

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 141—144

Aufsatzteil

8. Juni 1920

## Über die technische Gewinnung des gelben Blutlaugensalzes aus ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.

Von G. GRUBE und B. DULK.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie an der technischen Hochschule Stuttgart.)

(Eingeg. 6.4. 1920.)

### 1. Einführung.

Eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung des Ferrocyankaliums ist die ausgebrauchte Gasreinigungsmaße, aus ihr wurde vor dem Kriege der größte Teil des in Deutschland erzeugten Blutlaugensalzes und Berliner Blaues gewonnen. Die Hauptbestandteile der ausgebrauchten Gasreinigungsmaße sind elementarer Schwefel, der in der Regel bis zu 40% darin enthalten ist, Berliner Blau und Ammoniak in der Form von Rhodanammonium und Ammonsulfat. In dem Berliner Blau ist gewöhnlich ein Teil des extra radikal gebundenen Eisens durch Ammoniak ersetzt.

Die technische Verarbeitung der Masse kann sich erstrecken auf Ferrocyanalze, auf Rhodanverbindungen, auf Ammoniak und auf Schwefel oder Schwefeldioxyd. Für die Verarbeitung der Masse auf gelbes Blutlaugensalz findet sich eine große Zahl von Vorschlägen in der technischen Literatur. Man kann dieselben in zwei Gruppen einteilen, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird. Die Behandlung mit Säuren bezweckt, zunächst das Eisenoxyd und Ammoniak aus der Masse herauszulösen und den Rückstand, der im wesentlichen dann noch aus Schwefel und Berliner Blau besteht, auf Ferrocyanid oder reines Berliner Blau zu verarbeiten.

So schlägt Vernon Harcourt<sup>1)</sup> vor, durch Behandeln der Masse mit Schwefelsäure die Oxyde des Eisens und das Ammoniak in Lösung zu bringen und aus dem im Rückstand verbleibenden Gemisch von Schwefel und Berliner Blau durch Behandeln mit Ammoniaklösung eine Lösung von Ammoniumferrocyanid zu gewinnen, die sich leicht auf krystallisierte Ferrocyanide oder reines Berliner Blau verarbeiten läßt. Nach dem gleichen Verfahren will Wölfrum<sup>2)</sup> die Masse verarbeiten, doch trennt er außerdem das Berliner Blau vor der Weiterverarbeitung vom Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff. Donath und Ornestein<sup>3)</sup> haben das Verfahren von Harcourt noch etwas modifiziert, indem sie zunächst die Masse durch Behandeln mit Wasser von löslichen Salzen und durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreien. Aus dem Rückstand sollen dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure zunächst die Oxyde des Eisens entfernt werden, und schließlich das Berliner Blau durch Digerieren mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht werden. Aus der so erhaltenen Lösung soll sich beim Verdünnen mit Wasser das Berliner Blau in reiner Form abscheiden.

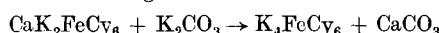
Über die technische Durchführung der in saurer Lösung arbeitenden Verfahren ist nichts bekannt geworden, doch dürfte man in der Annahme nicht fehl gehen, daß die großen Mengen von Mineralsäuren, die dabei benötigt werden, eine wirtschaftliche Durchführung der Prozesse nicht ermöglichen lassen.

Dagegen ist es gelungen, durch alkalische Extraktion der Massen zu Verfahren zu gelangen, die gestatten, im Großbetriebe Ferrocyanide darzustellen. Einen vollkommenen Aufschluß des Blaues kann man erzielen beim Behandeln desselben mit Natronlauge, wie von O'Neill und Johnson<sup>4)</sup> sowie von Grüneberg<sup>5)</sup> vorgeschlagen wurde. Da jedoch, um vollkommenen Aufschluß zu erreichen, ein Überschuß des teuren Ätzkalks angewandt werden muß, so hat sich auch dieses Verfahren nicht in die Technik einführen lassen.

Die rationelle Verarbeitung der Gasmasse auf gelbes Blutlaugensalz gelang erst, als man dazu überging, auf Grund der Anregungen von Gerlach<sup>6)</sup>, v. Gladis<sup>7)</sup> und Spence<sup>8)</sup> die Massen mit Ätzkalk aufzuschließen. Kunheim und Zimmermann<sup>9)</sup>, die das Verfahren in die Technik eingeführt haben, befreien zunächst

- <sup>1)</sup> J. f. Gasbel. 1895, 678.
- <sup>2)</sup> D. R. P. 40 215.
- <sup>3)</sup> D. R. P. 110 097.
- <sup>4)</sup> J. f. Gasbel. 1874, 573.
- <sup>5)</sup> Ber. 10, 1977, [1877].
- <sup>6)</sup> J. f. Gasbel. 1879, 38.
- <sup>7)</sup> D. R. P. 7001.
- <sup>8)</sup> Engl. Pat. 1418 [1877].
- <sup>9)</sup> D. R. P. 26 884.

die Masse durch Behandeln mit Wasser von den löslichen Salzen, extrahieren darauf das an der Luft getrocknete Produkt mit Schwefelkohlenstoff und erhitzen dann den innig mit Ätzkalk gemischten Rückstand in mit Rührwerk versehenen Gefäßen auf 40—100°. Nach dem Aufschließen wird das Gemisch systematisch mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Calciumferrocyanidlösung mit Chlorkalium versetzt. Dabei fällt ein schwer lösliches Doppelsalz der Formel  $\text{CaK}_2\text{FeCy}_6$  aus, welches durch Erhitzen mit Pottaschelösung nach der Gleichung

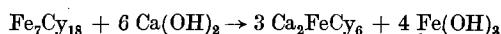


in unlösliches Calciumcarbonat und Ferrocyanikaliumlösung zerlegt wird.

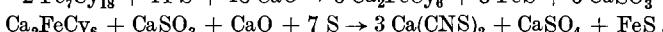
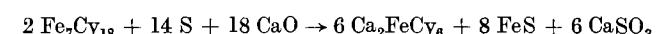
Das Verfahren von Kunheim und Zimmermann bildet die Grundlage für die technische Verarbeitung der Reinigungsmaße auf gelbes Blutlaugensalz. Jedoch hat man in vielen Fabriken auf die Extraktion der Masse mit Schwefelkohlenstoff verzichtet, auch hat es sich im Großbetrieb nicht zweckmäßig erwiesen, die Masse beim Aufschluß durchzuführen.

Man verfährt in der Praxis so, daß man die durch Auslaugen mit Wasser von den löslichen Salzen befreite Masse direkt dem Aufschluß mit Kalk unterwirft. Zu diesem Zwecke wird dieselbe, nachdem sie noch an der Luft etwas getrocknet ist, mit Ätzkalk, der zu einem trockenen Pulver abgelöscht ist, zu einem pulverförmigen Gemisch vereinigt und letzteres mit Wasser ausgelaugt. Die Herstellung des Gemisches erfolgt in der Weise, daß man die durch Umschaufeln mit Kalk gemengte Masse ein System von Stachelwalzwerken, Desintegratoren und Schüttelsieben passieren läßt, wobei ein feinkörniges Pulver resultiert, das, auf einen Haufen gesichtet, sich ziemlich stark erwärmt. Im Haufen findet der Aufschluß des Berliner Blaues in der Hauptsache statt. Das Gemisch wird sodann, nachdem es etwa 12 Stunden im Haufen gelegen hat, in große rechteckige, mit einem geeigneten Filterboden versehene Kästen gebracht, von denen immer 5—10 Stück zu einer Auslaubebatterie vereinigt sind, und darauf mit Wasser im Gegenstrom ausgelaugt. Die dabei gewonnene Ferrocyanalciumlauge enthält noch Ammoniak, das durch Destillation gewonnen wird. Darauf kann man die Lauge in der oben geschilderten Weise auf Ferrocyanikalium verarbeiten.

Der Aufschluß der Gasreinigungsmaße mit Kalk ist nun ein Prozeß, dessen Durchführung große Betriebserfahrung und genaues Innenhalten bestimmter Versuchsbedingungen erfordert, damit befriedigende Ausbeuten erzielt werden. Nach den vorliegenden Erfahrungen begrenzen zwei einander entgegenwirkende Momente die Ausbeute. Neben der Aufschlußreaktion



findet in dem Gemisch aus Kalk und Gasmasse immer in geringem Umfang durch Einwirkung von Schwefel und Kalk auf das Berliner Blau die Bildung von Rhodancalcium statt. Dieser Vorgang, dessen Durchführung zwecks Gewinnung von Rhodansalzen zeitweise angestrebt<sup>10)</sup> wurde, verläuft nach Hölbling<sup>11)</sup> folgendermaßen:



Beide Vorgänge, sowohl die Ferrocyanid- wie die Rhodanbildung werden durch Temperatursteigerung begünstigt. Man muß daher, um mit guter Ausbeute Ferrocyanid aus Gasreinigungsmaße gewinnen zu können, eine Temperatur aufzusuchen, bei der die Ferrocyanidbildung aus dem Berliner Blau glatt vorstatten geht, ohne daß erhebliche Verluste durch Rhodanbildung eintreten. Diese Temperatur liegt etwa bei 50—60°. Jedoch gelingt es beim Arbeiten unter den genannten Bedingungen nicht, eine vollkommene Umwandlung des Berliner Blaues in lösliches Ferrocyanalcium zu erzielen. In der Regel enthält der Rückstand nach dem Auslaugen noch mindestens 1%, häufig bis zu 2% unlösliches Ferrocyanid, und zwar ist der Gehalt des Rückstandes an nicht aufgeschlossenem Ferrocyanid unabhängig vom Blaugehalt der angewandten Gasmasse. Man wird also, wenn man einmal annimmt, daß der Rückstand nach dem Aufschluß noch 1,5% nicht lösliches Ferrocyanid enthält, bei Anwendung eines Gemisches mit 5% Gesamtferrocyanid nur eine Ausbeute von 70%, bei Anwendung eines Gemisches mit 10% Gesamtferrocyanid dagegen eine solche von 85% erzielen können.

<sup>10)</sup> Marasses, D. R. P. 28 137.

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 1897, 162.

Untersucht man den ausgelaugten Rückstand mit 1—2% unlöslichem Ferrocyanid unter dem Mikroskop, so sind unveränderte Partikelchen von Berliner Blau nicht mehr zu erkennen, vielmehr ist die gesamte Masse, auch nachdem sie zu feinstem Pulver zerteilt ist, von einheitlich graubrauner Farbe. Es hat somit den Anschein, daß das im Rückstand verbliebene Ferrocyanid nicht mehr als Berliner Blau, sondern in Form einer anderen unlöslichen Ferrocyanverbindung vorhanden ist. Diese Vermutung wird gestützt durch das Verhalten der ausgelaugten Masse. Läßt man diese längere Zeit an der Luft lagern, so färbt sie sich oberflächlich blau und enthält nach längerer Zeit wieder lösliches Ferrocyanid. Es wird also die unlösliche Ferrocyanidverbindung durch die Wirkung der atmosphärischen Luft zum Teil wieder in lösliches Ferrocyanid übergeführt.

Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens der Gasreinigungsmasse beim Aufschluß ist bisher nicht aufgeklärt. Der Zweck der nachfolgenden Versuche ist es, dasselbe experimentell zu erforschen.

## 2. Arbeitsplan und Versuchsanordnung.

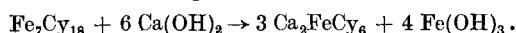
Die zu den Versuchen benutzte ausgebrauchte Gasreinigungsmasse wurde uns von der Firma G. Siegle & Co., Farbenfabrik, Stuttgart, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die analytische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Ferricyan:	7,8%	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$
Rhodan:	0,25%	$NH_4CNS$
Lösliches Ammoniak:	0,71%	$NH_3$
Gesamtammoniak:	1,7%	$NH_3$
Wasser:	26,3%	$H_2O$
Schwefel:	34,34%	S.

Der für die Versuche benutzte Ätzkalk enthielt:

96,42%	CaO
2,01%	$CaCO_3$

Die Überführung des in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Blaues durch Behandeln mit Kalk in wasserlösliches Ferrocyancalcium kann man, wenn man der Einfachheit halber annimmt, daß das gesamte Ferrocyan der Masse als Berliner Blau anzusehen ist, darstellen durch die Gleichung



Nach dieser Gleichung sind zum Aufschluß von 100 g Gasreinigungsmasse, deren Gesamtferrocyan gehalt 7,8% beträgt, theoretisch 2,74 g  $Ca(OH)_2$  erforderlich.

Bei den Versuchen wurde angestrebt, sie so zu führen, daß sie möglichst dem technischen Betriebe nachgebildet waren. Das Gemisch von Gasreinigungsmasse mit gelöschtem Kalk wurde durch inniges Verreiben der Materialien in der Reibschale hergestellt und dann entweder direkt oder, nachdem es längere Zeit in einer mit Korkstopfen verschlossenen Flasche auf bestimmte Temperatur erwärmt war, mit Wasser ausgelaugt und der Ferrocyanidgehalt bestimmt. Die Analysen wurden nach der Methode von Walter Feld<sup>12)</sup> ausgeführt.

## 3. Der Einfluß des Kalkgehaltes des Gemisches auf die Ausbeute.

Je 50 g Gasreinigungsmasse wurden mit den in Spalte 2 der Tabelle 1 angegebenen Mengen gelöschtem Kalkes durch Verreiben in der Reibschale gemischt und von der Mischung je 40 g im Mischzylinder mit Wasser versetzt, so daß das Volumen von Masse und Lösung 500 ccm betrug. Der Mischzylinder wurde 12 Stunden einer Temperatur von 50° ausgesetzt, sodann die erhaltene Lauge abfiltriert und der Ferrocyanidgehalt der Lösung bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das in Lösung gegangene Ferrocyanid ist in derselben als Calciumferrocyanid vorhanden, in der Tabelle ist es jedoch auf das Salz  $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$  umgerechnet.

Tabelle 1.

Nr.	Das Gemisch bestand aus:		Vom Gemisch wurden ausgelaugt	Entsprechend $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	In Lösung gegangen $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	Ausbeute %
	Gasreinigungsmasse g	gelöschtem Kalk g				
1	50	3	40	2,831	0,630	22,3
2	50	5	40	2,728	1,091	40
3	50	10	40	2,597	1,097	42,3

Die in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebene Ausbeute ist nicht die Gesamtausbeute, die bei einer systematischen Auslaugung der Masse zu erreichen ist, sondern nur die Ausbeute des einmaligen Digerierens mit Wasser. Es wurde bei den in den ersten 3 Tabellen wiedergegebenen Versuchen nur die letztere bestimmt, weil man wohl annehmen darf, daß diese der Gesamtausbeute parallel geht.

Versuche 3 Minuten, temperaturordnungsmäßig angewandt.

zen die Ausbeute mit wachsendem Kalkgehalt des Gemisches ansteigt. Wie oben mitgeteilt, arbeitet die Technik so, daß sie das Gemisch vor dem Auslaugen mit Wasser längere Zeit im Haufen liegen läßt, wobei unter Erwärmung der Aufschluß sich zum Teil vollzieht. Es wurden deshalb die nächsten Versuche in der Weise ausgeführt, daß das wie früher bereitete Gemisch in verschlossener Flasche 10—15 Stunden bei 40 oder 50° im Trockenschrank aufbewahrt, sodann etwa 10 Stunden bei Zimmertemperatur mit Wasser digeriert und das Filtrat untersucht wurde (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

Versu	Das Gemisch bestand aus:		Vom Gemisch wurden ausgelaugt	Entsprechend $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	In Lösung gegangen $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	Ausbeute %
	Gasreinigungsmasse g	gelöschtem Kalk				
4	50	50	1	40	2,830	0,119 4,2
5	50	50	3	40	2,722	1,133 41,6
6	50	50	5	40	2,620	1,377 52,6
7	50	50	10	40	2,404	1,190 49,5
8	50	50	15	40	2,217	0,984 44,4
9	50	50	20	40	2,063	0,818 39,7
10	40	50	3	40	2,722	1,304 47,9
11	40	50	5	40	2,620	1,323 50,5
12	40	50	10	40	2,404	0,935 38,9

Aus der Tabelle 2 geht zunächst hervor, daß der erwartete Erfolg eingetreten ist. Vergleicht man die Versuche 5—7 mit den entsprechenden Versuchen 1—3, so sieht man, daß eine erhebliche Steigerung der Ausbeute zu konstatieren ist. Dieser Befund zeigt, daß die Zerlegung des Berliner Blaues mit Kalk ein langsam verlaufender Vorgang ist, der schon in dem frisch bereiteten Gemisch, das ja immer von der Gasreinigungsmasse und dem gelöschten Kalk etwas Wasser enthält, vonstatten geht. Der Tabelle 2 entnehmen wir noch ein zweites sehr wichtiges Ergebnis, daß nämlich keineswegs die Ausbeute mit der Menge des zum Aufschluß verwendeten Kalkes ansteigt, sondern daß mit steigendem Kalkgehalt des Gemisches die Ausbeute ein Maximum durchläuft, um dann wieder zu sinken. Dieses Maximum liegt bei den beiden in Tabelle 2 vereinigten Versuchsreihen, die bei 50 und 40° ausgeführt wurden, jedesmal bei einem Kalkgehalt des Gemisches von 10%.

## 4. Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute.

Neben dem Kalkgehalt des Gemisches spielt beim Aufschluß die Temperatur eine wichtige Rolle. Der schon oben erwähnte Umstand, daß neben der Bildung des löslichen Ferrocyanalciums eine Reaktion zwischen Berliner Blau, Schwefel und Kalk stattfindet, deren Endprodukt das Rhodancalcium ist, macht es erforderlich, die Aufschlußtemperatur nicht zu hoch zu wählen. Um die für den Aufschluß günstige Temperatur zu ermitteln, wurde in derselben Weise wie bei Versuchsreihe 2 eine Reihe von Aufschlüssen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Der Kalkgehalt des Gemisches betrug bei allen Versuchen 10%. Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.  
Temperatur der Masse

13	30	39,4
14	40	50,5
15	50	52,6
16	65	47,4
17	75	43,5
18	80	30,5

Aus Tabelle 3 ist das Resultat zu entnehmen, daß das Optimum der Aufschlußtemperatur bei 50° liegt. Steigert man die Temperatur noch höher, so sinkt die Ausbeute anfangs langsam, um zwischen 70—80° ziemlich schnell abzufallen. Aus den Versuchen geht hervor, daß beim Aufschluß eine Temperatursteigerung über 60° jedenfalls zu vermeiden ist, weil sonst beträchtliche Rhodanbildung einsetzt. Andererseits ist es aber nicht ratsam, bei Temperaturen weit unter 50° den Aufschluß zu vollziehen, weil bei niederen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit des Aufschlußvorganges eine zu geringe ist, um technisch befriedigende Ausbeuten zu gewährleisten.

Die bei den bisherigen Versuchen angegebenen Ausbeuten sind die Mengen Ferrocyanalcium, die bei Anwendung von 40 g Gemisch durch etwa 450 ccm Wasser ausgelaugt wurden. Die Zahlen sind, wie schon oben erwähnt, nur Vergleichszahlen, sie sind wesentlich niedriger als die bei systematischer Auslaugung in Gegenstrom technisch erreichbaren Ausbeuten. Laugte man das bei 50° aufgeschlossene Gemisch mit 10% Kalk in der Weise aus, daß man z. B. 160 g desselben auf ein Filter brachte und nun mit 4 l Wasser von 50° langsam auswusch, so konnte man insgesamt 9,20 g Ferrocyan in löslicher Form gewinnen. Da das angewandte Gemisch insgesamt 7,4% = 10,91 g Ferrocyanid enthielt, so betrug die Ausbeute 84,3%. Der ausgelaugte Rückstand enthielt noch 1,2% unlösliches Ferrocyanid.

Durch die bisher mitgeteilten Versuchsergebnisse werden die Erfahrungen, die die Technik im Großbetrieb beim Aufschluß der Gasreinigungsmaße gemacht hat, im großen und ganzen bestätigt. Man benötigt, um das Optimum der Ausbeute zu erzielen, einen gewissen Kalküberschüß und darf die Temperatur von 60° beim Aufschluß nicht überschreiten. Neu ist die Feststellung, daß ein zu großer Überschuß an Kalk die Ausbeute wieder vermindert. Diese Tatsache weist schon darauf hin, daß nicht etwa unvollständiger Aufschluß des Blauen die Ursache für die schlechte Ausbeute ist, sondern daß eine bisher unbekannte Nebenreaktion auftreten muß, die einen Teil des Ferrocyanides wieder in den unlöslichen Zustand überführt. Es ergab sich nun die weitere Aufgabe, diese Nebenreaktion näher zu studieren.

### 5. Über eine unlösliche Verbindung zwischen Ferrihydroxyd, Calciumhydroxyd und Ferrocyanalcium.

Bei dem Studium der Nebenreaktion war folgendes zu erwägen: Die in Wasser unlösliche Verbindung des Ferrocyanalciums kann nur entstehen durch Wechselwirkung desselben mit den anderen im Gemisch anwesenden Stoffen. Diese sind Ferrihydroxyd, Calciumhydroxyd und Schwefel. Behandelt man eine reine Lösung von Ferrocyanalcium mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Ferrihydroxyd, so bleibt die Konzentration des Ferrocyanalciums auch bei langem Digerieren in der Wärme unverändert. Es findet also keine Reaktion statt. Das ist ebenfalls nicht der Fall, wenn man die reine Ferrocyanidlösung mit Calciumhydroxyd versetzt. Dagegen tritt eine Reaktion ein, wenn man einer Lösung von Ferrocyanalcium gleichzeitig Calciumhydroxyd und Ferrihydroxyd zusetzt. Das geht aus folgenden Versuchen hervor.

Ein mit einem gut wirkenden Rührwerk versehener Kolben von 500 ccm Inhalt wurde zur Hälfte mit Kalkmilch beschickt, und dieser unter Umrühren Eisenchloridlösung zugefügt. Der auftretende braune Niederschlag von Ferrihydroxyd wurde durch dauerndes Rühren in der Flüssigkeit herumgewirbelt und nun überschüssige Ferrocyanalciumlösung zugefügt. Die Farbe des Niederschlags ging bei einstündigem Rühren allmählich von Braun in Weiß über, und die Titration der Lösung zeigte nach dieser Zeit eine erhebliche Abnahme der Ferrocyanidkonzentration. Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, daß in alkalischer Lösung das Calciumferrocyanid eine unlösliche Verbindung mit Ferrihydroxyd bildet. Das geht eindeutig hervor aus den nachfolgenden Versuchsreihe, bei der titrierte Ferrocyanalciumlösungen, die neben etwa 10 g  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  20 g CaO im Liter enthielten, mit wechselnden Mengen titrierter Eisenchloridlösungen versetzt wurden, und nach längerem Rühren die Konzentrationsabnahme bestimmt wurde. Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Ver- such Nr.	Die Lösung ent- hielt insgesamt $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$ g	Zugesetzt $\text{FeCl}_3$ g	Nach dem Zusatz von $\text{FeCl}_3$ enthielt der Nieder- schlag g	die Lösung g	Also Kon- zentrations- abnahme %
19	1,924	0,335	0,288	1,636	15,0
20	1,924	1,005	0,693	1,231	36,0
21	1,924	1,775	1,234	0,690	64,1
22	1,924	2,512	1,557	0,367	80,9
23	1,924	2,845	1,924	0,000	100,0

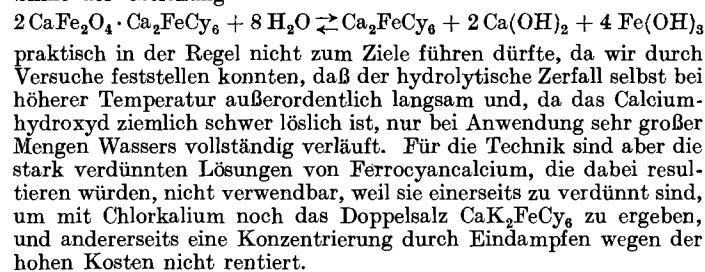
Wie man sieht, gelingt es, durch Zusatz genügender Mengen von Eisenchloridlösung zu der mit einem Überschuß von Calciumhydroxyd versetzten Ferrocyanalciumlösung das gesamte Ferrocyanalcium in einen unlöslichen Niederschlag zu verwandeln. Dabei war natürlich die überstehende Lösung so stark alkalisch, wie der Sättigung an Calciumhydroxyd, das im Überschuß zugegeben war, entspricht.

Die Untersuchung dieser merkwürdigen, in alkalischer Lösung auftretenden unlöslichen Verbindung auf ihre Zusammensetzung bot Schwierigkeiten, weil sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Calciumhydroxyd beständig ist. Versuchte man, dieselbe durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Calciumhydroxyd zu befreien, so wurde wieder Ferrihydroxyd in Freiheit gesetzt, während gleichzeitig lösliches Ferrocyanalcium gebildet wurde, welches durch das Waschwasser dem Niederschlage entzogen wurde. Zur Ermittlung der Formel der Verbindung mußten daher physikalisch-chemische Methoden herangezogen werden. Über diese Versuche soll an anderer Stelle berichtet werden. Das Ergebnis derselben war, daß in der unlöslichen Verbindung auf 1 Mol.  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  2 Mol.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 4 Mol.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  enthalten sind, so daß man dieselbe auch auffassen kann als ein Doppelsalz des Calciumferrites mit Ferrocyanalcium entsprechend der Formel  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

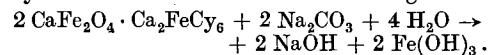
### 6. Weitere Versuche zur vollständigen Aufschließung der Gasreinigungsmaße.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, daß die Bildung der genannten Verbindung die Ursache für die beschränkten Ausbeuten beim Auf-

schluß der Gasreinigungsmaße mittels Kalk ist. Alle solche Maßnahmen, welche zu einer Zersetzung der Verbindung führen, werden auch eine Ausbeuteverbesserung ermöglichen. Hierbei ist nun gleich zu bemerken, daß die hydrolytische Zersetzung der Verbindung im Sinne der Gleichung



Hingegen kann man leicht das Doppelsalz zerlegen durch andere Reaktionen, durch welche das Calciumferrit zersetzt wird. Setzt man der Suspension des Doppelsalzes in Wasser die dem Kalk des Calciumferrites äquivalente Soda menge zu, so wird das gesamte Ferrocyanid in die lösliche Form überführt gemäß



Eine gleiche Wirkung erzielt man durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wässrige Suspension des Doppelsalzes, wobei ein Überschuß von Kohlensäure, der zur Bildung von Berliner Blau Veranlassung gibt, vermieden werden muß.

Mit diesem Ergebnis steht die lange bekannte praktische Erfahrung im Einklang, daß man nahezu vollständige Aufschlüsse der Gasreinigungsmaße erzielen kann, wenn man als Aufschlußmaterial neben Kalk noch einen Zusatz von Soda verwendet.

In der technischen Literatur finden sich zwei weitere Verfahren angegeben, die bezwecken, die Ausbeute beim Aufschluß der Gasreinigungsmaße zu verbessern. C. Petri<sup>13)</sup> schlägt vor, die Masse vor dem Aufschluß oder auch bereits die mit Kalk behandelte Masse mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelcalciumlauge oder einer ähnlichen Schwefelverbindung zu behandeln. Er erblickt die Wirkung der Schwefelverbindungen in ihrem Reduktionsvermögen, wodurch die die Ausbeute mindernden Ferriverbindungen in die Ferrostufe überführt werden.

Leitet man in die wässrige Suspension des Doppelsalzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich der Niederschlag sofort schwarz infolge der Bildung von Schwefeleisen, während das gesamte Ferrocyanid in die lösliche Form übergeht. Es besteht also die Wirkung des Schwefelwasserstoffs und seiner löslichen Salze darin, daß das Doppelsalz unter Ausscheidung von Schwefeleisen zerlegt wird. Das Verfahren ergibt auch beim Aufschluß der Gasreinigungsmaße ausgezeichnete Resultate, wie folgender Versuch lehrt. 40 g aufgeschlossenes Gemisch wurden 4 mal mit 300 ccm Wasser ausgelagt, der Rückstand sodann mit 300 ccm Wasser auf 75° erwärmt, und 20 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die abfiltrierte Lösung wurde mit den Lösungen der viermaligen Auslaugung vereinigt, und der Ferrocyanidgehalt der Lösung bestimmt: Es waren in Lösung gegangen 2,718 g  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$ , der Gesamtferrocyanidgehalt des Gemisches betrug 2,750 g  $\text{FeCy}_6$ , so daß also eine Ausbeute von 98,5% erzielt wurde.

Während Petri, wie schon erwähnt, die Ausbeuteverbesserung auf die reduzierende Wirkung der Schwefelverbindungen zurückführt, erzielt Th. Bellowitz<sup>14)</sup> eine Ausbeuteverbesserung durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu dem Kalk. Als solches schlägt er Braunstein oder Weldonchlamm vor. Auch dieses Verfahren ergibt ausgezeichnete Resultate, wie aus nachstehendem Versuch hervorgeht: 40 g Gemisch wurden nach viermaligem Auslaugen mit 300 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Braunstein auf 80° erwärmt und 20 Minuten durch Durchblasen eines Luftstroms gerührt. Es wurden erhalten 2,676 g  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  in löslicher Form statt 2,750 g, was einer Ausbeute von 97,3% entspricht.

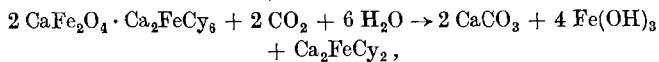
Man erhält, wie man sieht, nach den Verfahren von Petri und Bellowitz bei der Behandlung des Berliner Blauen praktisch einen vollständigen Aufschluß. Während nun die Wirkung der Schwefelverbindungen beim Petri-Verfahren einwandfrei darauf beruht, daß das Ferrihydroxyd in Ferrosulfid übergeführt, und so seine ausbeutemindernde Wirkung beseitigt wird, liegt der Reaktionsverlauf bei Anwendung von Braunstein nicht so klar zutage. Wir hatten uns zunächst die Meinung gebildet, daß der Braunstein das Calciumferrit und damit auch dessen unlösliches Doppelsalz mit  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  zersetze, indem er mit dem Kalk des Calciumferrites unter Bildung der vom Weldonprozeß her bekannten Calciummanganite reagiere. Versetzt man jedoch die wässrige Suspension des Salzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  mit Braunstein und erwärmt längere Zeit, so tritt eine Zersetzung des Doppelsalzes nicht ein. Es muß also der Reaktionsmechanismus ein anderer sein. Wir werden hierauf noch weiter unten zurückkommen.

<sup>13)</sup> D. R. P. 188 902.

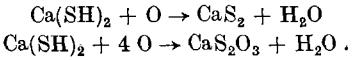
<sup>14)</sup> D. R. P. 189 664.

Die bisherigen Erörterungen haben ergeben, daß der Weg zu einem vollständigen Aufschluß der Gasreinigungsmasse gegeben ist durch die Erkenntnis, daß bei dem Aufschluß immer ein Teil des Ferrocyanides durch Wechselwirkung von Ferrihydroxyd, Calciumhydroxyd und Ferrocyanocalcium wieder unlöslich wird. Alle die Maßnahmen, durch welche die Bildung dieses Doppelsalzes verhindert wird, werden auch die Ausbeute an löslichem Ferrocyanid bei dem Aufschluß erhöhen. Es wurde nun schon in der Einleitung die technische Erfahrung mitgeteilt, daß die ausgelaugten Rückstände, die noch unlösliches Ferrocyanid, das ohne Zweifel in Form des Doppelsalzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$  zugegen ist, enthalten, nach längerem Lagern an der Luft den größeren Teil des Ferrocyanides wieder in der löslichen Form aufweisen. Diese Tatsache gibt nun auch einen Weg, um die Ausbeute des Prozesses zu verbessern.

Man könnte zunächst die Vermutung hegen, daß bei diesem nachträglichen Löslichwerden des Ferrocyanides an der Luft die Kohlensäure der Atmosphäre das wirksame Agens wäre derart, daß das Doppelsalz zersetzt würde gemäß der Gleichung:



jedoch scheint dies nicht der Fall zu sein, vielmehr tritt dabei der Luftsauerstoff in Reaktion. Die Rückstände enthalten neben dem Ferrocyaniddoppelsalz noch überschüssigen Kalk sowie elementaren Schwefel in sehr reaktionsfähiger Form, daneben ohne Zweifel etwas Schwefelcalcium oder Calciumsulfhydrat. Die Wirkung der feuchten Luft auf diese Stoffe wird nun wahrscheinlich die gleiche sein, wie bei dem Verfahren von Schaffner-Mond zur Regeneration der Sodarückstände, d. h. der Luftsauerstoff bildet Calciumpolysulfid und daneben vielleicht etwas Calciumthiosulfat, etwa im Sinne der Gleichungen:



Das lösliche Calciumpolysulfid vermag nun ebenfalls das Eisenhydroxyd in Ferrosulfid zu überführen und wirkt somit ebenso wie der von Petri vorgeschlagene Schwefelwasserstoff.

Es ist also, wie man sieht, der Zusatz der Schwefelverbindungen beim Aufschluß gar nicht erforderlich, sondern man kann dieselben in der Masse selbst durch Zufuhr von Luft erzeugen. Es gelingt nun in der Tat, auf diese Weise die Ausbeute beim Aufschluß der Gasreinigungsmasse wesentlich zu steigern, wie die nachfolgenden Versuche lehren.

Bei den Versuchen wurden je 40 g des mit der optimalen Kalkmenge versetzten Gemisches nach dem Aufschluß durch viermaliges Auslaugen von dem größten Teil des löslichen Ferrocyanides befreit, sodann der Rückstand mit 300 ccm Wasser versetzt und dann bei konstanter Temperatur 9–10 Stunden ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geblasen. Tabelle 5 gibt die Resultate.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Temperatur beim Anblasen ° Cels.	Gemisch an- gewandt	Ent- sprechend $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$	Es gingen in Lösung $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$			Aus- beute %
				bei 4 maliger Aus- laugung	beim An- blasen mit Luft	ins- gesamt	
g	g	g	g	g	g	g	%
24	50	40	2,830	1,980	0,478	2,458	86,8
25	75	40	2,830	1,980	0,669	2,649	93,6
26	80	40	2,750	1,911	0,689	2,600	94,7
27	85	40	2,750	1,911	0,709	2,620	95,3

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, wird durch Anblasen mit Luft die Ausbeute wesentlich gesteigert, dieselbe erreicht, wenn man bei Temperaturen von 80–85° arbeitet, 95% und liegt damit den Ausbeuten sehr nahe, die nach dem Verfahren von Petri und von Bellowitz erzielt wurden. Das Verfahren ist deshalb einfacher und billiger als die beiden genannten, und auch als der Zusatz von Soda, weil jegliche Kosten für die Beschaffung der die Ausbeute steigernden Reagenzien fortfallen. Man erhält beim Anblasen mit Luft am Calciumpolysulfid reiche Laugen, die von dunkelbrauner Farbe sind. Das Verfahren hat sich auch in der Technik bewährt. Es wurde von dem einen von uns schon vor längerer Zeit im technischen Großbetrieb durchgeführt und gab dabei sehr befriedigende Ergebnisse, die etwa mit denen der Tabelle 5 übereinstimmten.

Nach den oben gegebenen Reaktionsgleichungen hat der Luftsauerstoff die Wirkung, daß er die Bildung der Calciumpolysulfidlaugen begünstigt. Vielleicht ist die Wirkung des Braumsteins beim Verfahren von Bellowitz eine ähnliche, indem derselbe entweder als solcher, oder indem er als Sauerstoffüberträger wirkt, ebenfalls die Calciumpolysulfidbildung beschleunigt. Träfe diese Vermutung zu, so würde die Ausbeutesteigerung bei den drei Verfahren auf der gleichen Wirkung beruhen, nämlich auf der Überführung des Ferrihydroxydes in Schwefeleisen und damit auf der Vermeidung der Bildung des schwerlöslichen Doppelsalzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$ .

## Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurde der Aufschluß der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse mit Kalk systematisch untersucht mit dem Ergebnis, daß mit wachsendem Kalkgehalt des aufzuschließenden Gemisches die Ausbeute an löslichem Calciumferrocyanid ein Maximum durchschreitet. Es wirkt also ein zu großer Kalküberschuß ungünstig auf die Ausbeute.

2. Als Ursache dieser ungünstigen Wirkung wurde die Bildung des sehr schwerlöslichen Doppelsalzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  festgestellt.

3. Auch für die Aufschlußtemperatur wurde ein Optimum gefunden, das darauf beruht, daß mit steigender Temperatur ein immer größerer Bruchteil des Berliner Blaues in Rhodancalcium übergeht.

4. Die Bildung des Doppelsalzes  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ist auch die Ursache dafür, daß bei günstigstem Kalkgehalt des Gemisches der ausgelaugte Rückstand noch 1–2% unlösliches Ferrocyanid enthält.

5. Die Ausbeutesteigerung, die nach dem Vorschlag von Petri durch Zusatz von Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Schwefelverbindungen zum Aufschlußgemisch erzielt wird, beruht auf einer Zersetzung des Doppelsalzes derart, daß das Ferrihydroxyd in Ferrosulfid übergeführt wird.

6. Es wird ein neues Verfahren der Ausbeuteverbesserung beim Aufschluß mitgeteilt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß durch das Gemisch bei Gegenwart von Wasser und bei höherer Temperatur Luft geblasen wird. Dabei bildet der Luftsauerstoff aus dem im Gemisch enthaltenen Calciumsulfhydrat und Schwefel Calciumpolysulfid, das ebenfalls das Ferrihydroxyd in Ferrosulfid überführt.

Stuttgart, Anfang April 1920.

[A. 46.]

## Kann die Patentverlängerung für Patentanmeldungen beantragt werden?

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM, Berlin.

Die Verlängerung der Schutzrechte kann nach dem Gesetze vom 21. April 1920 nur für erteilte Patente und Gebrauchsmuster ausgesprochen werden. Trotzdem kann der Antrag auf Verlängerung für noch schwelende, nicht erteilte Patente innerhalb der für diese Anträge vorgesehenen Frist von 6 Monaten seit dem Inkrafttreten des Gesetzes gestellt werden, also vor der Erteilung. Dies ergibt sich daraus, daß auch bei noch schwelenden Anmeldungen, falls dieselben zur Erteilung führen, die Bedingungen des Gesetzes Geltung haben können. Ein Ausschluß wäre daher eine Härte, für die es keine Rechtfertigung gäbe. Namentlich ist dies der Fall, weil bei manchen Anmeldungen aus Gründen der Kriegswohlfahrt die Erteilung verzögert worden ist. Die Zulässigkeit des Antrages auf Verlängerung ergibt sich am deutlichsten, wenn bei Patenten bereits eine Bekanntmachung stattgefunden hat, da nach § 23, Absatz 1, Satz 2 des Patentgesetzes hier die gesetzlichen Wirkungen des Patentes eintreten. Es besteht in diesem Falle also bereits ein Schutz, wenn auch unter auflösenden Bedingungen. Die Gleichstellung von nicht erteilten Anmeldungen mit erteilten Patenten ist also unter bestimmten Voraussetzungen gerade hinsichtlich des Schutzes sogar im Patentgesetze ausgesprochen. Infolgedessen muß auch bei der Verlängerung des Schutzes wenigstens für den besonderen Fall der Bekanntmachung eine Gleichstellung mit erteilten Schutzrechten stattfinden. Es ergibt sich dann aber die gleiche Folgerung überhaupt für Anmeldungen, selbst wenn die Bekanntmachung noch nicht beschlossen ist, denn auch hier fehlt eine Erteilung, während die Begründung des Schutzrechtes und die Voraussetzung der Verlängerung besteht. Bei schwelenden Anmeldungen kann zwar eine Versagung des Schutzrechtes eintreten, in welchem Falle die Entscheidung über die Verlängerung nicht in Kraft treten würde. Eine derartige Möglichkeit ist aber auch bei erteilten Patenten und Gebrauchsmustern trotz der ausgesprochenen Verlängerung gegeben, da eine Vernichtung durch die Nichtigkeits- oder Löschungsklage stattfinden kann. Allerdings kann die Verlängerung nur dann ausgesprochen werden, wenn eine Erteilung vorliegt. Die Entscheidung kann diesen Fall ausdrücklich erwähnen, obgleich dies nicht einmal nötig wäre, da nur dann eine Verlängerung der Schutzdauer eintreten kann, wenn ein Schutz tatsächlich besteht. Die nach dem Gesetze (§ 5, Absatz 2) vorgesehene Veröffentlichung der Verlängerung im Reichsanzeiger kann natürlich erst mit der Erteilung stattfinden. Das Gesetz fordert aber auch nicht eine sofortige Bekanntmachung, während es selbstverständlich ist, daß dieselbe erst ausgeführt werden kann, wenn die sonstigen gesetzlichen Voraussetzungen bestehen.

Mit dem Antrage auf Verlängerung ist zunächst nur die Wahrung der im § 2 des Gesetzes vorgeschriebenen Frist geschehen, während die Entscheidung über den Antrag ausgesetzt werden kann. Praktisch ist ja überhaupt nicht mit einer sofortigen Erledigung zu rechnen, da wohl in einzelnen Industriegebieten zahlreiche Anträge vorliegen werden und die Prüfung der geltend gemachten Tatsachen Zeit in Anspruch nehmen muß.

[A. 64.]