LI.

Ueber den Process der englischen Roheisenbereitung.

Von

B. Bunsen und **L. Playfair.**

(Schluss.)

III. Anwendung der Gichtgase zu technischen Zwecken.

Wir haben uns in diesem Abschnitte zunächst mit dem Nutzeffect zu beschäftigen, welcher sich durch eine zweckmässige Verwendung der Ofengase als Brennmaterial erreichen lässt. Der technische Werth derselben hängt dabei nicht sowohl von der daraus zu erzeugenden Wärmemenge, als vielmehr von dem bei ihrer Verbrennung erreichbaren Temperaturmaximum ab. Diese beiden Grössen lassen sich aus der Zusammensetzung der einzelnen Gasgemenge, wie sie sich für die verschiedenen Tiefen des Ofens ergeben hat, leicht berechnen. Man würde indessen in einen grossen Irrthum verfallen, wenn man die auf diesem Wege ermittelten Werthe in allen Fällen für den Ausdruck *des mittleren* Nutzeffectes halten wollte, der bei einer Anwendung der Gase im Grossen überhaupt erreichbar ist. Ein solcher Schluss kann vielmehr nur dann als gerechtfertigt erscheinen, wenn die bei den Analysen gefundenen Zahlen zugleich als Durchschnittswerthe gelten können. Wie wenig indessen diese Bedingung bei den sämmtlichen von uns untersuchten Gasgemengen als erfüllt betrachtet werden kann, ergibt sich aus den oben angestellten Betrachtungen. Wir haben namentlich dort gesehen, dass gerade in einer Tiefe von 14 Fuss, wo sich der Gehalt an brennbaren Bestandtheilen am reichsten herausstellt, diese Bedingung am wenigsten erfüllt ist.

Selbst noch für das oberste Gasgemenge, dessen Bestandtheile den obwaltenden Verhältnissen zufolge als am innigsten

gemischt betrachtet werden können, ergibt sich ein Brennwerth, welcher den aus der Zusammensetzung der Ofenmaterialien und den Destillationsproducten der Kohlen selbst abgeleiteten um mehr als ein Drittel übersteigt. Um daher den aus der Zusammensetzung der Gase für die Praxis gezogenen Schlüssen eine unumstössliche Begründung zu geben, wollen wir nur von den früher aus den Ofenmaterialien berechneten Resultaten ausgehen, welche die Grenze angeben, bis zu welcher der Brennwerth der Gase möglicher Weise herabsinken kann. Wir werden dadurch auf sichere Durchschnittszahlen geführt und können mit völliger Zuversicht darauf rechnen, dass die im Grossen zu erlangenden Resultate sich noch bei weitem günstiger herausstellen werden, als sie sich aus der Rechnung ergeben.

Unsere Versuche haben zunächst gezeigt, dass die gesammte Luftsäule, welche den Ofen in einer Tiefe von 24 Fuss bis an die Gicht durchströmt, aus Gasen besteht, welche selbst noch nach ihrer völligen Abkühlung mit Leichtigkeit verbrennen. Der an jedem Puncte bis zu dieser Tiefe geschöpfte Luftstrom ist daher zu einer Verwendung als Brennmaterial geeignet. Die Ableitung desselben aus einer bedeutenderen Tiefe erscheint aber aus dem Grunde verwerflich, weil dadurch die ganze Wärme, welche zur Unterhaltung des Vercoakungsprocesses erforderlich ist, dem oberen Theile des Ofens entzogen werden würde. Einer Abführung aus dem obersten Theile des Ofens steht dagegen um so weniger ein Hinderniss im Wege, als dieselben an diesem Puncte die gesammten brennbaren, gasförmigen Destillationsproducte bereits enthalten. Die Benutzung der Gase wird durch diesen Umstand ausserordentlich erleichtert, weil dadurch alle die Schwierigkeiten hinwegfallen, welche die Verwendung der Gase aus Holzkohlenöfen mit sich bringt. Der Destillationsraum liegt nämlich dem Reductionsraume bei diesen letzteren Oefen bedeutend näher, und der im Verhältniss zur Kohle in weit grösserer Menge angewandte Kalkstein und Eisenstein erzeugt einen so bedeutenden Gehalt an Kohlensäure, dass die Gase erst unterhalb der Ofenregion, wo die Reduction und Kohlensäureentwicklung grösstentheils vollendet ist, den zu ihrer Anwendbarkeit als Brennmaterial erforderlichen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen erreichen. Eine Ableitung derselben unterhalb dieses Reductionsraumes muss aber nothwendiger Weise in den sämmtlichen Processen des Ofens die

grössten Störungen herbeiführen, die man in Deutschland allein dadurch zu vermeiden gewusst hat, dass man dem Ofen nur einen kleinen Theil des glühenden Luftstroms zu entziehen pflegt, den grösseren Theil aber zur Unterhaltung des Ofenprocesses opfert. Man wird daher leicht die ungleich grösseren Vortheile ermessen können, die man sich von den Gasen der mit Steinkohlen betriebenen Oefen, wie sie in England gebräuchlich sind, versprechen darf.

Die Ableitung der Gase ist schon in den mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen ohne praktische Schwierigkeiten ausführbar. Man pflegt dieselbe in Deutschland vermittelt eines in der Mauer des Ofenschachts angebrachten ringförmigen Canals zu bewerkstelligen, der mit einer nach unten offenen schrägen Ueberdachung versehen ist, um eine Verstopfung durch die Ofenmaterialien zu verhindern. Die Gase strömen bei völlig offener Gicht von selbst durch diesen Canal, obgleich ihre Pressung so unbedeutend ist, dass sie sich kaum durch ein Wassermanometer nachweisen lässt. Die grosse Windpressung, welche man bei den englischen Oefen anzuwenden pflegt, liess uns daher vermuthen, dass die darin aufsteigende Gassäule sich in einem bei weitem comprimierteren Zustande befinden würde. Diese Vermuthung hat sich bei einer Reihe von Messungen, die wir an dem zur Aufsammlung der Gase benutzten Ableitungsrohre angestellt haben, vollkommen bestätigt. Der Druck der Gase, in Wasserhöhe und englischem Maass gemessen, verhielt sich in den verschiedenen Tiefen des Ofens wie folgt:

5	Fuss	0.12	Zoll,
8	„	0.40	„
11	„	1.10	„
14	„	1.6	„
20	„	1.8	„
23	„	4.7	„
24	„	5.1	„

Man sieht daher, dass dieser Druck selbst unmittelbar unter den obersten Schichten der Ofenmaterialien noch bei weitem bedeutender als derjenige ist, welcher in den deutschen Hohöfen zur Ableitung der Gase ausreicht.

Es ergibt sich daher,

dass die aus den englischen Steinkohlenhohöfen entweichenden Gase sich vorzugsweise zur Verwendung als Brennmaterial eignen, weil ihre vollständige Ableitung ganz

besonders leicht und ohne alle Störung des Ofenganges geschehen kann.

Wir haben früher bewiesen, dass bei dem Alfretonhohofen unter den ungünstigsten Verhältnissen immer noch 81,54 p. C. Brennmaterial an der Ofenmündung verloren gehen. Da nun in dem erwähnten Ofen in 24 Stunden ungefähr 14 Tons Kohlen verbrannt werden, so ergibt sich ferner,

dass bei dem unseren Versuchen zum Grunde gelegten Ofen in 24 Stunden mindestens 11,4 Tons Steinkohlen als vortrefflich nutzbares, gasförmiges Brennmaterial bisher verloren gegangen sind.

Die bei der Verbrennung der Gase des Alfretonhohofens erreichbare Temperatur haben wir oben zu 1695,2° C. berechnet.

Bei dieser Berechnung ist auf den Wassergehalt der Gase nicht Rücksicht genommen. Geht man von der gewiss noch zu geringen Annahme aus, dass die Gase 12 Wasserdampf auf 100 trockenes Gas enthielten, wie die von Ebelmen untersuchten Gichtgase von Clerval, so würde die Verbrennungs-Temperatur statt der berechneten nur 1237° C. betragen. Es fragt sich daher, ob es vortheilhafter ist, die Gichtgase heiss mit ihrem Wasserdampfe, oder abgekühlt ohne denselben, zu verwenden. Bei dem Veckerhagener Hohofen, so wie überhaupt bei den kleineren mit Holzkohlen betriebenen Oefen, ist diese Frage von geringerer praktischer Bedeutung, weil die Gase hier schon bei 5 Fuss Tiefe unter der obersten Kohlengicht trocken sind. Bei den grossen englischen Steinkohlenhohöfen dagegen ist sie bei weitem wichtiger, da die Gase hier erst bei 17 Fuss Tiefe von Wasserdampf befreit auftreten. Ihre Ableitung in dieser Tiefe würde den ganzen Vercoakungsprocess stören und daher eine praktische Unmöglichkeit in sich schliessen. Sie können daher nur mit Wasserdampf beladen aus dem Ofen erhalten werden. Es ist mithin zu ermitteln, ob ihre Verwendung in diesem Zustande oder nach ihrer Abkühlung am vortheilhaftesten ist. Eine einfache Berechnung, die ich hier übergehen zu können glaube, zeigt, dass wasserhaltiges Gas von 458° C. und wasserfreies von 0° dieselbe Flammentemperatur 1695° C. geben. Kaltes wasserfreies Gas und auf 458° C. erhitztes besitzen also einen gleichen Werth in Beziehung auf die Temperaturhöhe ihrer Flammen. Mit diesem Resultate aber ist die Entscheidung der praktischen Frage gegeben: *Man wird*

bei den englischen Steinkohlenhohöfen die Gase abgekühlt, oder noch besser, nach ihrer Abkühlung wieder erhitzt, verwenden müssen. Ihre Flammentemperatur wird durch dieses Mittel leicht über 2000° C. zu bringen sein.

Die Gase der Steinkohlenhohöfen enthalten einen sehr werthvollen Bestandtheil, der den Holzkohlengasen fast gänzlich mangelt. Sie sind nämlich so reich an Ammoniak, dass sich die Gegenwart dieser Verbindung besonders in den tieferen Theilen des Ofenschachts schon durch den Geruch zu erkennen giebt. Wir haben daher unsere Aufmerksamkeit auf diesen Bestandtheil ganz besonders gerichtet und dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass die Verwerthung desselben nicht nur möglich, sondern auch auf die einfachste Weise ausführbar ist. Man wird dieses Ammoniak mit grosser Leichtigkeit in der Form von Salmiak gewinnen können, wenn man die Gase vor ihrer Verwendung als Brennmaterial durch einen geeigneten, mit Chlorwasserstoffsäure versehenen Condensationsraum leitet. Ein erheblicher Absatz von Theer dürfte bei einer solchen Condensation kaum zu befürchten sein, da diess Destillationsproduct in die glühenden Ofenmaterialien stets zurückfliesst und darin eine so erhebliche Zersetzung erleidet, dass wir bei unseren Versuchen in dem zur Abführung der Ofengase von uns während eines Zeitraums von 12 Stunden benutzten Rohre kaum Spuren davon angetroffen haben, obgleich die Temperatur dieses gegen 30 Fuss über den Ofen hervorragenden Rohres kaum merklich höher war als die der umgebenden Luft. Lässt man die durch Condensation des Ammoniaks erhaltene Salmiakflüssigkeit fortwährend in die Pfanne eines geeigneten Flammenofens fliessen, in welchem man einen kleinen Theil des Gasstromes über der Oberfläche der Flüssigkeit verbrennen lässt, so wird man durch eine zweckmässige Regulirung des Zuflusses der Flüssigkeit und des verbrennenden Gasstromes den Abdampfungsprocess leicht so reguliren können, dass man den Salmiak in einer fortwährend abfliessenden, concentrirten Lösung als metallurgisches Nebenproduct erhält, zu dessen Gewinnung mithin weder ein Mehrbedarf an Brennmaterial, noch eine in Betracht kommende Vermehrung des Arbeitslohns erfordert wird.

Es ist daher von der höchsten Wichtigkeit, die Menge des Salmiaks festzustellen, welche man aus den Hohöfen auf diesem Wege gewinnen zu können hoffen darf. Es genügt, zu diesem

Behufe nur die Ammoniakmenge zu ermitteln, welche in den Destillationsproducten der Steinkohlen sich findet. Da dieser Bestandtheil, wie wir uns durch besondere Versuche zum Ueberfluss überzeugt haben, unter dem Einflusse der übrigen im Ofenschachte vorhandenen glühenden Producte nicht die mindeste Zersetzung erleidet, so muss sich derselbe in den entweichenden Ofengasen unverändert wiederfinden. Wir haben daher diese Ammoniakmenge bei verschiedenen Proben der Alfretonkohlen dadurch bestimmt, dass wir dieselben entweder für sich oder mit Natronkalk der Destillation unterwarfen und in dem dadurch erhaltenen flüssigen Producte das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise mit Platinchlorid bestimmten.

- I. 2,887 Alfretonkohlen auf diese Weise mit Natronkalk geglüht, lieferten 0,0801 Platinsalmiak.
- II. Der Versuch mit 5,687 einer anderen Probe wiederholt, ergab 0,175 Platinsalmiak.
- III. 20,455 Grm. derselben Kohlen ohne Natronkalk für sich in der Weise destillirt, dass die Destillationsproducte über die glühenden Kohlen streichen mussten, gaben ein in Salzsäure aufgefangenes Destillat, welches nach Trennung des Theers u. s. w. 0,7681 Grm. Platinsalmiak lieferte. Demnach wurden an Salmiak erhalten:

Aus 100 Theilen Alfretonsteinkohlen.	
Nach Versuch I	0,666
" " II	0,739
" " III	0,902
im "Mittel"	0,769

Da nun bei dem Alfretonofen in 24 Stunden $278\frac{1}{2}$ Centner Kohlen verbraucht werden, so ergibt sich die Thatsache, dass aus dem Alfretonhohofen täglich 2,14 Centner Salmiak als Nebenproduct ohne erhebliche Kostenenerhöhung des Betriebes und ohne die mindeste Störung des Eisenprocesses gewonnen werden können.

Wir haben uns vorläufig, um die Grenzen dieser Abhandlung nicht zu weit auszudehnen, nur auf die Betrachtung der Alfretoner Steinkohlen beschränkt. Es lässt sich aber erwarten, dass die verschiedenen in England und anderen Ländern benutzten Steinkohlen grosse Abweichungen in Beziehung auf ihren Stickstoffgehalt darbieten werden. Die Bestimmung desselben erlangt daher bei der Möglichkeit, das daraus erzeugte Ammoniak als

metallurgisches Nebenproduct zu gewinnen, eine ganz besondere Wichtigkeit. Wir behalten uns daher vor, diesen Gegenstand in einer späteren Arbeit ausführlicher zu verfolgen.

Wir haben, ehe wir diesen Gegenstand verlassen, noch einige Versuche zu erwähnen, welche beweisen, wie einfach und leicht die Condensation des in den Hohofengasen auftretenden Ammoniaks bewerkstelligt werden kann. Da nämlich die Gase aus den obern Tiefen des Ofens mit Wasserdämpfen gesättigt sind, welche sich in dem zu ihrer Ableitung dienenden Bleirohre grösstentheils condensirten, so haben wir es versucht, das Verhältniss des mit diesem Wasserdampf condensirten Ammoniaks zu dem mit den Gasen fortgeführten zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde das Ofengas, während das zur Fortführung dienende Eisenrohr von 8 bis $10\frac{1}{2}$ Fuss unter die Ofengicht herabsank, 2 Stunden 7 Minuten lang durch concentrirte Salzsäure geleitet. Um das durch die Salzsäure geströmte Gas seinem Volumen nach mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen, wurde dasselbe zu wiederholten Malen in einem 6,24 Litres fassenden Luftballon von gewöhnlicher Goldschlägerhaut aufgefangen, und die Zeit, welche zur Füllung desselben erforderlich war, jedesmal notirt. Sie betrug nach einem wenig von den einzelnen Beobachtungen abweichenden Mittel 1 Minute 7 Secunden. Das durch die Salzsäure getriebene Gas entspricht daher 709,6 Litern. Bei der Untersuchung der zu diesem Versuche benutzten Salzsäure wurden 0,198 Grm. Platinsalmiak erhalten, welche 0,0152 Ammoniak entsprechen.

Nimmt man nun für die Zusammensetzung des Gases die in einer Tiefe von 8 Fuss gefundene an, so lässt sich die Steinkohlenmenge leicht berechnen, welche die obigen 709,6 Litres Gas geliefert haben. In der That, 1000 Cb.C. dieses Gases enthalten der Analyse zufolge 547,7 Cb.C. Stickstoff. Da nun, wie wir oben gesehen haben, aus den Ofenmaterialien kein Stickstoff entwickelt wird, so muss derselbe allein der atmosphärischen Luft angehören, welche, indem sie eine gewisse Menge Coaks vor der Form verbrannte und sich mit den gasförmigen Destillationsproducten im oberen Theile des Ofens vermischte, jene 547,7 Cb.C. betragende Gasmenge hervorbrachte. Diese 547,7 Cb.C. Stickstoff entsprechen aber, der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zufolge, 143,84 Cb.C. oder 0,2066 Grm. Sauerstoff, welche im

unteren Theile des Ofens 0,1549 Grm. Coaks zu Kohlenoxyd verbrennen. Da ferner die Steinkohlen, aus welchen durch Destillation diese 0,1549 Coaks erhalten werden, einem früheren Versuche zufolge 0,2304 Grm. wiegen, so werden mithin zur Erzeugung von 1 Litre des obigen Gasgemenges 0,2304, zur Erzeugung der mit Salzsäure gewaschenen 709,6 Liter Gas aber 163,5 Grm. Steinkohlen erfordert. Von den 0,2463 Ammoniak, welche den obigen Versuchen zufolge aus 100 Theilen Steinkohlen erhalten werden, waren daher nur 0,0093 oder 3,77 p. C. mit den Gasen abgedunstet, die übrigen 0,2370 Grm. oder 96,23 p. C. aber mit den Wasserdämpfen bereits in dem bleiernen Ableitungsröhr condensirt. In der That enthielt das Bleiröhr eine klare Flüssigkeit, welche so stark mit Ammoniak gesättigt war, dass ein darübergehaltenes rothes Lakmuspapier augenblicklich gebläut wurde. Man sieht daraus, mit welcher Leichtigkeit sich das Ammoniak schon ohne Anwendung einer Säure condensiren lässt.

Ausser dem Ammoniak enthalten die Gase noch einen andern Bestandtheil, der in theoretischer und praktischer Hinsicht ein gleich grosses Interesse darbietet; wir meinen das Cyan, welches im unteren Theile des Ofens erzeugt wird. Dasselbe erscheint zuerst unmittelbar über dem Punkte, wo die Gebläseluft mit dem Brennmaterial zusammentrifft, und verschwindet wieder in kurzer Erstreckung darüber, so dass sich in dem tiefsten Theile des Schachtes nur noch Spuren davon durch den Geruch entdecken lassen. Die Verbindung dieses Körpers mit dem Kalium scheint bei dem Hohofenprocess eine höchst wichtige Rolle zu spielen, welche man bisher übersehen hat. Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit, welche das Cyankalium in technischer Beziehung darbietet, ist es in der That um so mehr zu verwundern, dass die Aufmerksamkeit der Metallurgen so wenig auf diesen Gegenstand gerichtet gewesen ist, da das Vorkommen dieser Substanz in der Form einer Efflorescirung an den Ofenwänden eine eben so alte als bekannte Erfahrung ist. Es ist uns gelungen, den Ort zu ermitteln und die Bedingungen festzustellen, wo und unter welchen die Bildung dieser Substanz im Ofen erfolgt, und wir glauben, auf unsere Versuche gestützt, die Erwartung aussprechen zu dürfen, dass die am Hohofen gewonnenen Erfahrungen die Basis zu einer neuen technischen Bereitungsmethode der Cyanproducte dar-

bieten werden, welche vielleicht die alte Methode aus der Reihe der technischen Processe verdrängen wird. Wir haben, um uns zunächst über den Ort der Cyankaliumbildung Aufschluss zu verschaffen, die vordere, über den Heerd des Ofens sich erhebende Wand in einer Höhe von $2\frac{1}{2}$ Fuss über dem Niveau des *Tube of blast* durchbohrt. Es dringt aus dieser Oeffnung eine stark leuchtende, gelbe, flatternde Flamme hervor, aus welcher sich eine dicke, weisse Rauchsäule erhebt. Senkt man ein eisernes Rohr in diese Oeffnung nur so tief ein, dass es nicht bis in den Ofen hineinragt, so wird es durch die damit in Berührung befindliche Ofenmauer kühl genug erhalten, um die flüchtigen Producte von dieser Stelle ableiten zu können, ohne dass eine Schmelzung des eisernen Rohres zu befürchten ist. Die unter einer Pressung von mehreren Fuss Wasserdruck aus diesem Rohre hervordringenden Gase sind mit einem weissen Sublimat von Cyankalium so sehr beladen, dass man sich nur mit grosser Vorsicht der Oeffnung des Rohres nähern darf, um nicht durch die Wirkungen dieser giftigen Substanz in Gefahr zu kommen. Obgleich das Ableitungsrohr eine Länge von 22 Fuss besass, war die aus seiner Mündung in Gestalt eines Sublimates hervordringende Cyankaliummasse doch so bedeutend, dass kleine, 2 Linien weite Glasröhren in kurzer Zeit dadurch verstopft wurden.

Um die Menge dieses mit dem Luftstrom mechanisch fortgeführten Cyankaliums approximativ zu bestimmen, haben wir folgenden Versuch angestellt:

Die Mündung des eisernen Rohres wurde luftdicht mit einer leeren Woulf'schen Flasche verbunden und das durch diese strömende Gas in eine ähnliche zweite Flasche geleitet, in welcher es durch eine 4 Zoll hohe Wasserschicht zu streichen genöthigt war. Das erste dieser Gefässe füllte sich sogleich mit einem reichlichen Sublimat von trockenem Cyankalium, während die zweite eine ziemlich concentrirte Lösung davon enthielt. Es kam nur noch darauf an, die Menge des durch das Wasser getriebenen Gases zu bestimmen. Zu diesem Zwecke haben wir die Dauer des Durchströmens der Gase während des Versuchs genau beobachtet und das in einer genau gemessenen Zeit durch das System dringende Gas vermittelst eines auf die letzte Woulf'sche Flasche luftdicht aufgesteckten Luftballons von bestimmtem Rauminhalt bestimmt.

- 1) Dauer des ganzen Versuchs 24 Minuten.
- 2) Mittlere, zur Füllung des Ballons erforderliche Zeit 25 Sekunden.
- 3) Rauminhalt des Ballons 6,24 Litres.

Das zum Absatz dieses Cyankaliumsublimats verwandte Gas betrug daher 359,4 Litres. Das in den Woulf'schen Flaschen und deren Verbindungsrohren abgesetzte Cyankalium wurde in eine Lösung vereinigt, welche 381,024 Grm. wog. 129,211 Grm. dieser Lösung gaben 0,62208 Grm. Cyansilber, welches sich leicht und vollständig in rauchender Schwefelsäure löste. Das mit jenen 359,4 Litern Gas mechanisch fortgerissene Cyankaliumsublimat betrug daher 0,8944 Grm.

Wir haben früher gesehen, dass dieses Gas die nachstehende Zusammensetzung besitzt:

Stickstoff	58,05
Kohlenoxyd	37,43
Wasserstoff	3,18
Cyan	1,34
	<u>100,00.</u>

Obige 359,4 Litres Gas enthalten, wenn man, wie es bei dieser, nur eine annähernde Schätzung bezweckenden Betrachtung erlaubt ist, die Temperatur unberücksichtigt lässt, 0,0773 Kilogrm. Kohlenstoff, welche 0,1150 Kilogrm. Steinkohlen entsprechen. Auf 100 Theile Steinkohlen werden daher mindestens 0,778 Cyankalium erzeugt. Da nun im Hohofen in 24 Stunden 31200 Pfund Kohlen verbrannt werden, so ist es einleuchtend,

dass im Alfretonhohofen täglich mindestens ungefähr 224,7 Pfund Cyankalium erzeugt werden, die bisher unbenutzt verloren gegangen sind*).

Als das Rohr, welches zu diesem Versuche gedient hatte, aus der Oeffnung der Ofenmauer entfernt wurde, zeigte sich dasselbe mit einer Kruste von geschmolzenem Cyankalium überzogen, welche sehr schnell an der Luft feucht wurde. Mit Wasser in Berührung gebracht, entwickelte dieselbe eine nicht unbedeutende Menge Wasserstoffgas, welches ohne Zweifel seine Entstehung der Gegenwart von reducirtem Kalium oder Kohlenoxydkalium verdankte. In dem Rohre selbst aber hatte sich eine

*) Ob diese Cyankaliumerzeugung eine nachhaltige ist, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden.

mindestens noch 3 bis 4 Mal grössere Menge Cyankalium als in den Woulf'schen Flaschen abgesetzt, so dass die bestimmte Menge sicherlich als weit hinter der wirklich erzeugten zurückbleibend betrachtet werden kann.

Es war nach diesem unerwarteten Resultate von besonderem Interesse, die Quelle ausfindig zu machen, durch welche eine so erhebliche Menge Kalium in den Ofen gelangt. Wir glaubten dieselbe vorzugsweise in dem Kalkstein suchen zu müssen, welcher den Untersuchungen verschiedener Chemiker zufolge nicht selten einen nicht unbedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kali zeigt. Allein es ist uns nicht möglich gewesen, bei einer mit mehr als 30 Grm. ausgeführten Untersuchung auch nur die kleinste Spur von diesem Alkali darin zu entdecken. Dagegen enthält der im Ofen verschmolzene Eisenstein eine nicht unbedeutende Menge Kali. Wir verdanken die Mittheilung dieser interessanten Thatsache dem Herrn C. Oakes und haben durch die nachstehende Analyse Gelegenheit gehabt, diese Beobachtung unseres Freundes zu bestätigen. Wir haben uns dazu des gerösteten Eisensteins in einer Durchschnittsprobe bedient, welche nach der allbekannten, bei solchen Verbindungen gewöhnlich angewandten Methode analysirt wurde.

2,324 Grm. gaben dabei:

1,400	Eisenoxyd,
0,153	Thonerde,
0,145	kohlensauren Kalk,
0,202	phosphorsaure Magnesia,
0,599	Kieselerde.

Zur Bestimmung des Kali's wurden 17,936 Grm. mit kohlen-
saurem Baryt aufgeschlossen, in Salzsäure gelöst und der grösste
Theil der Basen, nach Entfernung der Kieselerde, mit kohlensaurem
Ammoniak, so weit es möglich war, ausgefällt. Die Lösung der
ausgeglühten, noch etwas Baryt, Magnesia, Kalkerde und Kali
haltigen Masse wurde darauf mit Schwefelsäure vom Baryt befreit
und die im Ueberschuss hinzugefügte Säure durch Abdampfen
mit einer Chlorstrontiumlösung entfernt. Es gelang auf diese
Weise leicht, die sämmtlichen Basen in Chloride zu verwandeln,
die in Alkohol löslich sind. Nach dem Abdampfen dieser mit Pla-
tinchlorid versetzten Chloridlösungen im Wasserbade blieben bei
der Behandlung mit Alkohol 0,689 Grm. chemisch reines Chlor-

396 Bunsen u. Playfair: Untersuchungen über d. Process

platinkalium zurück. Diese Versuche ergeben die nachstehende Zusammensetzung der geglühten Erze:

Kieselerde	25,775
Eisenoxyd	60,242
Thonerde	6,583
Kalkerde	3,510
Magnesia	3,188
Kali	0,743
Spuren von Mangan	
	<hr/> 100,041.

Eine andere, wiewohl weit geringere Quelle des Kali's ist in der Asche der Alfretonsteinkohlen zu suchen.

1,627 Grm. dieser Kohlen gaben, bei 100° getrocknet, 0,122 Grm. Wasser.

0,2865 Grm. lieferten 0,7865 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

2,887 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,0801 Platinsalmiak.

Der Versuch mit 5,687 Grm. wiederholt, lieferte 0,175 Platinsalmiak. Aus 13,059 Grm. Steinkohlen wurden 0,3505 nicht mit Säuren aufbräusender Asche erhalten. Diese 0,3505 Asche auf dieselbe Weise wie der Eisenstein behandelt, gaben 0,046 Chlorplatinkalium.

Die Kohle besteht daher aus:

Kohlenstoff	74,98
Wasserstoff	4,73
Sauerstoff	10,01
Stickstoff	0,18
Wasser	7,42
Kieselerde u. Erden	2,61
Kali	0,07
	<hr/> 100,00.

Da nun die Menge der in 24 Stunden im Ofen verschmolzenen Erze 33600 Pfd., die Menge der Kohlen aber 31200 Pfd. beträgt, so empfängt mithin der Ofen täglich mit diesen Materialien 271,48 Pfd. Kali, welche 377,3 Pfd. Cyankalium äquivalent sind. Die bedeutende Menge des im unteren Theile des Ofens auftretenden Kali's wird durch diese Versuche vollkommen erklärlich.

Die interessanteste und wichtigste Frage, welche sich an dieses merkwürdige Vorkommen des Cyankaliums knüpft, ist die über den Ursprung des darin enthaltenen Cyans. Man weiss, mit welcher Leichtigkeit das Ammoniak, mit Kohle in Berührung, bei höheren Temperaturen in Cyanammonium übergeht. Es liegt daher sehr nahe, die Cyanbildung dem Ammoniak zuzuschreiben,

welches unter den Destillationsproducten der Steinkohle in nicht unerheblichen Mengen auftritt. Wäre diese Ansicht die richtige, so würde die Bildung des Cyankaliums mit einem äquivalenten Verlust an Ammoniak in den Destillationsproducten der Kohle verbunden sein und mithin die Gewinnung des einen die Gewinnung des andern ausschliessen. Fasst man indessen die Verhältnisse in's Auge, unter welchen die Bildung dieser Cyanverbindung erfolgt, so wird man jede Erklärung, welche dem Ammoniak dabei eine Rolle zutheilt, unbedingt für unrichtig halten müssen. Der Heerd der Cyanbildung liegt nämlich in dem tiefsten und heissesten Punkte des Ofens und es würde eine Ungeheimtheit in sich schliessen, wenn man annehmen wollte, dass die Kohlen, welche, ehe sie bis zu diesem Punkte gelangen, während einer Zeit von mehr als 80 Stunden einer Glühhitze ausgesetzt waren, die bis zur Reductionstemperatur des Kaliums steigt, auch nur die geringsten Spuren von Ammoniak noch auszugeben im Stande sein könnten. Es bleibt daher nur noch die Annahme übrig, dass der Stickstoff der Luft, welcher durch das Gebläse in den Ofen gelangt, eine directe Verbindung mit der Kohle zu Cyan eingeht.

Die Möglichkeit einer solchen Verbindung ist von vielen Chemikern behauptet worden. Da indessen die Versuche, auf welche man diese Behauptung gestützt hat, ohne Rücksicht auf das Ammoniak angestellt sind, welches fast alle Stoffe, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt sind, in sich aufnehmen; so ist es nicht zu verwundern, dass die directe Erzeugung des Cyans aus seinen Elementen von den ausgezeichnetsten Chemikern bisher noch immer in Zweifel gezogen worden ist. Wir haben es daher nicht für überflüssig gehalten, diese eben so oft behauptete als widerstrittene Thatsache durch einen Versuch zu bestätigen, der uns keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit derselben zuzulassen scheint.

Wir haben nämlich gleichzeitig und ganz unter denselben Verhältnissen einen Strom Kohlensäure und einen Strom Stickstoff bei sehr hohen Temperaturen über ein stark ausgeglühtes Gemenge von 2 Theilen Zuckerkohle und 1 Theil chemisch reinen kohlensauren Kali's geleitet und die dabei erhaltenen Producte einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Fig. 9 stellt den bei diesem Versuch benutzten Apparat dar. *A* ist ein Gasometer,

aus welchem ein gleichmässiger Strom atmosphärischer Luft durch die mit Schwefelsäure angefüllte Flasche *b* in einen mit Kupfer-spänen angefüllten Flintenlauf *cc* geleitet wurde. Dieser Flintenlauf wurde in einem Röhrenofen glühend erhalten, so dass die durch denselben streichende Luft völlig von Sauerstoff befreit in den Flintenlauf *dd* gelangte, der mit dem Pottaschengemenge angefüllt war und bis zu der Reductionstemperatur des Kaliums erhitzt werden konnte. In demselben Ofen befand sich ein gleicher, mit demselben Pottaschengemenge angefüllter Flintenlauf *ee*, durch welchen aus dem Apparate *fg* ein Strom trockner Kohlensäure geleitet werden konnte. Nachdem das eine System völlig mit Stickstoff, das andere mit Kohlensäure angefüllt war, wurden beide Gase in einem langsamen Strome über die beiden Pottaschengemenge geleitet und die dasselbe enthaltenden Flintenläufe bis zur Reductionshitze des Kaliums erhitzt. Das aus dem mit Kohlensäure erfüllten Flintenlauf hervordringende Gas verhielt sich wie reines Kohlenoxydgas, war geruchlos und verbrannte mit reiner, nicht leuchtender blauer Flamme, ohne irgend ein Sublimat abzusetzen. Der aus dem andern Flintenlauf hervordringende Stickstoff dagegen war mit einem weissen Rauch von Cyankalium beladen, welches in solcher Menge sublimirt wurde, dass die Ableitungsröhre sich sehr bald verstopfte. Wurde der Stickstoff so langsam durch die Schwefelsäure geleitet, dass nur von Secunde zu Secunde eine Blase zum Vorschein kam, so erfolgte eine so vollständige Absorption durch das Pottaschengemenge, dass derselbe gar nicht mehr an der Mündung des Flintenlaufes zum Vorschein kam. Wurde dagegen die Hitze bis unter die Reductionstemperatur des Kaliums erniedrigt, so hörte die Absorption des Stickstoffs augenblicklich auf. Nachdem die Flintenläufe verschlossen und erkaltet, liess sich bei der Prüfung ihres Inhalts auch nicht die leiseste Spur von Cyankalium in dem mit Kohlensäure behandelten Pottaschengemenge entdecken. Das andere, mit Stickstoff behandelte Gemenge dagegen löste sich theilweise in Wasser unter Verbreitung eines unerträglichen Geruchs nach Cyanwasserstoffsäure auf. Diese Lösung zeigte alle Reactionen der Cyanverbindungen und lieferte 6,982 Grm. Cyansilber, das sich leicht und vollständig in rauchender Schwefelsäure unter Ausgabe der bekannten Zersetzungsproducte des Cyans bei dem Erhitzen auflöste.

Es kann daher diesem Versuche zufolge keinen Augenblick in Zweifel gezogen werden,

dass sich in dem Eisenhohofen unmittelbar über dem Punkte, wo die Gebläseluft die glühende Kohle trifft, eine bedeutende Menge Cyankalium aus dem Kalium der Kohle und dem Stickstoff der Luft direct zusammensetzt.

Es hat sich aus unserem Versuche zugleich ergeben, dass das Cyankalium bei höheren Temperaturen flüchtig ist. Diese Eigenschaft ist von grossem Einflusse auf die Rolle, welche dasselbe bei dem Reductionsprocesse des Eisens spielt. In Dampf-gestalt und als festes Sublimat mit dem aufsteigenden Gasstrom in die höheren Theile des Ofens emporgetrieben, gelangt es an die Stelle, wo die Reductionsprocesse auftreten, und übt hier seine bekannte Wirkung als Reductionsmittel aus. Dabei zerfällt es in Stickstoff, Kohlensäure und kohlen-saures Kali, von denen die ersteren mit der aufsteigenden Gassäule an die Gicht gelangen, das letztere aber als nicht flüchtige Substanz mit den Ofenmaterialien an den Punct zurückkehrt, wo es unter dem Einflusse des Stickstoffs und der Kohle von Neuem in Cyankalium verwandelt wird, so dass auf diesem Wege eine bedeutende Erzmenge durch eine verhältnissmässig geringe Quantität des im unteren Theile des Ofens stets wieder regenerirten Cyankaliums reducirt werden kann.

Man wird die Wichtigkeit der bisher ganz übersehenen Rolle, welche das Cyankalium bei dem Hohofenprocesse spielt, ermessen können, wenn man erwägt, dass sich dieses kräftige Reductionsmittel nothwendigerweise im Ofen bis zu einer Menge anhäufen muss, welche nichts weniger als geringfügig ist. Der Querschnitt des Ofens, wo die höchste Temperatur herrscht, bildet nämlich eine Schranke, unter welche hinab das Cyankalium nicht eher in den tiefern Theil des Ofens gelangen kann, bis seine Masse durch das stets hinzukommende Kali der Ofenmaterialien so weit angewachsen ist, dass sich der noch ferner hinzukommende Ueberschuss an Cyankalium der Verflüchtigung entzieht. Was dann weiter noch an Cyankalium entsteht, gelangt in den tiefern Theil des Gestelles und verbrennt daselbst zu Kohlensäure, Stickstoff und kohlen-saurem Kali, dessen Basis sich in der Schlacke wiederfindet.

Wir haben oben gezeigt, dass das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff in dem nur $2\frac{1}{2}$ Fuss über dem *Tube of blast* aufgefangenen Gasgemenge sich nach Abrechnung des dem Wasserstoff entsprechenden Sauerstoffs wie 79,2 : 22,8 verhält. Enthielte das erzeugte Gas nur den Stickstoff und Sauerstoff der Luft, so würde diess Verhältniss 79,2 : 20,8 sein. Die Gase müssen daher noch auf einem andern Wege Sauerstoff aufgenommen oder Stickstoff abgegeben haben. Dass das Erstere nicht auf Kosten des im kohlen-sauren Kalk- oder Eisenstein enthaltenen Sauerstoffs der Fall gewesen sein kann, wird Niemand bezweifeln, der nur ein Mal die Temperatur zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, mit welcher die Ofenmaterialien an den Punct gelangen, wo dieses Gasgemenge auftritt. Schon der unmittelbare Augenschein lehrt, dass eine solche Erklärung eine durchaus irrige sein würde. Denn beobachtet man durch die Form die in den Heerd herabträufelnden flüssigen Ofenmaterialien, so bemerkt man darin keine Gasentwicklung, obgleich sich dieselben in unmittelbarer Nähe des Punctes befinden, wo die Sauerstoffvermehrung bereits stattgefunden hat. Dagegen muss diese Erscheinung als eine nothwendige Folge der Cyankaliumbildung im Ofen betrachtet werden. Das Kali, indem es seinen Sauerstoff bei der Umwandlung in Cyankalium an die Kohle abgiebt, nimmt zugleich für jedes verlorene Volumen Sauerstoff ein doppeltes Volumen Stickstoff in der Form von Cyan auf, wodurch das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff nothwendigerweise vergrößert werden muss.