 3-n. MgCl_2 und spült die ganze Masse, zweckmäßig mit heißem Wasser, durch einen weiten Trichter in den Destillierkolben, setzt noch 20 ccm 3-n. MgCl_2 und so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtvolumen schließlich etwa 150–200 ccm beträgt und kocht 5 Minuten lang. Zu der kochenden Lösung setzt man 100 ccm kochend heiße $\frac{1}{10}$ -n. Quecksilberchloridlösung zu, kocht noch etwa 5–10 Minuten und destilliert mit 30 ccm 4-n. Schwefelsäure. Der in 20 ccm 2-n. Natronlauge aufgefangene Cyanwasserstoff wird nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{4}$ -n. KJ mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung titriert und entspricht dem Gesamtgehalte an Ferrocyanverbindungen. Sollte das Destillat trübe sein, so gibt man ca. 0,5 g Bleicarbonat hinzu, bringt mit kaltem Wasser auf ein bestimmtes Maß, schüttelt gut und titriert die Hälfte mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung.“

Diese Methode gibt erfahrungsgemäß bei sicher abwägbaren Materialien, wie Blutlaugensalz, getrockneter Reinigungsmasse, Blau usw. sehr genaue Resultate; bei stärker teerhaltigen, verschmierten Cyanschlämmen, welche außerdem häufig Sand und von den Wandungen der Röhren, Wäscher- und Versandgefäße abgebröckelte Eisenoxydteilchen enthalten, scheint sie uns dagegen anlässlich der vorgeschriebenen Anwendung von nur 2 g Substanz nicht immer sichere Resultate zu gewährleisten. In den Rahmen einer Gasanstalt, in welcher oft an Stelle eines Chemikers von Fach der Betriebsassistent die erforderlichen Analysen ausführen muß, paßt sie jedenfalls noch weniger als unsere Methode.

Die Bestimmung des Gesamtammoniaks dürfte Feld genau so wie wir ausgeführt haben, da er die Beschreibung derselben als bekannt übergeht.

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Ferrocycans werden nach Feld „6 g des Schlammes in einen 300 ccm Kolben gebracht und etwa 10 Minuten mit 150 ccm kaltem Wasser ev. unter Zusatz von 5 ccm 3-n. Magnesiumchlorid behandelt. Man füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch, läßt etwa 15 Minuten zum Klären stehen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter.

Von der klaren Flüssigkeit werden 100 ccm (= 2 g Schlamm) im Destillierkolben nach Zusatz von 0,5 g Magnesia und 30 ccm 3-n. MgCl_2 etwa 5–10 Minuten gekocht, um freie Cyanide und Sulfide zu zerstören. Der Zusatz von Magnesiumoxyd ist nötig, um Cyanwasserstoffverluste zu vermeiden, welche durch Zersetzung von etwa vorhandenem Ammoniumferrocyanid entstehen könnten. In die kochende Lösung läßt man nun 20 ccm 2-n. Natronlauge langsam unter fortwährendem Umschütteln einlaufen, wobei man Sorge trägt, daß der entstehende Magnesiahydratniederschlag sich gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit verteilt und sich nicht zusammenballt. Darauf kocht man noch etwa 5 Minuten und gibt 100 ccm kochend heiße $\frac{1}{10}$ -n. HgCl_2 -Lösung hinzu und verfährt im übrigen wie oben bei der Bestimmung des Gesamtferrocycans; nur sollen statt 5 ccm hierbei 6 ccm $\frac{1}{4}$ -n. KJ-Lösung zugesetzt werden.“

Ein anderer Teil des obigen ev. unter Zusatz von Magnesiumchlorid erhaltenen Filtrats dürfte von Feld jeweilig zur Bestimmung des wasserlöslichen Ammoniaks verwendet worden sein.

Der Vergleich der beiderseitig befolgten Analysenmethoden ergibt somit Einklang in bezug auf die Bestimmung des Gesamtferrocycans und Gesamtammoniaks; die beiderseitig verschiedene Auffassung der charakteristischen Cyanverbindung des Schlammes kann also nur in den Bestimmungen des wasserlöslichen Ferrocycans und Ammoniaks begründet sein.

Feld empfiehlt bei den letzteren, behufs Erzielung klar filtrierbarer Laugen, einen kleinen Kunstgriff anzuwenden, welcher darin besteht, daß man dem Ausziehwasser einige ccm einer Salzlösung, am besten solcher Salze, deren Hydrate schwach basische Eigenschaften haben, z. B. Magnesiumchlorid zusetzt. Dadurch soll angeblich das wirkliche Verhältnis zwischen löslichen und unlöslichen Substanzen nicht verschoben werden.¹⁰⁾

In einer Anmerkung (Schillings Journal 1903, 643) teilt er mit, daß ein Versuch, das lösliche (zu ergänzen ist: Ferrocyanammonium) im Gesamtschlamm nach Verdünnen desselben mit kaltem Wasser klar zu filtrieren, nicht gelang. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu unserer Erfahrung, nach welcher es sehr wohl möglich ist, den Originalschlamm verdünnt klar zu filtrieren, solange man nur bei dieser Verdünnung gewisse Grenzen nicht unnötig weit überschreitet.

¹⁰⁾ Schillings Journ. f. Gasbel. 1903, 563.

Bei einer Verdünnung von 50 g Schlamm auf das von uns bei der Analyse vorgeschriebene Volumen von 260 ccm haben wir bei der Filtration selten Schwierigkeit gehabt.

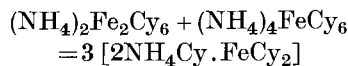
Geht man freilich mit der Verdünnung so weit, daß man, wie F e l d vorschreibt, z. B. 6 g Cyanschamm mit 150 ccm Wasser verdünnt, so ist ohne Zugabe von Magnesiumchlorid die Filtrierfähigkeit meist derart aufgehoben, daß es nicht mehr möglich ist, ein klares Filtrat zu erhalten. Der Grund für dieses Verhalten liegt augenscheinlich in einer allmählich vor sich gehenden Zersetzung des Schlammes; und zwar wird diese Verschiebung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Zugabe des schwach basischen Magnesiumchlorides, allerdings unter Erzielung klarer Filtrate, begünstigt trotz der das Gegenteil bezeugenden Versuchsreihe 58 (Seite 643).

Die Nachprüfung der F e l d'schen Methode mit Magnesiumchloridzusatz ergab für ein und denselben Schlamm keine gleichmäßigen Resultate; im Vergleich mit den nach unserer Methode erhaltenen Werten fiel nach F e l d das lösliche Ferrocyan zu niedrig, das lösliche Ammoniak zu hoch aus.

Bei der Versuchsreihe 58 ist es uns nicht verständlich geworden, wie der Zusatz von Magnesiumchlorid auf das ursprünglich löslich vorhandene Ferrocyanammonium beim Kochen derart wirken soll, daß alles Ferrocyan unlöslich wird; angeblich „soll die ausgeschiedene Magnesia wieder auf die (zu ergänzen ist: Ferrocyan-) Ammoniakverbindungen im umgekehrten Sinne wirken unter Erzeugung von unlöslichem Ammoniumferrocyanid.“ Nun kann doch die Magnesia auf lösliches Ferrocyanammonium nur derart wirken, daß entweder Ferrocyanmagnesium, andernfalls das Doppelsalz Ferrocyanmagnesiumammonium entsteht. Ersteres ist leicht löslich; letzteres zwar schwer löslich, in der in Betracht kommenden Verdünnung aber immerhin derart löslich, daß beim Kochen und Abkühlen noch Ferrocyan im Filtrat gefunden werden müßte. F e l d fand aber bei Versuchsreihe 58d nach 15 Minuten langem Kochen mit Magnesiumchloridzusatz: 0,00% lösliches Ferrocyan.“ Nicht die Magnesia dürfte in diesem Falle das Ferrocyan beim Kochen unlöslich gemacht haben, sondern gleichzeitig anwesendes Ferrosulfid oder Oxydulhydrat; der Zusatz des Magnesiumchlorids hat infolge der schwachen Basizität dieses Salzes die Umsetzung beim Kochen nur begünstigt, wie Versuch 58d im Vergleich zu Versuch 58c deutlich zeigt. Daß W a l t h e r F e l d das

Verhältnis des unlöslichen Ferrocycans zum unlöslichen Ammoniak so abweichend von unserem Befunde ermittelte, liegt also aller Wahrscheinlichkeit nach daran, daß durch die starke Verdünnung mit Wasser und den Zusatz von Magnesiumchlorid die ursprüngliche Zusammensetzung des Cyanschlammes verschoben wurde, wofür bei der von uns befolgten Methode zur Bestimmung des löslichen Ferrocycans und Ammoniaks keinerlei Anzeichen vorliegt. So viele Schlamm-sorten auch zur Untersuchung gelangten, das Verhältnis von unlöslichem Ferrocyan zu unlöslichem Ammoniak ergab sich immer nahezu gleichmäßig.

Auf Grund der in unserer Aufstellung (s. o.) angeführten Zahlen finden sich in der unlöslichen, für den Cyanschamm charakteristischen Cyanverbindung auf das Cyan, als $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ berechnet, pro 100 T. $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ rund 18 T. Ammoniak, entsprechend einer Zusammensetzung $2\text{NH}_4\text{Cy} : \text{FeCy}_2$. Ob aber tatsächlich die Verbindung von 1 Mol. Ferrocyan FeCy_2 mit 2 Mol. Cyanammonium NH_4Cy vorliegt, oder eine Cyan und Ammoniak in demselben Verhältnis zueinander enthaltende Doppelverbindung des bekannten unlöslichen Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ mit löslichem Ferrocyanammonium $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$

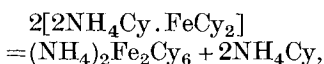


hat sich leider bis jetzt nicht genau feststellen lassen.

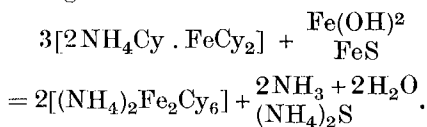
Wir neigen aber zu der ersteren Auffassung; einestheils wegen der großen Neigung der Verbindung zur Abspaltung von Cyanammonium, andernteils weil es nicht gelang, dieselbe darzustellen durch Zusammenbringen der durch Fällen von Ferrocyanammonium mit Eisenoxydulsalz leicht zu erhaltenden Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ mit der berechneten Menge oder einem Überschuß von Ferrocyanammonium bei Anwesenheit von mehr oder weniger Ammoniumsulfat. Dagegen war es möglich, die erstrebte Cyanverbindung zu erhalten aus Blausäure, Ammoniak und Eisenvitriol. Dabei wurde in folgender Weise verfahren: 125 ccm oxydfreie Eisenvitriollösung von 18° Bé. (57,6 g Fe pro Liter) wurden mit 20 ccm Ammoniak (0,910) versetzt und zu der Fällung unter Abschluß der Luft mittels eines ausgezogenen Tropftrichters allmählich ein Gemisch aus 75 ccm wässriger Blausäure (93,5 g HCy pro Liter) und 20 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt. Dabei geht die blaugraue Farbe des Eisenoxydulhydrates in eine gelblichrote über, und der Niederschlag nimmt eine dichtere Beschaffen-

heit an. Der so erhaltene Schlamm wurde nach eintägigem Stehen analysiert und ergab pro 10 T. Blau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ 18,2 T. unlösliches Ammoniak; in der Lösung war kein Cyanammonium, Ferrocyan nur in Spuren nachweisbar.

Die auf diese Weise erzeugte Verbindung ist offenbar identisch mit der charakteristischen unlöslichen Cyaneisenammoniumverbindung des Cyanschlammes, einem gelblichrot gefärbten, nicht kristallinen Körper von der Zusammensetzung $[(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_4]^n$. Bei Zugabe von vielem Wasser und Schütteln, besonders aber beim Kochen wird derselbe zersetzt und geht in die weiße Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ über. Dabei treten, falls nicht gleichzeitig eine ausreichende Menge Eisenoxydulhydrat oder Schwefeleisen zugegen ist, als Spaltungsprodukte Blausäure und Ammoniak auf:



andernfalls verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:



Gleiches Verhalten zeigt die Originalverbindung des Cyanschlammes bei Zugabe verdünnter Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure). So wurde z. B. eine Schlammprobe, welche enthielt

	11,6% Gesamtblau, $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$
	2,7% wasserlösliches Blau
also	8,9% unlösliches Blau,
	5,71% Gesamtammoniak
	4,13% wasserlösliches Ammoniak
also	1,58% unlösliches Ammoniak,

(das sind auf 100 T. unlösliches Blau 17,8 T. unlösliches Ammoniak) und im salzsauren Auszug 1,21% Eisen (Fe), unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einem Kolben ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang gekocht, auf einem Nutschfilter abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrat war kein Ferrocyan mehr nachweisbar; der Rückstand ergab pro 28,5 T. Blau ($\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$) 3,27 T. Ammoniak, entsprechend 11,47 T. Ammoniak auf 100 T. Blau. Die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ verlangt pro 100 T. Blau 11,9 T. Ammoniak. Derselbe Schlamm wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und eine Zeitlang gerührt. Unter Entweichen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (namentlich beim Erwärmen, wodurch die Filtrierfähigkeit ver-

bessert wird) hellte der Schlamm auf und ergab nach 15 Minuten ein Filtrat, in welchem kein Cyan nachweisbar war; im abgesaugten Niederschlag fanden sich auf 23,2 T. Blau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, 2,80 T. unlösliches Ammoniak, das sind pro 100 T. Blau 12,1 T. Ammoniak. Beim Behandeln mit Säure wird also ebenso wie beim Kochen der dritte Teil des ursprünglich unlöslich vorhandenen Ammoniaks abgespalten. Diese Schlammprobe enthielt Eisen im genügenden Überschuß, um alles Ferrocyan in die unlösliche Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ umzusetzen; somit entstand weder beim Kochen, noch beim Ansäuern ein Cyanverlust. Es kommt aber, wie oben schon erwähnt, häufig vor, daß der Schlamm zu lange im Wäscher bleibt, und das zunächst noch unzersetzt gebliebene Schwefeleisen nicht ausreicht, um beim Kochen oder Ansäuern alles Ferrocyan festzuhalten. Hierfür ist einerseits das ursprünglich vorhandene Ferrocyanammonium in Betracht zu ziehen, welches sich ja beim Kochen ohne Eisenoxydulzusatz leicht unter Abgabe von Blausäure und Ammoniak zersetzt, andererseits das Cyanammonium, welches aus der ursprünglich vorhandenen Cyaneisenammoniumverbindung abgespalten wird. Solche Schlämme dürfen nur nach Zugabe einer ausreichenden Menge Eisenoxydul, Sulfid oder Sulfat gekocht oder angesäuert filtriert werden. Die Minimalmenge des Eisens ist leicht zu ermitteln, indem man eine gewogene oder gemessene Menge des Schlammes mit Schwefelsäure angesäuert auf ein bestimmtes Volumen bringt, filtriert und im Filtrat das vorhandene lösliche Ferrocyan durch Titration mit Zinklösung, wie oben beschrieben, bestimmt. Der Eisenzusatz muß dann derart¹¹⁾ bemessen werden, daß genügend Eisen vorhanden ist, um aus dem ermittelten säurelöslichen Ferrocyan die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ zu erzeugen.

Hiermit stimmen ja auch die von Feld in der Tabelle Seite 158 (1904) wiedergegebenen Versuche überein, bei denen durch bloßes Kochen eines Schlammes, welchem das überschüssige Eisen mangelte, bis zu 33,3% des ursprünglich vorhandenen Ferrocyan verflüchtigt wurden.

Zusammengefaßt ergibt sich aus dem Vorstehenden im Vergleich mit den von Walther Feld aus seiner Arbeit gezogenen Schlüssen:

¹¹⁾ Falls der Schlamm abgekocht werden soll, tut man gut, den Eisenzusatz etwas reichlich zu bemessen, da das im Schlamm verbliebene Schwefeleisen seiner dichten Beschaffenheit wegen nicht allzuprompt umgesetzt wird.

