

II. Abscheidung des Cyanwasserstoffs und seine Verarbeitung.

A. Allgemeines.

Das »Cyan« liegt im rohen Steinkohlengas in Form von Cyanwasserstoff (HCN) vor; als Dicyan (CN)₂ konnte es nur gelegentlich nachgewiesen werden. Nach der allgemein herrschenden Ansicht bildet es sich beim Entgasungsprozeß vornehmlich durch Einwirkung von Kohlenstoff auf bereits vorhandenes Ammoniak bei hohen Temperaturen:



Wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, kommen für die Cyanwasserstoffbildung möglicherweise auch Reaktionen von Ammoniak mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd in Frage¹⁾. Zum Teil dürfte hierbei der pyrogene Zerfall organischer Stickstoffverbindungen wie von Pyrrol, Pyridin und höheren Homologen ebenfalls eine gewisse Rolle spielen. Die Menge des gebildeten Cyanwasserstoffs ist in weitgehendem Maße von der Art der entgasten Kohle, von dem Ofensystem und den jeweils herrschenden Verkokungstemperaturen abhängig. So ist beispielsweise unter sonst gleichen Verhältnissen bei Ruhr-, Saar- und oberschlesischer Kohle die Cyanwasserstoffausbeute im allgemeinen geringer als bei englischer Kohle. Bei Anwendung vertikaler und gut gefüllter Entgasungsräume geht der Cyanwasserstoffgehalt des Gases zurück. Ferner bildet sich bei kontinuierlicher Entgasung nach dem Verfahren von Woodall-Duckham mehr Cyanwasserstoff als bei den gewöhnlichen diskontinuierlichen Verfahren. Da es sich bei der Entstehung des Cyanwasserstoffs um einen endothermen Vorgang handelt, wird dessen Bildung durch hohe Temperaturen begünstigt.

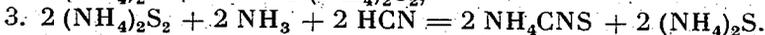
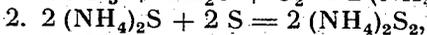
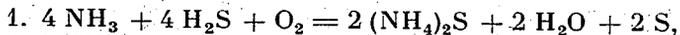
Was die gesamten Vorgänge der Cyanwasserstoffbildung in ihren Einzelheiten anbelangt, so muß auf Band I des Handbuchs der Gasindustrie (1. Grundlagen der Entgasung und Koksbildung) verwiesen werden. Im Vergleich zum Ammoniak ist der Gehalt des Rohgases an Cyanwasserstoff verhältnismäßig gering. Unter der Annahme, daß seine

¹⁾ Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 329.

Bildung ausschließlich über das Ammoniak erfolgt, werden nur 10 bis 20% des vorhandenen Ammoniaks in Cyanwasserstoff umgewandelt. Bezogen auf den gesamten Stickstoffgehalt der Kohle beträgt der auf Cyanwasserstoff entfallende Anteil im Durchschnitt etwa 1 bis 2%, in besonderēn Fällen höchstens 4,5%.

Da bei der Verkokung ein hoher Wasserdampfgehalt schützend auf den Zerfall des Ammoniaks einwirkt, wird die Bildung des Cyanwasserstoffs vom Feuchtigkeitsgehalt der Kohle indirekt beeinflusst. Demzufolge hat das Gas im Kokereibetrieb, in dem namentlich sehr feuchte Kohlen verarbeitet werden, durchweg einen wesentlich geringeren Cyanwasserstoffgehalt als das Leuchtgas der Gaswerke aufzuweisen.

Im allgemeinen kann man im rohen Steinkohlengas hinter der Teerscheidung bei Kokereien mit 50 bis 150 g (ca. 0,04 bis 0,13 Vol.-%), bei Gaswerken mit durchschnittlich 200 bis 400 g Cyanwasserstoff (etwa 0,18 bis 0,36 Vol.-%) je 100 m³ Gas rechnen. Der Cyanwasserstoff ist in reinem Zustand eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei -15° C kristallinisch erstarrt. Infolge ihres niedrigen Siedepunktes (26,5° C) und der dadurch bedingten Flüchtigkeit liegt sie gasförmig im Rohgas vor. Als schwache Säure wird sie von Ammoniak gebunden, wodurch bei der Gaskühlung mit dem anfallenden Kondensat, wie auch bei der nachfolgenden Ammoniakwäsche ein Teil des Cyanwasserstoffs zur Ausscheidung gelangt. Der Gehalt des Rohgaswassers an Cyanammonium ist vergleichsweise gering. Durch das im Gas in reichlicher Menge vorhandene Kohlendioxyd wird diese Verbindung teilweise wieder zu kohlen-saurem Ammoniak und freiem Cyanwasserstoff zersetzt. Ein erheblich größerer Teil des im Gaswasser abgeschiedenen Cyanwasserstoffs entfällt auf das Rhodanammonium, welches sich sekundär aus Cyanwasserstoff und Schwefelammonium unter dem Einfluß von Luft-sauerstoff bildet:



Daneben finden sich im rohen Gaswasser stets noch geringe Mengen an Ferrocyanammonium. Diese Cyanverbindung ist ebenfalls als sekundäres Produkt aufzufassen, welches seine Entstehung der aggressiven Wirkung des Cyanwasserstoffs auf das Eisen der Rohrleitungen bzw. Apparaturen verdankt. Der Gehalt des Gaswassers an cyanhaltigen Verbindungen ist je nach den herrschenden Betriebsverhältnissen sehr verschieden. Nach Angaben von Mezger¹⁾ enthielt z. B. ein Rohgaswasser mit 1,7% Ammoniak ohne Anwendung einer nassen Cyanwasserstoffreinigung im Liter 0,459 g Cyanwasserstoff als Rhodan, 0,016 g als

¹⁾ Gas- und Wasserfach 70 (1927), S. 166.

Ferrocyan und 0,018 g als Cyanammonium. Lindner¹⁾ gibt für ein Gaswasser ohne Cyanwasserstoffauswaschung je Liter folgende Werte:

0,12 g Ferrocyanammonium,
0,68 g Cyanwasserstoff,
1,22 g Cyanwasserstoff als Rhodanammonium.

Bei der Verarbeitung des Rohgaswassers gelangen die nichtflüchtigen Rhodan- und Ferrocyanverbindungen des Ammoniaks in Form der entsprechenden Kalziumsals in das Abwasser der Abtreibekolonne, während sich das Cyanammonium leicht zersetzt und der Cyanwasserstoff zusammen mit den Ammoniakschwaden den Abtreiber verläßt. Ein gewisser Teil des ursprünglich vorhandenen Cyanwasserstoffs geht auf diese Weise verloren. Mengenmäßig ist der im Steinkohlengas vorliegende Cyanwasserstoff auf dem Wege von den Öfen über die Kühl- und Wascheinrichtungen bis zu seiner Entfernung beträchtlichen Schwankungen unterworfen. So wurden von Volkmann²⁾ an verschiedenen Stellen eines Betriebes im Rohgas nachstehende Cyanwasserstoffgehalte ermittelt:

Eingang	Vorkühlung Mischgas	352,75 g	HCN/100 m ³ Gas
Ausgang	Vorkühlung Mischgas	316,51 g	» » »
»	Naphthalinwäscher	308,28 g	» » »
»	Nachkühlung	256,0 g	» » »
»	Wasserwäsche	140,14 bis 199,07 g	» » »
»	Reinigung	23,7 » 32,6 g	» » »
Stadtgas		15,2 » 39,6 g	» » »

Vor Einführung der Cyanwasserstoffauswaschung auf dem Gaswerk Stuttgart war die prozentuale Verteilung des Cyanwasserstoffs wie folgt³⁾:

Es wurden in der Reinigungsmasse festgehalten	53,00%
als Cyanide, Rhodanide usw.	4,78%
im Ammoniakwasser	21,30%
im Gas gingen als wertloser und schädlicher Bestandteil ab	20,92%

Bei der Ammoniakwäsche werden je nach den betrieblichen Verhältnissen sehr unterschiedliche Mengen an Cyanwasserstoff in Form von Ammoniumverbindungen aus dem Rohgas entfernt (1 bis 45% des Gesamtcyanwasserstoffs). Maßgeblich hierfür sind vor allem die Temperaturverhältnisse, der Cyanwasserstoff-, Kohlendioxyd- und Schwefelwasserstoffgehalt des Gases, sowie die Intensität der Auswaschung. Nach Nauß⁴⁾ ist die Rhodanbildung nicht erheblich, sofern die Aus-

¹⁾ Vgl. G. Lunge und H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Bd. II, 5. Aufl. Braunschweig 1912, S. 179 und S. 181/187.

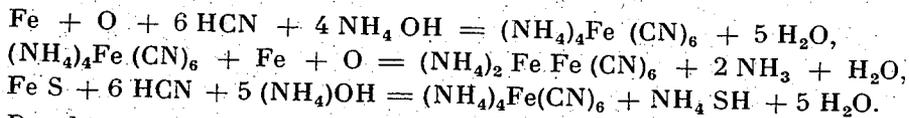
²⁾ K. Volkmann, Chemische Technologie des Leuchtgases. Leipzig 1915. S. 163.

³⁾ Vgl. Brennstoff-Chemie 17 (1936), S. 189.

⁴⁾ Journal für Gasbeleuchtung 45 (1902), S. 953.

waschung des Ammoniaks in flottem Betrieb erfolgt, wodurch dem stets in geringer Menge vorhandenen Sauerstoff keine Gelegenheit zu längerer Einwirkung gegeben ist. Im normalen Verlauf der Gasreinigung gelangt das ammoniakfreie Steinkohlengas schließlich über die Benzolwäscher in die trockene Schwefelreinigung. Dabei wird in der Benzolanlage vom Waschöl ebenfalls ein geringer Teil des Cyanwasserstoffs aufgenommen (vgl. S. 102).

Der Cyanwasserstoff hat die unangenehme Eigenschaft, in Berührung mit Eisen bzw. Schwefeleisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak oder eines anderen basisch wirkenden Stoffes durch seine Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen äußerst stark korrodierend zu wirken¹⁾. Die hierbei sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:



Daneben werden von dem Cyanwasserstoff noch andere Metalle wie Kupfer, Zink, Zinn sowie deren Legierungen stark angegriffen. Namentlich sind es derartige Cyan-Komplexverbindungen, welche in den Rohrleitungen, an den Wandungen der Gasbehälterglocken sowie an den Stations- und Hausgasmessern häufig zu unliebsamen Ablagerungen und Anfressungen führen. Auch die bei Ammoniakdestillierkolonnen und an Abtreibeapparaten der Benzolfabrik vielfach in Erscheinung tretenden Korrosionen sind größtenteils auf die aggressive Wirkung des Cyanwasserstoffs zurückzuführen. Hinzu kommt noch, daß beim Verbrennen von cyanhaltigem Gas salpetrige Säure entsteht, was sich vor allem im Hinblick auf die Haltbarkeit der Gasverbrauchsgeräte sehr nachteilig auswirkt.

Um die schädlichen Einflüsse des Cyanwasserstoffs nach Möglichkeit auszuschalten, sind die Gaswerke gezwungen, diesen unerwünschten Bestandteil aus dem Gase zu entfernen. Die Cyanwasserstoffgewinnung aus Kohlendestillationsgasen ist daher nicht Selbstzweck der Gasindustrie, sondern man wird sie mehr oder weniger als ein notwendiges Übel zu betrachten haben. In der Regel beschränkt man sich darauf, den Cyanwasserstoff in der trockenen Reinigung zusammen mit dem Schwefelwasserstoff herauszunehmen. Die Abscheidung mittels Reinigungsmasse ist allerdings unvollständig, so daß im gereinigten Stadtgas immerhin noch etwa 10 bis 20% des ursprünglichen Gehalts verbleiben. Eine nahezu restlose Beseitigung dieses Gasbestandteils läßt sich dagegen nur auf dem Wege einer nassen Cyanwasserstoffreinigung unter Verwendung geeigneter Waschflüssigkeiten erreichen.

¹⁾ Vgl. Journal für Gasbeleuchtung 46 (1903), S. 81.

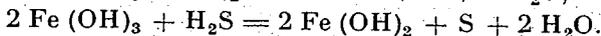
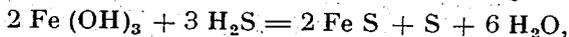
Mit der zunehmenden Verwendung des Gases in Industrie und Haushalt sind die Ansprüche an den Reinheitsgrad des Gases in den letzten Jahren in erheblichem Maße gestiegen, so daß es für die Gaswerke geboten erscheint, der Entfernung des Cyanwasserstoffs ihre besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Im Hinblick auf die fortschreitende Entwicklung der Gasfernversorgung der Städte von den Industriegebieten aus wird daher das Problem der Cyanwasserstoffreinigung künftighin auch für die Kokereibetriebe immer mehr an Bedeutung gewinnen. Zur Darstellung von Cyansalzen für technische Zwecke war man anfänglich ausschließlich auf organisch gebundenen Stickstoff in Form tierischer Abfälle angewiesen. Später lieferten hierzu die ausgebrauchten Reinigungsmassen und zu einem geringen Teil auch die Endprodukte der nassen Cyanwasserstoffreinigung ein wertvolles Rohmaterial. Durch die Entdeckung verschiedener, technisch wichtiger Cyanverbindungen wie beispielsweise der Alkalicyanide, welche in ausgedehntem Maße zur Goldgewinnung Verwendung finden, gewann die Aufarbeitung dieser cyanhaltigen Produkte praktische Bedeutung. In den letzten Jahrzehnten haben sich auf diesem Gebiete die Verhältnisse grundlegend geändert. Heute werden die für die verschiedensten Zwecke in der Industrie benötigten Cyanverbindungen hauptsächlich auf synthetischem Wege aus Ammoniak oder aus dem Stickstoff der Luft hergestellt, so daß dem Nebenproduktcyan als Ausgangsstoff zur Gewinnung von Cyanpräparaten eine nur noch untergeordnete Bedeutung zukommt.

B. Die Entfernung des Cyanwasserstoffs auf trockenem Wege.

1. Chemische Vorgänge bei der Absorption des Cyanwasserstoffs durch Reinigungsmasse.

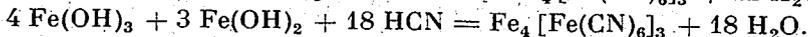
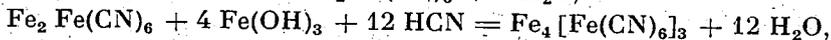
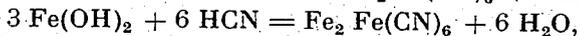
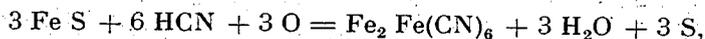
Für die Reinigung des Kohlengases von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung des Cyanwasserstoffs werden sowohl natürliche Raseneisenerzmassen, wie auch künstliche, als Abfallprodukte beim Aufschließen von Bauxit gewonnene Reinigungsmassen verwendet, welche als wirksamen Bestandteil Eisenoxyd bzw. dessen Hydrat zur Grundlage haben. Speziell die zuletzt erwähnten künstlichen Massen besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für Cyanwasserstoff. Bei Bindung des Cyanwasserstoffs in der trockenen Reinigung ist man bestrebt, diese nach Möglichkeit in Form von Berliner Blau ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), dem Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, in der Masse zur Abscheidung zu bringen. Bei diesem Absorptionsvorgang bilden sich namentlich bei Ausschluß von Luftsauerstoff stets noch wechselnde Mengen von Berliner Weiß ($\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$), eine ziemlich unbeständige Verbin-

dung, welche sehr leicht zu Berliner Blau oxydiert wird. Reines Ferrihydroxyd, wie es in der frischen Gasreinigungsmasse vorliegt, hat sehr schwach basischen Charakter und vermag als solches den äußerst schwach sauer wirkenden Cyanwasserstoff nicht zu binden. Damit letzterer von der Masse überhaupt aufgenommen werden kann, muß zunächst das Oxydhydrat in die stärker basisch wirkende Oxydulform übergeführt werden. Die wichtigste Rolle spielt hierbei der gleichzeitig vorhandene Schwefelwasserstoff infolge seiner reduzierenden Wirkung:

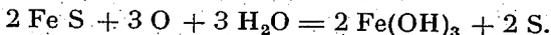


Daneben entsteht auch vorübergehend Eisensesquisulfid (Fe_2S_3), welches zum Teil wieder in Schwefeleisen und Schwefel zerfällt.

Die einzelnen Vorgänge bei der Absorption der Blausäure durch das vorgebildete Schwefeleisen bzw. Eisenoxydulhydrat sind an sich ziemlich verwickelter Natur. Im Prinzip lassen sie sich etwa durch folgende Reaktionsgleichungen ausdrücken:



Um die Klarstellung dieser Verhältnisse haben sich vor allem Knublauch, Leybold und Walter Feld verdient gemacht¹⁾. Wie sich aus der zuletzt angeführten Umsetzungsgleichung ergibt, nimmt das Oxydulhydrat bei Gegenwart von Eisenhydroxyd den Cyanwasserstoff besonders leicht unter Bildung von Berliner Blau auf. Wird die Regeneration der Masse innerhalb der Kästen durch Luftzusatz zum Gase vorgenommen, was heute wohl für die meisten mittleren und größeren Werke zutrifft, so geht das neben dem Berliner Blau gebildete Berliner Weiß durch Oxydation leicht in die blaue Verbindung über. Die Wiederbelebung der Masse selbst vollzieht sich bekanntlich nach folgender Reaktion:



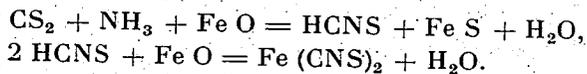
Infolge der hohen Beständigkeit von Berliner Blau findet bei der dauernden Regenerierung und Wiederverwendung der Masse mit zunehmendem Schwefelgehalt auch eine Cyananreicherung statt. Aus den oben erwähnten Gründen wird der Cyanwasserstoff von frischer Masse kaum absorbiert, während er von regenerierter Masse von Anfang an gut aufgenommen wird, da in diesem Falle das Eisen bereits in zwei- und dreiwertiger Form vorliegt. Eine sofortige Aufnahme des Cyanwasserstoffs bei frischer Masse läßt sich in einfacher Weise dadurch ermöglichen, daß

¹⁾ Vgl. Journal für Gasbeleuchtung 45 (1902), S. 935.

man diese von vornherein mit ausgebrauchter Masse vermischt. Für eine gute Absorption und eine damit verbundene hohe Cyanausbeute ist es in erster Linie wichtig, daß das Gas in langsamem Strom durch die Reinigerkästen geführt wird. Bei einem Gasdurchgang von 1000 m³/24 h und einer Oberfläche der Masse von 3,5 m² soll die Gasgeschwindigkeit nicht über 5 mm und die gesamte Berührungsdauer nicht unter 8 min betragen¹⁾. Ferner soll das Gas bei seinem Eintritt in die Schwefelreinigung möglichst frei von Ammoniak sein, da letzteres insbesondere bei Gegenwart von Sauerstoff sehr leicht zur Bildung von Rhodan ammonium und zwar auf Kosten des Blaugehaltes führt:



Hierauf ist besonders dann Rücksicht zu nehmen, wenn dem Gas zwecks Regenerierung der Massen Luft zugesetzt wird. Die Rhodanverbindungen sind an sich unerwünscht, da sie ein wenig begehrtes Handelsprodukt darstellen. Zudem wirken rhodanhaltige Massen namentlich unter dem Einfluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr stark korrodierend auf Eisen ein. Es ist anzunehmen, daß bei der Rhodanbildung auch der Schwefelkohlenstoff des Gases eine gewisse Rolle spielt, wie sich aus nachstehenden Gleichungen ergibt:



Nach Drehschmidt ist es wohl möglich, auch bei Gegenwart von Ammoniak rhodanarme Massen zu erhalten, sofern man nur den Einfluß des Sauerstoffs ausschaltet²⁾. Wird dem Gas keine Luft vor der Reinigung zugegeben, so ist es sogar angebracht, geringe Mengen von Ammoniak im Gas zu belassen, da dies auf die Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffabsorption vorteilhaft einwirkt. Außerdem wird durch die Gegenwart von Ammoniak oder Alkali die Blaubildung innerhalb der Masse begünstigt. Nach Untersuchungen von Burschell³⁾ tritt in stark ammoniakhaltigen Reinigungsmassen eine erhöhte Rhodanbildung besonders dann ein, wenn sich die Massen bei der Wiederbelebung übermäßig erhitzen. Wird die Regenerierung außerhalb der Kästen an der Luft vorgenommen, so ist im Hinblick auf einen hohen Blaugehalt eine Überhitzung durch Ausbreiten der angefeuchteten Masse in möglichst dünner Schicht zu vermeiden. Eine gewisse Bildung von Schwefelcyanverbindungen wird sich allerdings bei der trockenen Schwefelreinigung nie ganz vermeiden lassen. Die Angaben im Schrifttum über den Blaugehalt trockener, ausgebrauchter Reinigungsmassen sind sehr verschieden

¹⁾ Brennstoff-Chemie 8 (1927), S. 127.

²⁾ W. Bertelsmann, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie, Bd. I. Die Erzeugung des Leuchtgases. Stuttgart 1911, S. 225/226.

³⁾ Journal für Gasbeleuchtung 48 (1905), S. 144.

und schwanken je nach den Betriebsverhältnissen innerhalb weiter Grenzen (2 bis 12%). Neben Berliner Blau enthalten die Massen fast stets noch geringe Mengen an Rhodan-, Ferrocyan- und Cyanammonium (1 bis 4%).

Zahlentafel 1.

Zusammensetzung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen
(nach Volkmann)¹⁾.

Blau	Schwefel	Stickstoff	lös. NH ₃	Ges. NH ₃	Rhodan (CNS)	Schwefel- säure (SO ₂)
7,86	59,5	4,38	0,75	1,21	0,25	2,61
9,21	42,8	4,76	0,70	1,27	0,17	2,74
8,75	47,7	4,80	0,89	1,15	0,21	2,70
6,7	57,1	3,89	0,65	0,90	0,14	1,45
6,1	44,45	3,56	0,30	0,70	0,16	1,47
6,9	45,05	4,20	0,45	0,80	0,49	1,63
6,4	40,25	4,16	0,47	0,84	0,36	1,74
7,1	43,40	3,71	0,30	0,73	0,68	1,10
7,3	42,25	4,13	0,28	0,69	0,89	1,41

Nach einem Bericht der Wirtschaftlichen Vereinigung Deutscher Gaswerke zeigten die ausgebrauchten Reinigungsmassen beispielsweise für das Jahr 1929 folgende prozentuale Zusammensetzung:

	Wasser	Schwefel	Blau
Mindestgehalt . . .	2,7	25,8	0,23
Mittelwert	19,75	45,9	3,74
Höchstgehalt	34,8	66,0	7,26

Im allgemeinen verbleiben die Massen so lange in den Kästen, bis der Gehalt an Schwefel und Cyan zusammen 50 bis 60% beträgt. Wird der Cyanwasserstoff auf nassem Wege bereits vor der Schwefelreinigung herausgenommen, so enthalten die ausgebrauchten Massen nur etwa 1 bis 2% Blau neben Spuren von Rhodan.

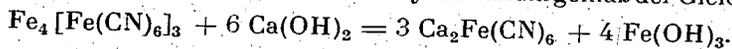
Mit Einführung der fortlaufenden und gleichzeitigen Luftzugabe zum Gas vor dessen Eintritt in die Reinigerkästen ist gegenüber früher der Blaugehalt ausgebrauchter Massen im allgemeinen zurückgegangen. Vor allem ist es für die Bewertung und Weiterverarbeitung der Masse von Vorteil, wenn das Cyan weitgehendst in Form von Berliner Blau vorliegt. Die Ausbeute an Cyan in der Trockenreinigung beträgt etwa 65 bis 85% vom gesamten Cyanwasserstoffgehalt des Gases. Ein Teil des Cyanwasserstoffes verbleibt stets noch im gereinigten Stadtgas, da durch den langsamen Verlauf der Blaubildung seine restlose Entfernung mittels Reinigungsmasse nicht gelingt. Infolge der großen Verdünnung, in welcher das Berliner Blau in der ausgebrauchten, schwefelhaltigen

¹⁾ K. Volkmann, Chem. Technologie des Leuchtgases 1915, S. 186.

Masse vorliegt, ist letztere als Rohmaterial für die Gewinnung von Cyanalkalien oder von anderen, technisch wichtigen Cyanverbindungen wenig geeignet. Ein weiterer Nachteil der Cyanwasserstoffabsorption auf trockenem Wege liegt darin, daß mit der Aufnahme des Cyanwasserstoffs eine erhöhte Beanspruchung der Schwefelreinigung verbunden ist.

2. Cyangewinnung aus ausgebrauchter Reinigungsmasse.

Im allgemeinen wird die ausgebrauchte Reinigungsmasse von den Gaswerken direkt an chemische Fabriken zur Weiterverarbeitung verkauft. Die Aufarbeitung der ausgebrauchten, schwefel- und cyanhaltigen Massen erfolgt gewöhnlich in der Weise¹⁾, daß man diese zunächst durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen, Ortho-Dichlorbenzol) vom Schwefel und anschließend mit Wasser von den löslichen Ammonium- und Rhodanverbindungen befreit. Hierdurch findet in der Masse eine Anreicherung des Blaugehaltes statt. Zur Überführung des Berliner Blaus in eine lösliche Form versetzt man es hierauf mit Kalk und erhält Ferrocyanalkalzium gemäß der Gleichung:



Aus dieser Verbindung läßt sich beispielsweise durch Umsatz mit Kaliumchlorid und Pottasche Kaliumferrocyanid ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) als wertvolles Endprodukt gewinnen.

Enthalten die Massen weniger als 7% Blau, so ist die Gewinnung der Cyanverbindung nicht lohnend. In diesem Falle wird unter Verzicht auf das Blau der Schwefel entweder als solcher durch Extraktion gewonnen, oder man röstet die Massen ohne weiteres ab. Das Auslaugen der löslichen Ammonium- und Rhodansalze geschieht gewöhnlich in einer Reihe hintereinandergeschalteter, mit ausgebrauchter Masse beschickter Filterkästen bzw. Bottiche, welche mit Siebböden und einer Reisiglage versehen sind und auf ihrem Grunde eine mit einem Stopfen verschlossene Öffnung haben. Unter der Öffnung der Bottiche befindet sich jeweils ein Behälter zur Aufnahme der bei der Extraktion anfallenden Lauge. Die Extraktion wird so vorgenommen, daß jeweils der fast ausgelaugte Bottich mit Frischwasser gefüllt und dessen vorher abgelassene Lauge in den nächsten, weniger ausgelaugten Bottich übergeführt wird. Alle 24 h pumpt man in der angegebenen Weise weiter, wobei schließlich die frisch eingefüllte Masse eine Auslaugung mit der am höchsten konzentrierten Lauge erfährt.

Die Weiterverarbeitung der anfallenden Lauge auf Ammoniak erfolgt in bekannter Weise durch einen Abtreibeapparat, in welchem sie unter Zusatz von Kalkmilch vollständig von freiem und gebundenem Ammoniak befreit wird. Das abfließende Abwasser enthält das gesamte

¹⁾ Chemiker-Zeitung 52 (1928), S. 90 und S. 440.

Rhodan der Gasreinigungsmasse in Form von Rhodankalzium, welches man in der Regel mit dem Abwasser verlorengelassen läßt. Zur Gewinnung der Ferrocyanosalze aus der mit Wasser extrahierten Masse müssen die unlöslichen Eisencyanverbindungen aufgeschlossen, d. h. in lösliche Salze übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird die Masse zunächst ausgebreitet, an der Luft getrocknet und hierauf mit Ätzkalk vermischet. Der Kalk wird in Pulverform verwendet und mit nur so viel Wasser abgelöscht, daß nach dem Vermischen mit der ausgelaugten Masse ein handtrockenes Pulver entsteht. Die blaugrau gefärbte Mischung schießt man sodann durch Desintegratoren, was bereits genügt, um einen Aufschluß der Masse zu bewirken. Dabei lassen sich naturgemäß lockere, teerfreie Massen leichter aufschließen als klumpige oder bei der Regenerierung teilweise verbrannte Reinigungsmassen. Das durch Umsatz mit Kalk gebildete Kalziumferrozyanid wird schließlich in gleicher Weise wie die wasserlöslichen Ammonium- und Rhodansalze aus der Masse ausgelaut¹⁾.

C. Die Entfernung des Cyanwasserstoffs auf nassem Wege.

1. Vorteile der nassen Cyanwasserstoffreinigung.

Wie schon erwähnt, ist die Entfernung des Cyanwasserstoffs auf dem Wege der trockenen Reinigung nicht vollständig. Man war daher in der Gasindustrie schon seit langem bestrebt, die Abscheidung des Cyanwasserstoffs von der des Schwefelwasserstoffs zu trennen und diesen Gasbestandteil bereits vor der Schwefelreinigung durch eine besondere Wäsche aus dem Rohgas herauszunehmen.

Grundsätzlich liegt den verschiedenen, in der Gastechnik angewandten Waschverfahren die Neigung des Cyanwasserstoffs zugrunde, einmal mit Schwermetall-, insbesondere Eisen-(2)Salzen, in alkalischer Lösung Komplexverbindungen einzugehen, zum andern sich mit Polysulfiden der Alkalien oder Erdalkalien zu Rhodanverbindungen zu vereinigen. Dabei haben die erstgenannten, komplexen Cyanverbindungen den Vorteil, daß sie sehr beständig sind und von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden. Eine Auswaschung des Cyanwasserstoffs mit Alkalilaugen unter direkter Gewinnung von wertvollen Cyaniden ist wegen der großen Mengen an Kohlendioxyd, welche vorher entfernt werden müßten, technisch nicht möglich²⁾.

Gewöhnlich wird im Gaswerksbetrieb je nach dem angewandten Verfahren die Auswaschung vor oder hinter der Ammoniakwäsche vorgenommen. Hierbei verbleibt stets noch etwas Cyanwasserstoff im Gas, welches schließlich auf üblichem Wege in der nachgeschalteten Trocken-

¹⁾ Vgl. DRP. 202399.

²⁾ W. Bertelsmann, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie, Bd. I, 1911, S. 194.

reinigung nahezu restlos herausgenommen wird. Zur Bindung des Cyanwasserstoffs bedient man sich bei den nassen Cyangewinnungsverfahren in der Regel liegender, in mehrere Kammern unterteilter Standardwascher, wie sie in ähnlicher Weise auch für die Ammoniakwäsche Verwendung finden; zum Teil sind auch stehende Wascher in Gebrauch. Zuweilen ist der Cyanwasserstoffwäscher mit dem Naphthalinwäscher zu einer Einrichtung vereinigt, was jedoch gewisse Nachteile hat¹⁾. Für die Praxis ist es jedenfalls vorteilhafter, wenn die Waschung des Gases in getrennten Einrichtungen vorgenommen wird. Für eine einwandfreie Durchführung der nassen Cyanwasserstoffreinigung ist es unbedingt erforderlich, daß das Rohgas frei von teerigen Bestandteilen ist, da letztere sehr leicht Anlaß zu Betriebsstörungen geben können. Nach Gluud²⁾ wird die Entfernung des Cyanwasserstoffs am besten hinter dem als Gassauger dienenden Turbogebälse vorgenommen, welches durch seine intensive Schleuderwirkung eine vollkommene Entteerung des Gases ermöglicht.

Die Waschverfahren besitzen den Vorteil, daß die hierbei gewonnenen cyanhaltigen Produkte gegenüber der blauhaltigen Gasreinigungsmasse in einer hochwertigeren und für den Versand bzw. für die Weiterverarbeitung wesentlich geeigneteren Form vorliegen. Ferner wird durch die vorherige Auswaschung des Cyanwasserstoffs der Reinigerbetrieb merklich entlastet, was sich seinerseits wieder auf die Absorption des Schwefelwasserstoffs günstig auswirkt. Bei Anwendung des Cyanwasserstoffverfahrens ist es möglich, die Masse ohne besondere Schwierigkeiten bis auf einen Schwefelgehalt von 50% anzureichern. Man erhält auf diesem Wege hochprozentige Reinigungsmassen, welche sich ohne weiteres als Ausgangsmaterial zur Schwefelgewinnung sowie zur Herstellung von Schwefelsäure eignen.

Durch die Einführung der nassen Cyanwasserstoffreinigung auf dem Gaswerk Stuttgart hat sich beispielsweise der durchschnittliche Schwefelgehalt in der ausgebrauchten Masse von 40 auf 50%, also gegenüber vorher um 10% erhöht. Gleichzeitig ist der Bedarf an Reinigungsmasse je 100 kg zu absorbierendem Schwefels um 37% zurückgegangen. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von Mezger³⁾ über den wirtschaftlichen Vergleich zwischen trockener Schwefelreinigung allein und unter Vorschaltung einer nassen Cyanreinigung hingewiesen. Auf Grund einer hierin aufgestellten Wirtschaftlichkeitsrechnung ergab sich für die trockene Reinigung mit vorausgehender Cyanwasserstoffwäsche eine geldliche Belastung von 0,1664 Pf. je 1 m³ Gas. Diesem Wert stand für die Schwefelreinigung ohne vorhergehende Cyanwasserstoffwäsche eine Belastung von 0,238 Pf. je 1 m³ Gas

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung 46 (1903), S. 44; 47 (1904), S. 245.

²⁾ Glückauf 62 (1926), S. 747.

³⁾ Gas- und Wasserfach 70 (1927), S. 165.

gegenüber, was eine Ersparnis zugunsten der getrennt durchgeführten Gasreinigung von 0,0716 Pf. je 1 m³ Gas bedeutet. Die unter den gegebenen Betriebsverhältnissen errechneten Zahlen lassen sich naturgemäß nicht ohne weiteres verallgemeinern, geben aber immerhin wertvolle Hinweise für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer Schwefelreinigung in Verbindung mit einem nassen Cyanwasserstoffreinigungsverfahren. Die im angeführten Beispiel erzielte Ersparnis von 0,0716 Pf. je 1 m³ Gas mag an sich gering erscheinen. Demgegenüber dürfen aber nicht die Vorteile außer acht gelassen werden, welche darin bestehen, daß sämtliche auf die Cyanwasserstoffwaschanlage folgenden Einrichtungen in- und außerhalb des Werkes weitgehend vor Korrosion geschützt werden, was seinerseits zu einer wesentlichen Herabsetzung der Instandhaltungs- und Erzeugungskosten beiträgt. Gerade diese Vorteile, die rechnerisch überhaupt nicht oder nur schwer erfaßbar sind, wird man vielfach weit höher zu bewerten haben als den direkten Erlös aus dem Verkauf der gewonnenen Cyanprodukte. Nur unter besonders günstigen Verhältnissen wird es möglich sein, die Cyanprodukte mit wirtschaftlichem Nutzen abzusetzen. Im allgemeinen ist jedoch die Gewinnung des Cyanwasserstoffs als Nebenprodukt der Gaserzeugung ohne merklichen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Betriebes. Vielfach reicht der erzielte Gewinn gerade dazu aus, um die gesamten Unkosten der Cyanwasserstoffentfernung zu decken. Für die Ferngaskokereien liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse insofern noch ungünstiger, als das Koksofengas gegenüber dem Steinkohlengas der Gaswerke an sich schon einen bedeutend geringeren Cyanwasserstoffgehalt aufzuweisen hat.

Die nassen Verfahren zur Bindung des Cyanwasserstoffs haben in Deutschland nur auf einigen mittleren und größeren Werken Eingang in die Praxis gefunden; demgegenüber kommt der Abscheidung des Cyanwasserstoffs auf trockenem Wege auch heute noch eine weit größere Bedeutung zu.

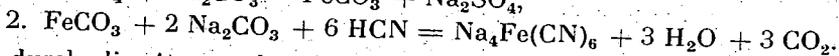
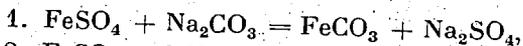
2. Absorption des Cyanwasserstoffs mit Eisensalzlösungen.

a) Verschiedene Cyanwasserstoffwaschverfahren.

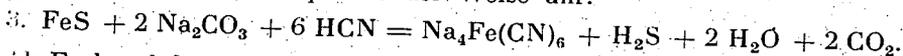
Die ersten Versuche zur Entfernung des Cyanwasserstoffs auf nassem Wege mit Hilfe von alkalischen Eisensalzlösungen wurden zunächst ausschließlich von Gaswerken unternommen; erst verhältnismäßig spät hat man namentlich im Hinblick auf die Ferngasversorgung auch im Kokereibetrieb auf einzelnen Anlagen diesen Weg beschritten. Die Waschverfahren, deren es eine ganze Anzahl gibt, sind im Prinzip sehr einfach. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Art der zur Auswaschung verwendeten Base und durch das dabei erhaltene Enderzeugnis. Es hat jedoch verhältnismäßig lange gedauert, bis alle betrieblichen Schwierigkeiten überwunden waren und die Verfahren Eingang in die

Praxis gefunden haben. Die ersten Vorschläge in dieser Richtung gehen auf Bower zurück, welcher durch Zusatz von Eisenvitriol zum Waschwasser gleichzeitig mit dem Ammoniak den Cyanwasserstoff aus dem Kohlengas zu entfernen suchte.

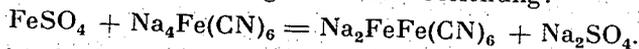
Im Jahre 1875 versuchte Vernon Harcourt in Anlehnung an das trockene Reinigungsverfahren den Cyanwasserstoff durch Suspensionen von Eisenoxydhydrat in wässrigem Ammoniak herauszuwaschen; infolge der zu träge verlaufenden Reaktionen konnte dieses Verfahren jedoch keine praktische Anwendung finden. Es ist das Verdienst von Knublauch, erstmalig den richtigen und damit für die Praxis gangbaren Weg gewiesen zu haben, welcher gewissermaßen als Grundlage für die moderne Cyanwasserstoffwäsche zu betrachten ist¹⁾. Nach seinem Vorschlag sollten zur Absorption des Cyanwasserstoffs wässrige Flüssigkeiten verwendet werden, in denen einerseits Oxyde oder Karbonate des Eisens, Mangans und Zinks, andererseits Alkalien wie Ammoniak, Erdalkalien oder Magnesia suspendiert bzw. gelöst waren. Praktisch wurde von Knublauch die Waschung des ammoniakfreien Gases mit Lösungen von Eisensulfat und Soda durchgeführt. Hierbei war man zunächst bestrebt, den Cyanwasserstoff in Form löslicher Komplexverbindungen zu gewinnen, da letztere am vorteilhaftesten verwertet und weiterverarbeitet werden konnten. Die bei diesem Cyanwasserstoffreinigungsverfahren sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch nachstehende Reaktionsgleichungen darstellen:



Das durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff gebildete Eisensulfid setzt sich in entsprechender Weise um:



Als Endprodukt erhält man eine Lösung von Ferrocyanatrium. Ist das Eisensalz gegenüber dem Alkali im Überschuß vorhanden, d. h. wird nicht mit molekularen Mengen gearbeitet, so entsteht nebenbei auch eine unlösliche Cyanverbindung nach der Gleichung:



Das Knublauchsche Verfahren hat sich in seiner ursprünglichen Form auf die Dauer nicht durchzusetzen vermocht. Von Jorissen und Rutten²⁾ wurde in dem Gaswerk im Haag (1900), von Stavorinus³⁾ in Amsterdam ein Verfahren eingeführt, welches eine Abänderung der Knublauchschen Gewinnungsmethode darstellt. Bei beiden Verfahren wird

¹⁾ DRP. 41 930 (1886).

²⁾ Journal für Gasbeleuchtung 46 (1903), S. 716.

³⁾ Journal für Gasbeleuchtung 49 (1906), S. 522.

das Gas vor der Ammoniakwäsche mit einer Lösung von Kaliumkarbonat gewaschen, welche basisches Eisenkarbonat ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeCO}_3$) in Suspension enthält. Die als Endprodukt erhaltene Waschlauge besteht in der Hauptsache aus einem Gemenge von löslichem Kaliumferrocyanid, Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfid. Daneben sind als unlösliche Bestandteile in der Waschflüssigkeit stets noch geringe Mengen von Ferrosulfid, Ammonium- und Kaliumferroferrocyanid sowie von Berliner Blau enthalten. Die ausgebrauchte Waschlauge wird auf reines Ferrocyankalium verarbeitet, indem man die schlammhaltige Flüssigkeit zunächst filtriert und die klar ablaufende Lösung nach vorherigem Abdestillieren des vorhandenen Ammoniaks zur Kristallisation bringt. Die cyanhaltigen Kuchen, welche beim Abpressen zurückbleiben, werden schließlich mit konzentrierter Kalilauge aufgeschlossen und ebenfalls auf Gelbkali weiterverarbeitet, während dabei Ammoniakwasser als Nebenprodukt anfällt. Das Verfahren hat nur kurze Zeit mit Erfolg Verwendung gefunden, ist aber heute nicht mehr lohnend. Es hat den Nachteil, daß es für Gase mit einem gewissen Sauerstoffgehalt nicht angewendet werden kann, da dessen Gegenwart größtenteils zur Bildung von Kaliumrhodanid führt.

In ähnlicher Weise arbeitet Foulis¹⁾, dessen Verfahren namentlich in England eingeführt wurde. Zum Unterschied gegenüber dem vorerwähnten Verfahren wird die Auswaschung des Cyanwasserstoffs wie bei Knublauch hinter der Ammoniakwäsche vorgenommen. Die Waschung des Gases erfolgt in Standardwaschern besonderer Bauart (System Holmes)²⁾. Auf die Konstruktion und Wirkungsweise der für schlammige Waschlauen verwendeten Cyanwasserstoffwascher wird im folgenden noch näher eingegangen. Bei der Methode nach Foulis wird das Rohgas mit einer Lösung von Eisenchlorür bei Gegenwart von Soda oder Pottasche gewaschen. In der anfallenden Endlauge sind vom gesamten Cyanwasserstoffgehalt etwa 20% in unlöslicher, 80% in löslicher Form vorhanden. Um die Bildung von unlöslichem Berliner Blau nach Möglichkeit zu vermeiden, ist es wichtig, den oxydierenden Einfluß des Luft-sauerstoffs auszuschalten. Aus diesem Grunde werden die Absorptionsmittel, d. h. die Eisensalz- sowie die Alkalilösung getrennt dem Wascher zugeführt, so daß die Mischung beider Flüssigkeiten erst im Wascher selbst stattfindet.

Von sämtlichen in der Gasindustrie eingeführten nassen Reinigungsverfahren, welche mit Eisensalzlösungen arbeiten, hat das von Bueb³⁾ die verbreitetste Anwendung gefunden. Das in seiner praktischen Durchführung verhältnismäßig einfache Verfahren bedeutete

¹⁾ E.P. 9474 (1892).

²⁾ E.P. 15168 (1895).

³⁾ DRP. 112459 (1898). Journal für Gasbeleuchtung **42** (1899), S. 469 und S. 877; **43** (1900), S. 747; **46** (1903), S. 143; **47** (1904), S. 45.

damals einen wesentlichen Fortschritt in der Cyangewinnung auf nassem Wege. Während nach den früher gebräuchlichen Waschmethoden mitunter nur etwa 60% des vorhandenen Cyanwasserstoffs herausgenommen wurden, läßt sich nach dem Buebschen Verfahren eine Cyanausbeute von nahezu 100% erreichen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß der erhaltene Cyanschamm bei nicht zu hohen Frachtkosten unmittelbar zum Verkauf gebracht werden kann, sofern seine Aufarbeitung nicht bereits an Ort und Stelle vorgenommen wird.

Die Abscheidung des Cyanwasserstoffs nach Bueb beruht auf der Waschung des ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigen Rohgases mit einer kaltgesättigten Lösung von Ferrosulfat ($280 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ im l). Die Konzentration der Waschflüssigkeit wird so gewählt, daß die Menge an Eisensalz im Verhältnis zum vorhandenen Ammoniak

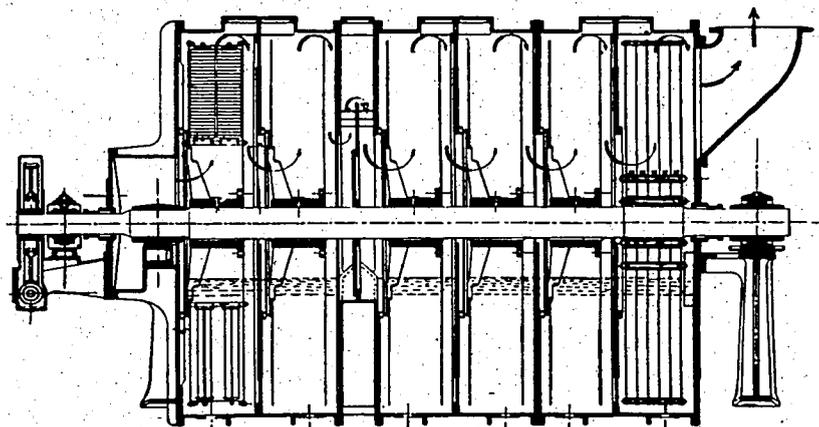


Abb. 24. Cyanwasserstoffwascher nach Bueb.

sehr groß ist und letzteres nur zum Teil von der Lösung aufgenommen wird. Beim Waschvorgang wird die Gesamtmenge des Cyanwasserstoffs in der Hauptsache in Form einer unlöslichen Ammoniumferrocyanverbindung abgeschieden. Die Cyangewinnung nach Bueb hat den wesentlichen Vorzug, daß man keinen Zusatz an Alkali benötigt und daß sich das Einhalten molekularer Verhältnisse erübrigt. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß der fertige Cyanschamm einen mehr oder weniger hohen Prozentsatz an Ammoniak enthält, welches erst auf dem Umweg über das Ammoniakwasser wieder als solches verwertet werden kann.

Für die Durchführung der Waschung mit schlammhaltigen Flüssigkeiten hat Bueb einen besonderen Wascher konstruiert, der im Prinzip dem von Holmes angegebenen Wascher entspricht und ebenfalls nach Art der Ammoniak-Standardwascher gebaut ist (siehe Abb. 24).

Der Wascher besteht aus einem gußeisernen Gehäuse, welches in eine Anzahl Kammern unterteilt ist. An der Welle, welche durch die Mitte des Waschers hindurchgeht und durch ein Schneckenrad in langsame Drehung versetzt wird, sind in jeder Kammer Kreisscheibenpaare aus starkem Blech angebracht. Durch diese Anordnung wird das Gas gezwungen, im Sinne der angegebenen Pfeilrichtung abwechselnd auf und abzustei- gen und so von einer Kammer in die nächstfolgende überzutreten. Zwischen den Blechscheibenpaaren befinden sich Pakete aus Holzstäben, die infolge der Drehbewegung dauernd mit der im unteren Teil des Waschers befindlichen Waschflüssigkeit benetzt werden und auf diese Weise dem durchströmenden Gas eine möglichst große Waschfläche bieten. Bezüglich der Wirkungsweise des Buebschen Cyanwasserstoffwaschers muß auf Seite 99 verwiesen werden.

Die beim Waschvorgang sich abspielenden Umsetzungen lassen sich im wesentlichen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

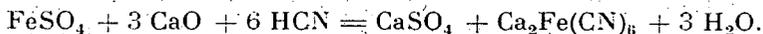
1. $\text{FeSO}_4 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 2 \text{H}_2\text{O}$,
3. $2 \text{FeS} + 6 \text{NH}_3 + 6 \text{HCN} = (\text{NH}_4)_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{S}$,
4. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 6 \text{HCN} + 4 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$,
5. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{FeSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Wie aus obigen Reaktionsgleichungen hervorgeht, liegt im fertigen Cyanschlamme der Cyanwasserstoff seiner Hauptmenge nach als unlösliches Ammoniumferroferrocyanid vor. Daneben sind, abgesehen von Ammoniumsulfat und geringen Mengen an Schwefeleisen, Ammoniumsulfid, -thiosulfat sowie -rhodanid stets noch einige Prozente an löslichem Ferrocyanammonium vorhanden. Der aus der letzten Kammer des Waschers abgezogene Cyanschlamme wird gewöhnlich in Gruben oder schmiedeeisernen Behältern aufgesammelt. Er stellt eine mehr oder weniger konsistente, schlammhaltige Masse von blauschwarzer Farbe dar und enthält durchschnittlich etwa 12 bis 13% Blau und 6 bis 7% Ammoniak. Der Ammoniakanteil, welcher nach Bueb im Cyanschlamme in gebundener Form verbleibt, ist verhältnismäßig groß und beträgt 20 bis 30% vom Gesamtammoniakgehalt des Gases. Von dem insgesamt durch den Wascher hindurchgehenden Schwefelwasserstoff werden etwa 10% im Cyanschlamme zurückgehalten.

Im allgemeinen wird der nasse Cyanschlamme von den Gaswerken an chemische Fabriken zur Weiterverarbeitung verkauft, was an sich die einfachste Art seiner Verwertung darstellt. Wo sich ein direkter Versand wegen zu großer Entfernung nicht lohnt, wird er zuweilen unter Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks zu einem hochprozentigen Schlamm verarbeitet. Dies geschieht in der Weise, daß man den Schlamm zunächst mit Eisensulfat zwecks Umwandlung vorhandener löslicher Cyanverbindungen in die unlösliche Form

mischt. Die Mischung wird hierauf unter ständigem Rühren mit Dampf aufgeköcht, das flüchtige Ammoniak abgetrieben, und die übergehenden Dämpfe werden in einem Kühler niedergeschlagen. Das anfallende Kondensat enthält etwa 5% Ammoniak und wird dem rohen Gaswasser zugeführt. Nach dem Auskochen wird der Kocherinhalt mittels Druckluft durch eine Filterpresse gedrückt und hernach mit Wasser ausgewaschen. Die ablaufende, sulfathaltige Lauge kann direkt auf festes Salz eingedickt oder dem Gaswasser zurückgegeben werden. Ist eine Sulfatanlage vorhanden, so kann man die Lauge, nachdem man sie nahe bis zum Kristallisationspunkt eingedampft hat, auch unmittelbar dem Schwefelsäuresättiger zuführen. Die anfallende Ammoniumsulfatlösung enthält etwa die Hälfte des ursprünglich im Rohschlamm vorhandenen Ammoniaks, während ein Viertel davon als flüchtiges Ammoniak ausgetrieben wird und der Rest in chemischer Bindung in den Preßkuchen verbleibt. In getrocknetem Zustand weisen letztere einen Gehalt von etwa 70% Blau (als Ferrocyanammonium-Doppelsalz) und 10 bis 12% Ammoniak auf. Sie stellen in dieser Form ein verhältnismäßig hochwertiges und verkaufsfähiges Cyanprodukt dar.

Neben dem Buebschen Verfahren haben noch zahlreiche andere, im wesentlichen hierauf aufgebaute Gewinnungsmethoden mit mehr oder weniger großem Erfolg Eingang in die Praxis gefunden. So wurde u. a. von Feld¹⁾ vorgeschlagen, die Absorption des Cyanwasserstoffs im ammoniakhaltigen Rohgas mit einer Aufschlammung von Kalkmilch und einer Eisenoxydulsalzlösung vorzunehmen. Dabei wird die Kalkmilch der Ferrosulfatlösung im Wascher selbst zugesetzt, um eine Oxydation der Ferroverbindung und damit die Bildung unlöslicher Cyanverbindungen auszuschalten. Die Absorption des Cyanwasserstoffs verläuft hierbei im Sinne der Gleichung:



Die Endlauge enthält in der Hauptsache lösliches Kalziumferrocyanid neben unlöslichem Gips.

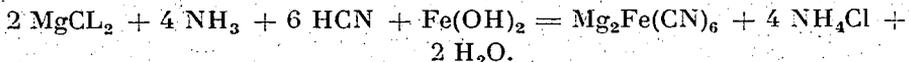
Das sog. Hamburger Verfahren²⁾, welches von Leybold und Schmidt ausgearbeitet wurde, stellt eine Abänderung der Feldschen Arbeitsweise dar. Der Cyanwasserstoff wird hierbei hinter der Ammoniakwäsche herausgenommen, um Verluste an Ammoniak zu vermeiden und größeren Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Cyanschlamms aus dem Wege zu gehen. Die Waschflüssigkeit besteht aus einer innigen Mischung von Kalkmilch, Eisensulfat und der alkalischen Waschflüssigkeit, welche beim Abpressen und Nachwaschen des Schlammes in der Filterpresse

¹⁾ DRP. 141624 (1904); 144210 (1904).

²⁾ Journal für Gasbeleuchtung 47 (1904), S. 132; 54 (1911), S. 305. Zeitschrift für angewandte Chemie 24 (1911), S. 513.

anfällt. Die Auswaschung erfolgt in einem Standardwascher nach dem Gegenstromprinzip. Um eine gute Absorption zu erreichen, muß die Waschflüssigkeit in den einzelnen Kammern deutlich ätzalkalisch sein. Die beim Abpressen der schlammhaltigen Flüssigkeit zurückbleibenden Preßkuchen sind wertlos und enthalten — abgesehen von geringen Mengen an Blau — in der Hauptsache Kalziumkarbonat, Kalziumsulfat, Kalziumsulfid und etwas Schwefeleisen. Als Endprodukt erhält man eine Lauge, welche im wesentlichen lösliches Ferrocyankalzium enthält und frei von Ammoniak ist. Die Lauge ist als solche direkt verkäuflich oder kann bequem auf Blutlaugensalz verarbeitet werden. Ist der Blaugehalt der Endlauge zu gering, so wird letztere zweckmäßigerweise durch Eindampfen bis auf 15 bis 16% $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ konzentriert. Auf den Hamburger Gaswerken wurden bei einem Verbrauch von 2 kg Ätzkalk und 2,1 kg Eisenvitriol je t Kohle 1,34 bis 1,40 kg Blau gewonnen. Im Anschluß an die nasse Cyanwasserstoffreinigung wurde neuerdings von seiten der Hamburger Werke die Fabrikation von Ferrocyankalium aufgenommen¹⁾. Letzteres wird durch anodische Oxydation in das entsprechende Ferrisalz umgewandelt und findet als alkalische Waschflüssigkeit zur Schwefelwasserstoffreinigung Verwendung.

Ein weiterer Vorschlag von W. Feld²⁾ ging dahin, das Gas mit einer Lösung zu waschen, die neben Eisenverbindungen Salze enthält, deren Basen als Oxyde, Hydrate, Sulfide oder Karbonate Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermögen. Dabei sollen auf ein Atom Eisen mindestens 4 Mol eines Salzes mit einwertiger oder 2 Mol eines solchen mit zweiwertiger Basis entfallen. Verwendet man beispielsweise Magnesiumchlorid, so verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Ein neueres Verfahren zur Entfernung des Cyanwasserstoffs mit Hilfe von Eisensalzen stammt von Espenhahn³⁾. Als Waschmittel dient eine konzentrierte Sodalösung, in welcher eine unlösliche Eisenverbindung suspendiert ist. Unter der Einwirkung des cyanwasserstoffhaltigen Gases bildet sich beim Waschvorgang lösliches Natriumferrocyanid, welches man durch Zusatz der erforderlichen Menge an Schwefelsäure unter Gewinnung von Cyanwasserstoff zersetzt. Das hierbei gebildete, unlösliche Natriumferroferrocyanid wird schließlich in einem weiteren Arbeitsgang durch Behandlung mit cyanwasserstofffreiem Gas, welches aber noch Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff enthält, zu löslichem Natriumferrocyanid umgesetzt.

¹⁾ Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 758.

²⁾ DRP. 151 820.

³⁾ DRP. 381 064 (1920). Glückauf 58 (1922), S. 1358.

b) Cyanwasserstoffgewinnung auf der Gaskokerei Stuttgart.

α) Waschverfahren nach Bueb.

Als Beispiel für die Arbeitsweise des Buebschen Verfahrens sei im folgenden die Cyanwasserstoffwaschanlage der Gaskokerei Stuttgart eingehend beschrieben:

Der nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Cyanwasserstoffwascher ist als rotierender Standardwascher ausgeführt und besteht aus insgesamt 7 Kammern. In der ersten Kammer, aus welcher das bereits gewaschene Steinkohlengas austritt, befinden sich auf einer waagrecht durchgehenden Welle drehbar angeordnete Blechscheibenpackungen, zwischen denen als Rührwerk dienende Ketten aufgehängt sind. In den übrigen sechs Kammern bewegen sich beiderseits an Blechscheiben befestigte Piassavabürsten. Der Antrieb des Waschers erfolgt durch eine direkt gekuppelte Dampfmaschine. Infolge der Drehbewegung tauchen die Waschelemente in die im unteren Teil des Waschers befindliche Waschflüssigkeit ein und werden dabei intensiv benetzt. Im oberen Teil des Waschers wird die Flüssigkeit in feinsten Verteilung mit dem durchströmenden Gas in Berührung gebracht. Das Gas tritt in jeder Kammer in der Mitte ein. Infolge der durch die Blechscheiben gebildeten Trennwände ist es gezwungen, in den einzelnen Kammern sowohl in Richtung von innen nach außen, wie auch in umgekehrtem Sinne die Waschelemente zu durchstreichen. Für die in gewissen Zeitabständen stets erforderlichen Reinigungsarbeiten sind die Kammern mit besonderen, durch Deckel dicht verschraubten Öffnungen versehen. Die erste Kammer des Waschers, in welcher das bereits weitgehend von Cyanwasserstoff befreite Gas mit dem reinen Waschmittel zusammentrifft, wird mit einer Ferrosulfatlösung bestimmter Konzentration beschickt. Nach Bueb verwendet man zum Auswaschen eine 25proz. Ferrosulfatlösung vom Dichteverhältnis 1,143 (15° C). Es ist auch möglich, mit schwächeren Lösungen zu arbeiten, wobei man als Endprodukt einen Cyanschlamm von geringerer Konsistenz erhält. Auf Grund praktischer Erfahrungen empfiehlt es sich nicht, mit der Konzentration der Waschlösung über 20% hinauszugehen. Auf dem Gaswerk Stuttgart wird das gekühlte und teerfreie Rohgas mit einer Eisensalzlösung vom Dichteverhältnis 1,082 bis 1,100 entsprechend einem Gehalt von 15 bis 18% Ferrosulfat gewaschen. Die Beziehung zwischen Dichteverhältnis und Prozentgehalt einer Ferrosulfatlösung ergibt sich aus umstehender Zahlentafel 2.

Die Bereitung der Eisensalzlösung von der erforderlichen Konzentration erfolgt in einem besonderen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Behälter in der Weise, daß man in genau gewogenen bzw. abgemessenen Mengen einen mit festem Salz gefüllten Drahtkorb in Wasser einhängt. Zur Unterstützung des Lösungsvorganges wird der Inhalt schwach er-

Zahlentafel 2.

Dichte- verhältnis bei 15°	% FeSO ₄ + 7H ₂ O	Dichte- verhältnis bei 15°	% FeSO ₄ + 7H ₂ O	Dichte- verhältnis bei 15°	% FeSO ₄ + 7H ₂ O	Dichte- verhältnis bei 15°	% FeSO ₄ + 7H ₂ O
1,005	1	1,048	9	1,094	17	1,174	30
1,011	2	1,054	10	1,100	18	1,187	32
1,016	3	1,059	11	1,106	19	1,200	34
1,021	4	1,065	12	1,112	20	1,213	36
1,027	5	1,071	13	1,125	22	1,226	38
1,032	6	1,077	14	1,137	24	1,239	40
1,037	7	1,082	15	1,149	26		
1,043	8	1,088	16	1,161	28		

wärmt und vermittels Preßluft zeitweise durchgerührt. In der ersten Kammer wird die frisch bereitete Waschlösung durch das Ammoniak und den Schwefelwasserstoff des Rohgases zunächst quantitativ in Ammoniumsulfat und Schwefeleisen übergeführt. Dieser Vorgang ist

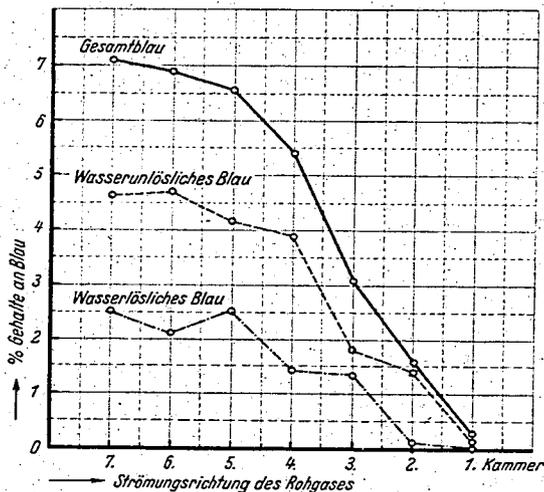


Abb. 25. Blaugehalt der Waschflüssigkeit in den einzelnen Kammern des Cyanwasserstoffwaschers.

je nach dem Gasdurchgang in etwa 4 bis 5 h beendet. Es ist notwendig, daß der Umsatz von Eisensulfat zu Eisensulfid (FeS) vollständig ist, damit in den folgenden Kammern keine nachträgliche Ausfällung von Schwefeleisen mehr stattfindet, da dies leicht zu Verstopfungen innerhalb der Waschelemente führen würde. Mit Hilfe der in der ersten Kammer befindlichen Rührketten wird die schlammige, infolge der Ausscheidung von Schwefeleisen verdickte Waschflüssigkeit besonders intensiv durchgerührt und damit ein Absetzen des Niederschlags vermieden. Hat der Schlamm in der letzten, dem Gaseingang am nächsten liegenden Washkammer den gewünschten Blaugehalt erreicht, so läßt man den fertigen Cyanschamm in eine Vorratsgrube ab. Hierauf wird der Inhalt der übrigen Kammern mittels einer seitlich an dem Wascher angebrachten Pumpe je um eine Kammer weitergepumpt, z. B. von Kammer 6 in 7, von Kammer 5 in 6 usw., während man die erste wieder mit frischer Eisensalzlösung beschickt. Das Umpumpen erfolgt in gewissen

Je nach dem Gasdurchgang in etwa 4 bis 5 h beendet. Es ist notwendig, daß der Umsatz von Eisensulfat zu Eisensulfid (FeS) vollständig ist, damit in den folgenden Kammern keine nachträgliche Ausfällung von Schwefeleisen mehr stattfindet, da dies leicht zu Verstopfungen innerhalb der Waschelemente führen würde. Mit Hilfe der in der ersten Kammer befindlichen Rührketten wird die schlammige, infolge der Ausscheidung von Schwefeleisen verdickte Waschflüssigkeit besonders intensiv durchgerührt und damit ein Absetzen des Niederschlags vermieden. Hat der Schlamm in der letzten, dem Gaseingang am nächsten liegenden Washkammer den gewünschten Blaugehalt erreicht, so läßt man den fertigen Cyanschamm in eine Vorratsgrube ab. Hierauf wird der Inhalt der übrigen Kammern mittels einer seitlich an dem Wascher angebrachten Pumpe je um eine Kammer weitergepumpt, z. B. von Kammer 6 in 7, von Kammer 5 in 6 usw., während man die erste wieder mit frischer Eisensalzlösung beschickt. Das Umpumpen erfolgt in gewissen

Zeitabständen von etwa 6 bis 8 h und richtet sich ausschließlich nach dem Gasdurchgang und dem Cyanwasserstoffgehalt des Gases am Ein- und Ausgang des Washers.

Bei dem Waschvorgang treten der Cyanwasserstoff und das Ammoniak mit dem in der ersten Kammer ausgeschiedenen Schwefeleisen in Reaktion unter Bildung von Cyandoppelsalzverbindungen, an denen sich das Waschmittel schrittweise von Kammer zu Kammer anreichert, während der Schwefelwasserstoff aus dem Schwefeleisen wieder frei wird und mit dem Rohgas weitergeht.

Von dem gesamten, am Waschprozeß beteiligten Ammoniak dient ein Teil zur Fällung des Eisens, ein anderer findet sich im Cyanschläm in komplexer Bindung in den Cyanverbindungen sowie in löslicher Form als flüchtiges Ammoniak.

Bezüglich der beim Buebschen Verfahren stattfindenden Umsetzungen muß auf die bereits auf Seite 96 wiedergegebenen Gleichungen hingewiesen werden.

Die in Zahlentafel 3 zusammengefaßten Analysenwerte¹⁾ lassen den Verlauf der chemischen Umsetzungen innerhalb der einzelnen Kammern deutlich erkennen (vgl. hierzu Abb. 25).

Zahlentafel 3.

Kammer	7	6	5	4	3	2	1
	Gewichtsprozent						
Gesamtblau	7,10	6,90	6,64	5,44	3,10	1,60	0,22
vasserlösl. Blau	4,60	4,72	4,14	3,97	1,80	1,46	0,21
vasserunlösl. Blau	2,50	2,18	2,50	1,47	1,30	0,14	0,01
Gesamtammoniak	7,99	7,05	7,09	6,09	4,99	3,75	1,12
fixes Ammoniak	4,79	3,78	3,41	2,89	2,39	2,10	0,98
freies Ammoniak	3,20	3,27	3,68	3,20	2,60	1,65	0,14

Wie die Analysen zeigen, erfolgt die Absorption des Cyanwasserstoffs hauptsächlich von der zweiten bis zur fünften Kammer. Der Anteil an wasserlöslichem Blau im Cyanschläm aus der letzten Kammer beträgt rund ein Drittel des insgesamt vorhandenen Blaugehalts.

Dichteverhältnis (15° C) der Waschflüssigkeit der einzelnen Kammern kurz vor dem Umpumpen.

Frische Lösung:	1,082
Kammer I:	1,087
» II:	1,136
» III:	1,164
» IV:	1,171

¹⁾ Nach Untersuchungen des Gaswerks Stuttgart; die Entnahme der untersuchten Schlammproben erfolgte kurze Zeit nach dem Umpumpen der einzelnen Kammerinhalte.

Kammer	V:	1,182
»	VI:	1,164
»	VII:	1,162

Den Verlauf des Cyanwasserstoffgehalts im Gas nach der Kühlung und Teerscheidung zeigen nachstehende, auf Grund zahlreicher Betriebsanalysen erhaltenen Durchschnittswerte:

Cyanwascher Eingang	132 g	HCN/100 m ³
Cyanwascher Ausgang	9,7 g	» /100 »
Ammoniakwascher Ausgang	8,0 g	» /100 »
Benzolwascher Ausgang	6,5 g	» /100 »
Reinigung Ausgang (Mischgas)	1,3 g	» /100 »

β) Herstellung von Gelbkali (Kaliumferrocyanid) aus Cyanschlamme.

Die Weiterverarbeitung des Cyanschlamms an Ort und Stelle auf technisch wichtige Cyansalze beschränkt sich in Deutschland auf einige größere Werke. So wird beispielsweise auf dem Gaswerk Stuttgart der anfallende Cyanschlamme unter Zukauf von Fremdschlamm auf reines Ferrocyankalium verarbeitet¹⁾. Aus der schematischen Darstellung (s. Abb. 26) ist der Fabrikationsgang sowie die Anordnung der einzelnen Einrichtungen der Gelbkalianlage zu ersehen.

Arbeitsvorgänge: Der in der Vorratsgrube aufgesammelte Cyanschlamme wird zunächst in den sog. Vorkocher gepumpt. In diesem werden aus Gründen der Kalkersparnis die flüchtigen Ammoniakverbindungen mit direktem Dampf aus dem Rohschlamme abgetrieben und die übergehenden Dämpfe in einem nachgeschalteten Wasserkühler kondensiert. Das anfallende Kondensat enthält etwa 5% Ammoniak und wird einer Grube für Starkammoniakwasser zugeführt. Nach dieser Vorbehandlung bringt man den Schlamm in einen mit einem Rührwerk versehenen Mischer. In diesem erfolgt die Zumischung einer bestimmten Kalkmenge, welche auf Grund der Betriebsanalyse aus dem gefundenen Blaugehalt und dem Gehalt an gebundenem Ammoniak berechnet wurde. In dem angeschlossenen Kocher wird der mit hydratisiertem Kalk versetzte Schlamm insgesamt 4 h in der Siedehitze mit direktem Dampf behandelt. Hierbei bildet sich neben unlöslichen Eisen- und Kalkverbindungen das wasserlösliche Kalziumferrocyanid, während gleichzeitig das gebundene Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Die abziehenden ammoniakhaltigen Wasserdämpfe werden durch Kühlung niedergeschlagen und die Kondensate ebenfalls der Ammoniakwassergrube zugeführt. Auf diese Weise werden 20 bis 30% des gesamten Ammoniakgehalts des Gases in konzentrierter Form (5- bis 6proz.) gewonnen, wodurch bei der Verarbeitung des Rohgaswassers erheblich an Dampf gespart werden kann.

¹⁾ Nach Kunheim und Zimmermann DRP. 26884.

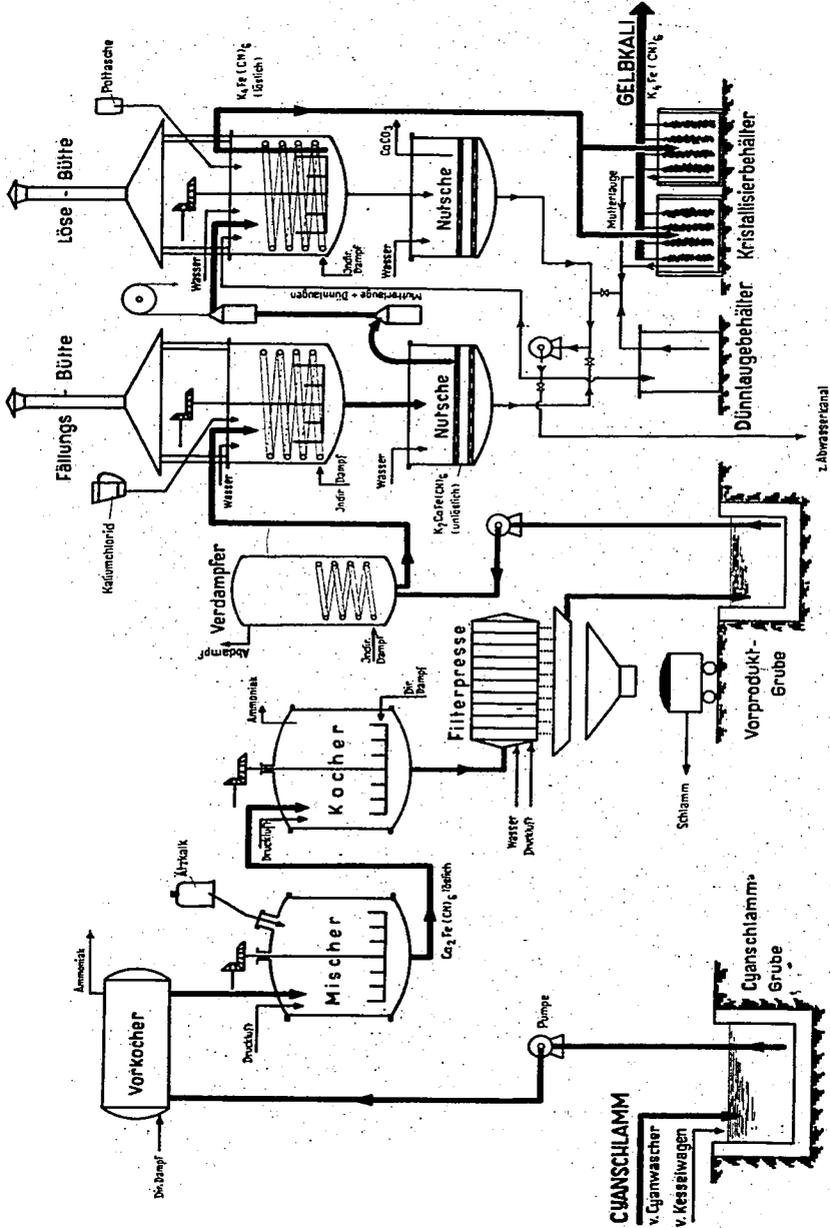


Abb. 26. Anlage zur Herstellung von Gelbkali aus Cyanschilamm.

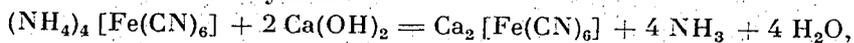
Sobald der Umsatz im Kocher beendet ist, wird die schlammhaltige Flüssigkeit mittels Preßluft in die Filterpresse gefüllt. Das Abpressen geschieht unter einem sich allmählich bis auf 1,5 atü steigernden Druck, wobei die unlöslichen Eisen- und Kalkverbindungen als wertlose Preßkuchen zurückbleiben. Die von der Filterpresse ablaufende Kalziumferrocyanidlösung wird hierauf zusammen mit dem zum Auslaugen der Preßkuchen benutzten Waschwasser in einem Vakuumverdampfer auf eine bestimmte Konzentration eingedampft. Hat die Lösung das gewünschte Dichteverhältnis erreicht, so läßt man sie unter Benutzung von Druckluft als Fördermittel in die Fällungsbütte ab. Letztere ist mit einem Rührwerk ausgestattet und wird mit indirektem Dampf beheizt. In die Bütte wird zunächst die auf Grund des Cyangehalts der Lösung berechnete Menge Chlorkalium eingetragen. Hierbei bildet sich in der Siedehitze das unlösliche Kaliumkalziumferrocyanid-Doppelsalz. Dieses wird auf einer Nutsche abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe nachgewaschen. Das Filtrat stellt eine in der Hauptsache Chlorkalzium enthaltende Lauge dar, welche man als wertloses Abfallprodukt direkt dem Abwasserkanal zuführt.

Das erhaltene Doppelsalz wird sodann zusammen mit der von der Gelbkalkkristallisation zurückbleibenden Mutterlauge in die Lösebütte gebracht und hier die zur vollständigen Umsetzung zu Kaliumferrocyanid berechnete Menge Pottasche hinzugefügt. Der Umsatz zu Gelbkali erfolgt ebenfalls in der Siedehitze unter gleichzeitigem Rühren der Behälterflüssigkeit. Das bei diesem Verfahren gebildete Kalziumkarbonat läßt man absitzen und hebert die klare, überstehende Lösung, welche an Kaliumferrocyanid gesättigt ist, heiß in die Kristallisationsbottiche ab. Ist durch den wiederholten Umsatz mit Pottasche in der Lösebütte genügend unlösliches Kalziumkarbonat vorhanden, so wird der Niederschlag aufgerührt, auf eine Nutsche abgelassen und unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe mit heißem Wasser ausgewaschen. Die vom Kalziumkarbonatniederschlag ablaufende Flüssigkeit konzentriert man durch Eindampfen und gibt diese wieder in die Lösungsbütte zurück.

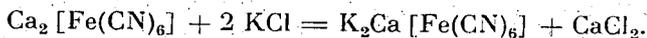
Um bei der Kristallisation ein möglichst reines Produkt ohne Einschluß von Mutterlauge zu erhalten, sind die Kristallisierbottiche außen isoliert, damit das Auskristallisieren des Salzes möglichst langsam erfolgt. Die gesättigte Lauge wird mit etwa 90° eingefüllt und verbleibt ungefähr 8 Tage in den Bottichen. Dabei scheidet sich das Gelbkali an eingehängten Bindfäden in Kristalltrauben sowie an den Wandungen der Behälter aus. Das erhaltene Gelbkali fällt in goldgelb gefärbten, monoklinen Kristallen an und kann nach erfolgter Trocknung an der Luft in Holzfässer verpackt unmittelbar zum Versand gebracht werden. Es wird gewöhnlich zur Darstellung von Berliner Blau und Kaliumcyanid verwendet. Ferner dient es zum Härten von Stahl und findet auch in der Farbtechnik, vornehmlich im Zeugdruck, Verwendung.

Die Verarbeitung des Cyanschlammes auf Gelbkali läßt sich durch nachstehende Gleichungen darstellen:

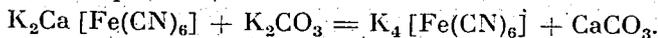
1. Aufschließen des Cyanschlammes mit hydratisiertem Kalk zu löslichem Kalziumferrocyanid:



2. Umsatz von Kalziumferrocyanid mit Kaliumchlorid zu unlöslichem Doppelsalz:



3. Umsatz von Kaliumkalziumferrocyanid mit Pottasche zu Kaliumferrocyanid (Endprodukt):



Auf dem Gaswerk Stuttgart beträgt unter den gegebenen Betriebsverhältnissen die Ausbeute an Gelbkali im Mittel 0,54 kg je t durchgesetzter Kohle.

Auf 1 t fertiges Gelbkali werden an Chemikalien durchschnittlich gebraucht:

2,00 t Ferrosulfat,
0,59 t hydratisierter Kalk,
0,42 t Chlorkalium,
0,44 t Pottasche.

Über ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Alkaliferrocyanid aus Kohlendestillationsgasen berichtete H. A. J. Pieters¹⁾. Hiernach erfolgt die Gewinnung nicht aus den Destillationsgasen selbst, sondern auf indirektem Wege aus dem bei der Kühlung und der Ammoniakwäsche anfallenden Gaswasser, welches teilweise erhebliche Mengen an Cyanwasserstoff enthält. Zu diesem Zwecke werden die aus dem Rohgaswasser abdestillierten Dämpfe vor dem Einleiten in den Ammoniak-sättiger mit einer Lösung von Natriumkarbonat oder Natriumhydroxyd gewaschen, welche ein Eisensalz oder metallisches Eisen in Form von Eisenabfällen enthält. Es entsteht dabei eine Lösung von Natriumferrocyanid. Ist diese genügend gesättigt, so dekantiert man die heiße Flüssigkeit von den ungelösten Verunreinigungen und scheidet aus der klaren Lösung das Natriumferrocyanid ab. Dies kann dadurch geschehen, daß man der Flüssigkeit Natriumkarbonat zufügt und sie außerdem unter Rühren abkühlen läßt. Der Zusatz von Natriumkarbonat hat den Zweck, die Löslichkeit von Natriumferrocyanid zurückzudrängen, so daß es aus der nahezu gesättigten Lösung als festes Salz ausfällt. Die erhaltenen Kristalle werden durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, worauf man letztere wieder dem Waschapparat zuführt. Es ist zu empfehlen, die Gase vor ihrem Eintritt in den Wascher zu erwärmen, und

¹⁾ Brennstoff-Chemie 18 (1937), S. 397.

zwar auf eine solche Temperatur, daß keine Kondensation von Wasserdampf auftritt. So ist es z. B. möglich, bei einer Waschtemperatur von 95°C sehr konzentrierte Lösungen mit einem Gehalt von 500 bis 600 g Natriumferrocyanid je l zu erzielen.

Beabsichtigt man die Herstellung von Kalium- oder Ammoniumferrocyanid, so wird als Ausgangspunkt das entsprechende Alkali genommen.

3. Weitere Methoden zur Abscheidung des Cyanwasserstoffs aus Steinkohlengas.

Zur Bindung des Cyanwasserstoffs in Form komplexer Metallverbindungen hat man außer Eisensalzen auch solche des Kupfers, Zinks und Nickels in Vorschlag gebracht. So gibt beispielsweise von der Forst¹⁾ ein Verfahren an, bei welchem der Cyanwasserstoff durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfersalzen entfernt wird. Aus der hierbei gebildeten Komplexverbindung $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{CuCN}$ oder $(\text{NH}_4)_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ läßt sich durch Destillation unter Zusatz von verdünnten Säuren der Cyanwasserstoff gewinnen. Praktisch hat das Verfahren keine Anwendung gefunden.

Versuche zur Absorption des Cyanwasserstoffs mit Kupfer- und Nickelsalzlösungen wurden auch von seiten der Gesellschaft für Kohlentechnik²⁾ unternommen. Die dabei erhaltenen Komplexsalze lassen sich leicht aus ihren Lösungen gewinnen, haben jedoch den Nachteil, daß sie keine marktfähigen Produkte darstellen. Ihre Verarbeitung auf Cyanwasserstoff unter Wiedergewinnung der ursprünglichen Metallsalze stößt auf Schwierigkeiten, welche das Verfahren technisch unbrauchbar machen. Im Zusammenhang mit den nassen Cyanreinigungsverfahren verdient ferner ein Vorschlag von Sommer³⁾ Beachtung. Dieser geht dahin, den beim halbdirekten sowie indirekten Verfahren in den Ammoniakschwaden der Abtreibekolonne enthaltenen Cyanwasserstoff durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure in Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat überzuführen. Diese Umwandlung soll durch den Einbau zweckentsprechender, kolonnenartig ausgebildeter Einsätze in vorhandene Ammoniakstättiger ohne weiteres durchführbar sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung des Cyanwasserstoffs aus Kohlendestillationsgasen bietet schließlich das sog. »Rhodanatverfahren«⁴⁾. Diese Methode der Cyangewinnung, welche sich grundsätzlich

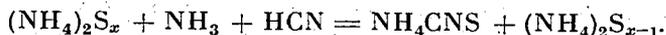
¹⁾ DRP. 182024 (1906); 201 001 (1907); 361 324 (1921).

²⁾ Bericht der Ges. für Kohlentechnik 3 (1931), S. 437/451; Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 174.

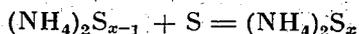
³⁾ Stahl und Eisen 41 (1921), S. 852; Brennstoff-Chemie 2 (1921), S. 353; Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 57.

⁴⁾ W. Gluud, Handbuch der Kokerei. Bd. II. Halle 1928, S. 74; vgl. DRP. 136 397, 192 534.

von den vorher beschriebenen Verfahren unterscheidet, beruht auf der Eigenschaft des Cyanwasserstoffs, mit gewissen Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel nur lose gebunden ist, unter Bildung von gut kristallisierenden Rhodansalzen zu reagieren. Als Schwefelverbindungen finden bei diesem Verfahren namentlich die Polysulfide des Ammoniaks, Kalziums und Magnesiums Verwendung. Die Auswaschung des Cyanwasserstoffs aus dem teerfreien, aber noch Schwefelwasserstoff und Ammoniak enthaltenden Gas geschieht gewöhnlich in einem rotierenden, stehend angeordneten Wascher und verläuft im Sinne folgender Reaktionsgleichung:



Zur ständigen Regenerierung der Polysulfide nach der Gleichung:



wird der Waschflüssigkeit von vornherein 10% elementarer Schwefel in Form von Schwefelblumen oder ausgebrauchter Gasreinigungsmasse zugesetzt¹⁾. Die Waschflüssigkeit wird so lange im Wascher belassen, bis diese einen Gehalt von 200 g Rhodanammium im l aufweist. Höher geht man mit der Konzentration nicht, weil sonst der Umsatz nicht mehr quantitativ verläuft. Hierauf wird die gewonnene Lösung abgelassen, zunächst vom freien Ammoniak durch Destillation befreit und nach dem Eindampfen schließlich zur Kristallisation gebracht. Die Auswaschung des Cyanwasserstoffs mit Ammoniumpolysulfid unter Gewinnung von Rhodanammium als Endprodukt kann bis zu 90% betragen. Sie wird durch einen hohen Gehalt des Gases an Ammoniak und Schwefelwasserstoff begünstigt, während sich die Anwesenheit größerer Mengen von Kohlendioxyd nachteilig auswirkt. Carpenter²⁾ benützt Kalkmilch oder Magnesiummilch als Waschflüssigkeit und arbeitet dementsprechend mit den Polysulfiden des Kalziums und Magnesiums.

Das Rhodanatverfahren leistet zur Herausnahme des Cyanwasserstoffs aus dem Gase an sich recht gute Dienste, hat sich aber in der deutschen Gasindustrie nicht einzuführen vermocht. Lediglich in England, wo die ersten Versuche in dieser Richtung unternommen wurden, hat es auf einigen Gaswerken vorübergehend Eingang in die Praxis gefunden³⁾. Der Grund für den geringen Erfolg dieses Verfahrens ist darin zu suchen, daß die Rhodansalze aus Mangel an Absatzmöglichkeit nur einen vergleichsweise geringen Handelswert besitzen.

Auch in Deutschland wurden von seiten der Gesellschaft für Kohlentechnik auf zwei Kokereien des Ruhrgebiets Versuchsanlagen erstellt⁴⁾,

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung 56 (1913), S. 284.

²⁾ Vgl. E.P. 8166 (1903), 22710.

³⁾ E.P. 13653 (1901).

⁴⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 40 (1927), S. 659.

welche die Auswaschung des Cyanwasserstoffs nach dem von der British Cyanides Company Ltd. in England ausgeübten Rhodanatverfahren in großtechnischem Maßstab zum Ziele hatten. Ferner war bis zum Jahre 1917 auf der Zeche »Amalia« eine größere Versuchsanlage in Betrieb, bei der nach einem Vorschlag von Burkheiser¹⁾ das ammoniak-, schwefel-, wasserstoff- und cyanwasserstoffhaltige Rohgas in einem liegenden, in Kammern unterteilten Wascher mit einer ammoniakalischen Eisenhydroxydaufschlammung gewaschen wurde. Die Absorption des Cyanwasserstoffs unter Bildung von Rhodanammonium verlief bei dieser Form des Rhodanatverfahrens quantitativ.

Der Vollständigkeit halber sei im Zusammenhang mit der Rhodan-
gewinnung aus dem Steinkohlengas noch auf die zahlreichen Naß-
reinigungungsverfahren hingewiesen, welche eine Entfernung des Schwefel-
wasserstoffs für sich allein oder zusammen mit dem gleichzeitig vor-
handenen Ammoniak bezwecken. Bei diesen Verfahren, welche im Ab-
schnitt IV dieses Bandes eingehend behandelt werden, wird in den
meisten Fällen der Cyanwasserstoff ebenfalls ganz oder auch teilweise
in Form von Rhodansalzen aus dem Rohgase ausgeschieden.

¹⁾ DRP. 279262 (1913). Gas- und Wasserfach 69 (1926), S. 765.