

Mittheilungen.

49. Emil Meyer: Zur Blutlaugensalz-Fabrikation.

Wenngleich gegenwärtig Liebig's Theorie der Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz beim Auflösen der aus Potasche und Thierstoffen erhaltenen Schmelzen von Niemandem bestritten wird, so weiß doch jeder in dieser Fabrikation thätige Techniker, daß viele bei derselben auftretende Ungleichmäßigkeiten in den häufigsten Fällen noch eines zutreffenden Erklärungsgrundes ermangeln. Die in Reinh. Hoffmann's gediegener Arbeit (Erlenmeyer's Kritische Zeitschr. f. Chemie 1859) enthaltenen wichtigen Aufschlüsse sind hauptsächlich der von ihm zuerst angewandten sorgfältigen und schnell auszuführenden Cyan-Bestimmung zu verdanken, mittelst deren er die verschiedenen Fabrikationsvorgänge untersuchte.

Die von mir angewandte Methode, deren Mittheilung vielleicht hier einen Platz finden darf*), ist in bedeutend kürzerer Zeit auch von weniger geübten Arbeitern ausführbar und hat mir den großen nicht gering anzuschlagenden Vortheil gewährt, durch schnelle und hinlänglich genaue Analyse zahlreiche von mir angestellte Versuche beendigen und folgende für den Fabrikbetrieb nicht unwichtige That-sachen feststellen zu können.

Die Bildung des Ferrocyankaliums findet nur auf nassem Wege statt durch Umsetzung von Cyankalium mit Schwefeleisen oder kohlen-

*) Das Ferrocyankalium wird in saurer verdünnter Lösung mit titrirter Chromsäure oxydirt, und das Ende der Reaction durch Betupfung eines Eisenchlorid-Tropfens erkannt. Alle andern oxydirbaren Stoffe, Schwefelkalium etc. werden vorher so weit als möglich entfernt. Rhodan- und Cyan-Wasserstoff bleiben bei gewissen Vorsichtsmaßregeln (niedrige Temperatur, große Verdünnung) von Chromsäure unverändert.

Es werden 10 Gr. der zu prüfenden Schmelze als fein gesiebtes Pulver in ca. 150 CC. Wasser (weniger Wasser ist der Umsetzung nachtheilig) unter Zusatz von frisch gefälltem kohlen-sauren Eisenoxydul in einer Schaal aufgekocht und dann in einen 250 CC. haltenden Kochkolben gespült, in dem sie eine halbe bis eine Stunde der Erwärmung eines Sandbades überlassen bleiben. Darauf wird die Lösung mit kohlen-saurem Bleioxyd entschwefelt, und nach dem Abkühlen in kaltem Wasser der Kolben bis zur Marke angefüllt und gut geschüttelt. Durch Filtriren in ein trocknes Glas erhält man 230—240 CC. einer zur Untersuchung dienenden Lösung, von der 50 CC. genau genug 2 Gr. repräsentiren. Die mit einer Pipette herausgenommenen 50 CC. werden mit 800 CC. kaltem, vorher genügend mit Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuertem Wasser gemischt und darauf mit der auf reines Ferrocyankalium titrirten Chromsäure-Lösung gemessen (2 Gr. Blutlaugensalz 100 CC. Chromlösung entsprechend). Die Oxydation geht sehr schnell vor sich und ist beendet, wenn der mit der Lösung betupfte Eisenchlorid-Tropfen auf Porzellan nicht mehr grün oder blau, sondern röthlich braun gefärbt wird. In alkalischer Lösung ist die Oxydation ungleichmäßig, sowie auch in saurer Lösung bei großer Concentration Rhodanwasserstoff eine Einwirkung ausübt.

saurem Eisenoxydul. Metallisches Eisen wirkt zu langsam und ungenügend, um in der Technik Bedeutung zu haben; es ist nur in der feinsten Vertheilung, wie es sich z. B. bei dem Glühen von Cyaneisen bildet, zur vollständigen Umwandlung ausreichend. Am schnellsten wirkt das beim Schmelzen gebildete Schwefeleisen, so daß Schwefel haltende Schmelzen am Leichtesten umgewandelt werden, namentlich in verdünnten Lösungen, welche die grüne Färbung der Schwefel-Eisen-Kalium-Verbindung zeigen. In concentrirten, gelb gefärbten Lösungen von über 1,2 spec. Gew. ist die Umsetzung unvollkommen. Schwache Auflösungen unter 1,05 spec. Gew. sind hingegen sehr wirksam. Die Einhaltung des letzten Punktes ist für den Fabrikanten von der größten Wichtigkeit, um eine schnelle und vollständige Umwandlung des Cyankaliums zu erzielen, welches sich in den Potasche-Mutterlaugen des Fabrikbetriebes häufig findet, auch dann, wenn metallisches Eisen und Schwefeleisen in großer Menge vorhanden gewesen sind.

Cyankalium wird am reichlichsten bei hoher Temperatur und dünnflüssiger Schmelze gebildet. Das Eintragen der Thierstoffe muß also allmählig geschehen, jedoch nicht zu langsam, um die Einwirkung des Luft-Sauerstoffs fern zu halten. Beim Flammofen führt zu starker Zug leicht eine Oxydation herbei, während zu schwacher Zug die Heizkraft der Flamme vermindert, so daß genau die Mitte einzuhalten ist. Das Schmelzen in Töpfen ist leichter zu handhaben und liefert gleichmäßigere Produkte. Einen Hauptvortheil gewährt die Anwendung trockner Thierstoffe, weil dadurch die Temperatur der schmelzenden Masse nicht erniedrigt wird. Wenn gedarrte und bis zur beginnenden Zersetzung erhitzte Thierstoffe heiß in die schmelzende Potasche eingetragen werden, ist die Cyan-Bildung viel größer. Darrkammern zum vorhergehenden Erhitzen der einzutragenden Thierstoffe an den Abzügen des Schmelzofens angebracht, sind von bedeutendem Erfolge.

Schwefelsaure Salze sind für die Cyan-Bildung von großem Nachtheil. Erst nach ihrer auf Kosten der Thierstoffe geschehenen Reduction tritt Cyan-Bildung ein. Die Schmelzen aus neuer Potasche, die ca. 20% schwefelsaures Kali enthält, sind ärmer an Cyankalium, als die mit Potasche aus den Betriebsmutterlaugen (dem sog. Blaukali) geschmolzenen, worin Schwefelkalium enthalten ist. Doch wird letzteres beim Einschmelzen theilweise zu schwefelsaurem Kali oxydirt. Die Entfernung des Schwefels aus den Laugen ist deshalb von großer Wichtigkeit, sowie die Anwendung eines gut gereinigten, hochgrädigen kohleensauren Kalis dringend zu empfehlen ist. Ein Gehalt der Potasche an Chloriden ist ohne nachtheiligen Einfluß. Der Schwefel hat jedoch noch andere Nachtheile für den Fabrikanten. Schwefelkalium zerstört in hohem Grade die eisernen Schmelzgefäße, natürlich an der

Oberfläche der Schmelze am meisten, weil dort das Eisen am heissesten ist, wenn es nicht von der Schmelze abgekühlt und abwechselnd der Wirkung des Sauerstoffs und des Schwefelkaliums ausgesetzt wird. Bei Anwendung von reinem kohlen sauren Kali wird das Eisen bedeutend geschont. Beim Schmelzen in Töpfen schmilzt Schwefelkalium weit leichter, als jedes andere Kalisalz, durch die Eisenwandung. Ausserdem ist Schwefelkalium das leichtflüchtigste Kalisalz, so dass dem Schwefel ein grosser Antheil an den Potasche-Verlusten zuzuschreiben ist, was auch die grossen Mengen schwefelsaures Kali des Flugstaubs beweisen.

Bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze wirkt ferner das fein vertheilte Schwefelkalium als Pyrophor und verbrennt unter Funken sprühen. Diese Verbrennung zerstört gleichfalls Cyankalium. Auch schon ziemlich erkaltete Schmelzen entzünden sich zuweilen von selbst an der Luft und gerathen in's Glühen, natürlich unter Verlust von Cyankalium. Flecken von gelbbrauner Farbe zeichnen derartige Schmelzen aus. Das Zerschlagen der Schmelze darf mithin nur nach dem vollständigsten Erkalten derselben erfolgen.

Da die Fernhaltung des Schwefels also dringend geboten ist, so muss zur Ueberführung des Cyans in Ferrocyan eine andere Eisen-Verbindung gewählt werden, am besten gefälltes kohlen saures Eisenoxydulhydrat. Letzteres ist vortheilhafter aus Eisenchlorür wie aus Vitriol darzustellen, um das schwierige Auswaschen der schwefelsauren Salze zu umgehen. Auch kann die Fällung mit Kalk geschehen. Kocht man mit einer genügenden Menge dieses Eisenoxyduls die verdünnten Lösungen der Schmelze, so ist man sicher, ihnen allen Schwefel zu entziehen und gleichzeitig alles Cyankalium in Ferrocyankalium übergeführt zu haben. Letzteres krystallisirt überdies aus Lösungen, die frei von Schwefelkalium sind, viel vollständiger und reiner.

50. O. Schultzen und W. Filehne: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure.

Erhitzt man in einem offenen Gefässe Harnsäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so entweicht, wenn das Thermometer auf 110⁰ gestiegen ist, schweflige Säure und Kohlensäure. Erhält man die Temperatur einige Stunden zwischen 110 und 130⁰, so kommt ein Zeitpunkt, wo eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Eintragen in Wasser keine krystallinische Harnsäure mehr fallen lässt; man trägt dann die dick gewordene braune Masse in viel Wasser ein und filtrirt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen theils amorphen, theils krystallinischen Nieder-