

12. Ausgebrauchte Gasreinigungsmasse

Bestimmung von Wasser, lösl. Schwefel und Cyan (Blaugehalt)

1) Bestimmung des Wassergehalts.

20,00g einer fein, unter 1 mm, gemörserten Durchschnittprobe der Masse werden in einem flachen Porzellanschälchen je nach dem Wassergehalt (aber mindestens 7 - 8 Stunden) im Trockenschrank bei 70° getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt.

Berechnung: % H₂O = Gewichtsverlust in g · 5

Beispiel:

Schälchen + 20 g Masse vor dem Trocknen = 41,210 g

" " " nach " " = 40,374 g

----- Gewichtsverlust = 0,836 g

% H₂O = 0,836 · 5 = 4,180

H₂O = 4,18 %

2) Bestimmung des löslichen Schwefels.

a) Konventionmethode der wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, Köln.

(Z.f. angew. Chemie, 31,45 (1918); C. 1918, II,76).

Die zur Wasserbestimmung verwandte Probe wird nach dem Trocknen-nochmals-sorgfältig-pulverisiert-(unter 0,3 mm), da man sonst bei der nachfolgenden Extraktion mit Schwefelkohlenstoff keine übereinstimmenden Resultate erhält.

Man bringt 10 g der trockenen Masse durch einen glatten, weithalsigen Trichter in einen Schüttelzylinder von 100 ccm Fassungsvermögen, der auch bei 105 ccm eine Marke hat. Der Zylinder wird mit etwa 75 ccm reinem, frisch destillierten Schwefelkohlenstoff gefüllt und mit einem Glasstöpsel verschlossen. Dann werden Masse und Lösungsmittel öfter recht kräftig umgeschüttelt und die Masse einige Stunden sich selbst überlassen. Nun wird mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke 105 ccm aufgefüllt, nochmals umgeschüttelt und die Masse zum Absitzen gebracht.

Masse nach dem Einlegen in den Apparat sofort mit Schwefelkohlenstoff gut durch, damit das später aus dem Rückflusskühler heruntertropfende Lösungsmittel kein Aufstäuben der staubtrockenen ^{Masse} hervorrufen kann. Dies lässt sich auch durch Auflegen eines losen Wattepfropfens als Abschluss auf die Masse verhüten. Die einzelnen Teile des Apparats sollen eingeschliffene Verbindungen haben. Außerdem schließt man den offenen Teil des möglichst lang gebauten Rückflusskühlers zweckmäßig durch ein aufgesetztes, umgebogenes Chlorcalciumröhrchen ab, das man mit einem langen Gummischlauch verbindet, den man unter den Arbeitstisch ableitet.

Nach dem Einfüllen von etwa 100 - 150 ccm Schwefelkohlenstoff erhitzt man auf dem Wasserbad, bis der Schwefelkohlenstoff aus der Patrone vollkommen farblos abläuft. Dies ist nach etwa 20 Auszügen (4 - 5 Stunden) der Fall. Aus dem zu Beginn des Versuchs gewogenen Kolben destilliert man sodann den Schwefelkohlenstoff am absteigenden Kühler ab, verdrängt die letzten Reste durch Luftdurchblasen und kurzes Einsetzen in den Trockenschrank und bestimmt den zurückgebliebenen Schwefel nach dem Erkalten im Exsikkator durch Zurückwägen des Kolbens aus der Gewichtszunahme.

Berechnung: $\frac{\text{Gef. Schwefel} \cdot 100}{\text{Einwage}} = \% \text{ Schwefel in trockener Masse}$

Beispiel: Einwage = 13,000 g Masse.

Soxhletkolben mit Schwefel	= 116,553 g
" ohne "	= 109,962 g
Gewichtszunahme = Schwefel	= 6,591 g
% Schwefel = $\frac{6,591 \cdot 100}{13,000}$	= 50,71.

Schwefel = 50,71 % in der trockenen Masse.

c) Extraktionsmethode nach Drehschmidt.

Literatur: H. Drehschmidt, Journal f. Gasbel. 35,269 (1892); Wentzel, Z.f. angew. Chemie, 31,128 (1918); C.1918, II, 664. K. Schaefer, Journal f. Gasbel. 63, 188 (1920); C.1920 II, 721

Als Extraktionsgefäß dient ein dem Goochtiegel ähnlicher Tiegel mit durchlöcherter Boden, aber mit geraden Wänden und umgebördeltem Rand.

Er wird zunächst in einen Gummiring und mit diesem in einen Glasaufsatz eingehängt, der mittels durchbohrten Gummistopfens auf einer Saugflasche sitzt. Dann beschickt man ihn mit einer Lage fein zerzupften, in Wasser aufgeschwemmten, reinen Asbests, den man mehrmals an der Saugpumpe mit dest.-Wasser auswäscht. Der so vorbereitete Tiegel wird getrocknet und geglüht, nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen und mit genau 10 g Originalmasse beschickt. Tiegel und Masse werden wie vorstehend beschrieben im Trockenschrank bei 70° getrocknet. Der Gewichtsverlust nach dem Erkalten im Exsikkator entspricht dem Wassergehalt.

Nun bringt man den Tiegel in einen mit drei Nasen versehenen Glasaufsatz, der unten mit einem vorher tarierten und mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Rundkolben verbunden ist und an den sich oben ein gut wirkender Rückflusskühler anschließt. Um ein Aufstäuben der Masse zu verhindern, befeuchtet man die Masse vorher mit Schwefelkohlenstoff und überdeckt sie mit einem Wattebausch. Nun erhitzt man den Kolben und extrahiert solange, bis der Schwefelkohlenstoff aus dem durchlöchernten Boden farblos abläuft. Ist dies eine halbe Stunde lang der Fall, so kann man die Extraktion mit Sicherheit als beendet ansehen. Den Tiegel bringt man in den Trockenschrank (Vorsicht wegen der leichten Entzündlichkeit der Schwefelkohlenstoffdämpfe), während man im Kolben nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die Gewichtszunahme feststellt. Man erhält sowohl aus der Gewichtszunahme des Kolbens wie aus dem Gewichtsverlust des Tiegels den Gehalt der Masse an Schwefel.

Berechnung: Schwefel in trockener Masse =

$$\frac{100 \cdot 10 \cdot \text{Gewichtszunahme d. Kolbens}}{100 - \text{H}_2\text{O} - \text{Gehalt}} \quad \%$$

Schwefel in Originalmasse =

$$\text{Gewichtszunahme des Kolbens} \cdot 10 \quad \%$$

Beispiel: Angewandt: 10 g Originalmasse.
Gewichtsverlust des Tiegels nach dem Trocknen = 0,4200 g

Wasser = 4,20 %

Gewichtszunahme des Kolbens = 4,9166 g
 Gewichtsabnahme des Tiegels
 nach der Extraktion = 4,9194 g
 Schwefel in tr. Masse = $\frac{100 \cdot 10 \cdot 4,9166}{100 - 4,20} = 51,32$
Schwefel = 51,32 % in trockner Masse.
 Schwefel in Originalmasse = 4,9166 · 10 = 49,17
Schwefel = 49,17 % in Originalmasse.

Die von der wirtschaftl. Vereinigung deutscher Gaswerke vorgeschlagene Methode zur Extraktion des Schwefels weist manche Mängel auf:

- 1) Ungenauigkeit des Einstellens des Flüssigkeitsspiegels auf eine bestimmte Marke bei den Dimensionen eines Schüttelzylinders von 100 ccm Inhalt.
- 2) Damit hängt zusammen, daß man keine Gewähr dafür hat, daß man beim Herauspipettieren von 50 ccm auch genau die Hälfte der angewandten Masse erfaßt.
- 3) Der Korrektionswert von 5 ccm für das Volumen der Masse ist ganz willkürlich und hängt ganz von der Zusammensetzung der Masse ab.
- 4) Die ausserordentliche Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs kann leicht ein Verdunsten des Lösungsmittels unter Abscheidung von Schwefel bedingen, der damit der Bestimmung teilweise entgehen kann.
- ~~5) Jeder Fehler dieser Methode multipliziert sich mit 20, da man 5 g verarbeitet.~~

6) Als Fehlergrenze wird noch eine Differenz von 1 % im Schwefelgehalt als zulässig angegeben.

Dagegen wird für die vorgeschlagene Methode angeführt, daß die Schwefelbestimmungen im Soxhletapparat oder nach Drehschmidt zu hoch (bis zu 6 %) ausfielen, da hierbei alle teerigen und öligen Verunreinigungen durch das wiederholte Ausziehen mit reinem Lösungsmittel mit bestimmt werden. Die Ungenauigkeiten der Konventionmethode sollen aber durch die teilweise Berücksichtigung des Teergehaltes beim Ausschütteln mit nur 100 ccm Lösungsmittel kompensiert werden. Trotzdem sollte es aber nicht angängig sein, sich einer Methode zu bedienen, die in sich (nicht gemessene) Ungenauigkeiten birgt,

die durch andere (ebenfalls nicht gemessene) kompensiert werden sollen.

Vgl. hierzu: C.1918, II, 76, 227, 228, 664, 919.

C.1919, II, 125, 444.

Wirtschaftl. Vereinigung dtscfGaswerke, Z.f.angew.Chemie 31, S. 45, 79, 127 (1918)

Wenzel, Z.f.angew.Chemie 31, S. 78, 128, 176 (1918)

V. Hottenroth, " " 31, S. 79, 127.

E. Wolff, " " 31, S. 128;

H. Drehschmidt, " " 31, S. 128.

H. Wolff, Chem. Ztg. 42, 515 (1918)

A. Müller, " " 42, 457 (1918) Journ.f.Gasbel. 61, 470 (1918)

d) Bestimmung des Reinschwefels im Rohschwefel.

Will man den Gehalt des bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Rohschwefels an Reinschwefel bestimmen, so oxydiert man einen Teil des Schwefels mit rauchender Salpetersäure zu Schwefelsäure und fällt diese als Bariumsulfat.

Literatur: Lunge-Berl, VII. Aufl. Bd. III, S. 143.

Bunte, Gaskursus S. 215 (1929)

Weitere Methoden: B. Waeser, Handbuch d.Schwefelsäurefabrikation (1930) I, 238 ff.

Man erwärmt 1,000 g des fein gepulverten Schwefels in einem Becherglas mit aufgelegtem Uhrglas auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure, die man jeweils in kleinen Mengen zugibt. Mitunter muß man einige Körnchen Kaliumchlorat oder einige Tropfen Brom zufügen. Trotzdem dauert die vollständige Oxydation des Schwefels mehrere Stunden. Darauf dampft man mit konz. Salzsäure einige Male zur Trockene, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert von geringen Verunreinigungen in einen 1000 ccm Messkolben und füllt nach dem vollständigen Auswaschen des Filters bis zur Marke auf. Dann pipettiert man 50 ccm (= 0,05 g Rohschwefel) der klaren Lösung heraus und bestimmt die Schwefelsäure in der üblichen Weise durch Fällen mittels Bariumchlorid als Bariumsulfat.

Berechnung:

$$\text{Reinschwefel} = \frac{\text{gef. BaSO}_4 \cdot 32,06 \cdot 100}{233,42 \cdot 0,05} \quad \%$$

$$\text{Faktor } \frac{32,06}{233,42} = 0,13735; \log = 0,13782 -1$$

Beispiel: Angewandt: 1 g Rohschwefel.

Verdünnung: 1/1000/50 = 0,05 g

Gefunden: 0,3587 g BaSO₄

$$\text{Reinschwefel} = \frac{0,3587 \cdot 0,13735 \cdot 100}{0,05} = 98,53$$

$$\underline{\text{Reinschwefel}} = \underline{98,53 \%}$$

$$\underline{\text{Verunreinigungen}} = \underline{1,47 \%}$$

Schneller oxydiert man den Schwefel durch Aufschluss mit Natriumperoxyd im Eisentiegel.

Zu diesem Zweck mischt man genau 1 g des Rohschwefels mit etwa 5 g reinstem Natriumperoxyd im Eisentiegel, überschichtet mit etwas Peroxyd und erhitzt allmählich auf dunkle Rotglut, bis die Schmelze ruhig fließt und klar ist, was nach 5 - 10 Minuten der Fall ist. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegel im Becherglas mit dest.-Wasser aus, säuert mit verdünnter Salzsäure an und filtriert die durch etwas in Lösung gegangenes Eisen gelb gefärbte Lösung in einen 1000 ccm Messkolben. Nach dem Auswaschen des Filters mit dest.-Wasser und Auffüllen des Kolbens bis zur Marke pipettiert man 50 ccm heraus und bestimmt die Schwefelsäure wie oben als Bariumsulfat.

Berechnung: (wie oben).

Beispiel: Angewandt: 1 g Rohschwefel.

Verdünnung: 1/1000/50 = 0,05 g.

Gefunden: 0,3593 g BaSO₄

$$\text{Reinschwefel} = \frac{0,3593 \cdot 0,13735 \cdot 100}{0,05} = 98,70 \%$$

$$\underline{\text{Reinschwefel}} = \underline{98,70 \%}$$

$$\underline{\text{Verunreinigungen}} = \underline{1,30 \%}$$

Diese Methode zur Wertbestimmung des Rohschwefels hat den Nachteil, daß man mit Rücksicht auf die Menge des auszuwiegenden Bariumsulfats nur 0,05 - 0,1 g Schwefel verarbeiten kann, wodurch sich Fehler bei der Bestimmung des Bariumsulfats mit 2000 bzw. 1000 multiplizieren.

Die von E. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chemie 31, 128 (1918); C. 1918, II, 664. vorgeschlagene Oxydation des Rohschwefels durch Schmelzen mit einem Gemisch von Kalisalpetersoda erscheint wegen der umständlichen Innehaltung der Ver-

suchsbedingungen und der langen Zeitdauer nicht empfehlenswert.

Andere Verfahren, wie z.B. das Ausziehen des Rohschwefels mit Aether oder konz. Schwefelsäure, versagen dagegen ganz.

Nach H. Fleischer (Zellstoff und Papier 1, 73 (1921); C. 1921, IV, 828) soll man jedoch den Gehalt des ausgezogenen Rohschwefels an teerigen und öligen Verunreinigungen auf höchstens 0,25 % beschränken können, indem man vor der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zu 10 g der trockenen Masse etwa 1 g Blutkohle und 0,5 g Pottasche, gut gemischt, zusetzt. Vgl. dazu auch E. Opfermann, Zellstoff und Papier 1, 1006 (1921); C. 1922, II, 1249.

Dagegen erscheint das von D. Stavorinus (Gas und Wasserfach 69, 790 (1926); C. 1927, I, 1100, vgl. auch H. Steinkamp, Gas Age-Record 67, 53 (1931). C. 1931, I, 1707.) angegebene Verfahren sehr brauchbar, wobei man die Masse mit kaltem Schwefelkohlenstoff auszieht, indem man den Schwefelkohlenstoff in einer Hülse erst durch die Masse und dann durch aktive Kohle laufen lässt. Im einzelnen verfährt man in Anlehnung an das Original folgendermaßen:

Als Extraktionsrohr verwendet man ein Glasrohr von etwa 25 mm l.W., dessen zylindrischer Teil 150 mm Länge hat und zu einer 50 mm langen Spitze ausgezogen ist, die in eine schräge Öffnung von 2 - 3 mm l.W. endet. Das ganze Rohr besitzt demnach eine Länge von 200 mm und hat etwa 60 ccm Inhalt.

Eine gute Durchschnittsprobe der getrockneten Masse wird durch ein Seidenflorbronzesieb B 60 (3600 Maschen pro cm^2 , d.h. 0,1 mm Maschenweite) gesiebt. Dann bringt man in die Spitze des Rohres einen kleinen Wattebausch, den man leicht und gleichmäßig andrückt, schichtet darauf 5 g ebenso fein abgeseibte aktive Kohle (Stavorinus verwendet aktive Kohle in Form von „Norit medicinale, feinst gepulvert“) und darüber genau 10 g der gepulverten Probe. Durch leises Klopfen erreicht man jeweils eine gleichmäßige Verteilung. Die ausgezogene Spitze der Hülse ragt durch einen doppelt durchbohrten Stopfen in einen tarierten Kolben von 250 ccm Inhalt, während die andere Bohrung mit Glasrohr und Schlauchableitung

versehen ist. Nun füllt man 40 ccm Schwefelkohlenstoff in das Rohr. Dieser passiert erst die Masse und löst hier den Schwefel, darauf die Kohle, wo Teer und Öl zurückgehalten werden, und beginnt dann nach etwa 10 - 15 Minuten aus dem Rohr in den Kolben zu tropfen. Nach etwa 2 - 3 Stunden ist die Schwefelkohlenstofflösung abgelaufen. Man füllt nun nochmals 40 ccm Schwefelkohlenstoff nach und lässt wiederum ablaufen. Danach ist der Schwefel schon fast vollständig extrahiert. Ein dritter Auszug lieferte beim Abdunsten des Lösungsmittels nur noch 0,0184 g Schwefel, d.h. 0,18 %. Man kann den Schwefel demnach mit 120 ccm Schwefelkohlenstoff in 6 - 8 Stunden quantitativ ausziehen. Das Lösungsmittel wird in einem Heizbad abgedunstet und der Schwefel in der üblichen Weise gewogen. Die Wertbestimmung ergab einen Gehalt von 99,81 % Reinschwefel in dem extrahierten Schwefel.

Berechnung:

$$\text{Schwefel} = \frac{\text{Gewichtszunahme in g} \cdot 100}{\text{angewandte Menge}} \quad \%$$

Beispiel: Angewandt 10 g.

Gewichtszunahme des Kolbens = gef. Schwefel = 5,3298 g

$$\text{Schwefel} = \frac{5,3298 \cdot 100}{10} = 53,298 \%$$

$$\text{Schwefel} = \underline{53,30 \%}$$

Das Verfahren hat den Vorteil, daß es einfach ist und die Extraktion ohne besondere Überwachung vor sich geht.

Die Dauer der Analyse ist nicht viel grösser als bei den anderen Extraktionsverfahren auch. Außerdem erhält man den extrahierbaren Schwefel in reiner Form. Eine Vergleichsuntersuchung einer Masse ergab folgende Werte für den Schwefelgehalt, bezogen auf trockene Masse:

- 1) 51,08 % Schwefel (nach der Konventionmethode)
- 2) 54,14 % " (nach der Extraktion im Soxhlet)
- 3) 53,30 % " (nach der Methode von Stavorinus)

In dem bei der Extraktion im Soxhletapparat gewonnenen Rohschwefel wurde der Reinschwefel zu 98,70 % bestimmt, was einen Gehalt von 53,44 % an Reinschwefel in der Masse entspricht.

3) Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung. (Methode nach O. Pfeiffer.)

Literatur: O. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 48, 977 (1905); C. 1905, II, 1831. B.H.M., Het. Gas 42, 301 (1922); C. 1923, II, 774. Vgl. auch Lunge - Berl VII, Aufl. III, 143.

Man verbrennt eine gewogene Menge der trockenen Masse in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche zu Schwefeldioxyd, das im Überschuss von Natronlauge absorbiert wird, worauf man den Überschuss an Lauge mit Schwefelsäure zurücktitriert.

Zur Verbrennung dient eine 2 - 3 Liter fassende Flasche mit weitem Hals, die durch einen Gummistopfen verschlossen ist, In diesem sitzt ein starker Draht, dessen herabhängendes Ende rechtwinklig und zu einer Schleife umgebogen ist. Man formt aus einer naß gemachten Scheibe Asbestpappe (Ø 20-30 mm) ein wenig vertieftes Näpfchen, das getrocknet und ausgeglüht wird, Nun wird die Flasche mit 50 ccm n/1 Natronlauge unter Zusatz von 50 ccm Wasser und 5 ccm Perhydrol beschickt. Dieses muß absolut säurefrei sein, anderenfalls ist der Laugeverbrauch von 5 ccm in einer besonderen Probe zu bestimmen und nachher zu berücksichtigen. Man benetzt dann die Wandungen durch Umschwenken der Flasche mit der Lauge und füllt die Flasche mit Sauerstoff. Darauf bringt man eine genau gewogene Substanzprobe (0,5-1 g) in das Asbestnäpfchen, übergießt mit einigen Tropfen reinen Alkohols, zündet diesen an und bringt die Probe sofort in die Flasche, worauf der Stopfen mäßig fest angedrückt wird. Eine weitere Sicherung ist durchaus entbehrlich, da bei der Verbrennung ein ziemlich starkes Vakuum in der Flasche entsteht.

Zunächst brennt der Alkohol mit heller Flamme ab, worauf der Schwefel mit bläulicher Flamme unter schwachem Glühen der Masse in wenigen Minuten verbrennt. Nach ½ Stunde ist die Absorption des Schwefeldioxyds beendet. Man setzt nun dem Flascheninhalt etwas Methylorange zu und titriert den Laugenüberschuss mit n/1 Schwefelsäure zurück.

Berechnung: 1 ccm n/1 Natronlauge = 0,01603 g Schwefel.

$$\text{Schwefel} = \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 0,01603 \cdot 100}{\text{angew. Menge}} \%$$

Beispiel: Angewandt: 1 g Masse.
Vorgelegt: 50,00 ccm n/1 NaOH
Zurücktitriert: 16,40 " n/1 H₂SO₄
Verbraucht: 33,60 ccm n/1 NaOH
Schwefel = $\frac{33,60 - 0,01603 \cdot 100}{1} = 53,86 \%$
Schwefel = 53,86 % in der trockenen Masse.

Diese Methode ist schnell und handlich auszuführen.
Da man die Verbrennung auch mit der feuchten Masse ausführen kann, sofern der Wassergehalt nicht allzuhoch ist, so bietet diese Methode ein gutes Hilfsmittel zur schnellen Wertbestimmung und Beurteilung einer verbrauchten Masse.

4) Bestimmung des Cyans.

a) Methode nach Feld.

Literatur: W. Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 561 (1903);
C. 1903, II, 1398.

R. Witzek, Journ. f. Gasbel. 47, 545 (1904);
C. 1904, II, 479.

Bunte, Gaskursus S. 217.

~~Lunge - Berl III - Band S. 146 (7. Aufl.)~~

H.G. Colman: The Analyst 33, 261 (1908);
C. 1908, II, 638.

Journ. f. Gasbel. 53, 583 (1910);
C. 1910, II, 1167.

G. Anderson: Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 532,
(1914); C. 1914, II, 1331.

Journ. f. Gasbel. 58, 79 (1915);
C. 1915, I, 1020.

Die Methode beruht auf der Spaltung der Eisencyanverbindungen durch lösliche Quecksilbersalze und nachfolgende Zersetzung des Quecksilbercyanids durch Säure und Destillation der gebildeten Blausäure, die in Alkalilauge aufgefangen und mit Silbernitratlösung titriert wird.

Erforderliche Lösungen;

- ca. 2n Ferrosulfatlösung: 27,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm H_2O ,
 " 8n Natronlauge: 32 g NaOH in 100 ccm H_2O .
 " 6n Magnesiumchloridlösung: 61 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm H_2O .
 " n/5 Quecksilberchloridlösung: 27,2 g HgCl_2 in 1000 ccm H_2O .
 " 8n Schwefelsäure: 39,2 g konz. H_2SO_4 in 100 ccm H_2O .
 " n/4 Jodkaliumlösung: 4,2 g KJ in 100 ccm H_2O .

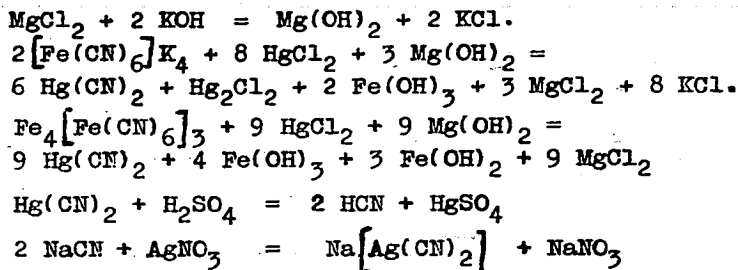
Ausführung: Da beim Trocknen der Gasreinigungsmasse bei 70°C schon Verluste an leicht flüchtigem Ammoniumcyanid entstehen können, so geht man zweckmäßig von der Originalmasse aus.

Von dieser werden 2,000 g mit 1 ccm 2n Ferrosulfatlösung und 5 ccm 8n Natronlauge fünf Minuten lang innig verrieben, wobei die Alkalicyanide in komplexe Ferrocyanide übergeführt werden. Man vermischt dann zur Vermeidung von Klumpenbildung und dadurch bedingte Erschwerung des nachherigen Reaktionsverlaufs unter weiterem Rühren mit etwa 10 ccm Magnesiumchloridlösung und spült den Brei mit heißem Wasser in einen etwa 750 ccm Rundkolben. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm Magnesiumchloridlösung und soviel Wasser, daß das Volumen etwa 200 ccm beträgt, wird der Brei etwa fünf Minuten lang zur Verflüchtigung des durch hydrolytische Spaltung des überschüssigen Magnesiumchlorids in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoffs gekocht. Darauf gibt man 100 ccm heiße Quecksilberchloridlösung zu, wodurch das Eisencyanid unter Bildung von Quecksilbercyanid und Eisenhydroxyd zersetzt wird, und kocht weitere 10 Minuten. Man verbindet nun den Kolben mit dem Destillationsaufsatz, der aus einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Tropftrichter und Tropfenfänger besteht, und destilliert nach Zusatz von 30 ccm 8n Schwefelsäure die übergehende Blausäure am absteigenden Liebigkühler in ein Zehnkugelrohr mit einer Vorlage von etwa 25 ccm n Natronlauge und 50 ccm Wasser. Nach etwa 25 - 30 Minuten bricht man die Destillation ab, spült den Inhalt des Zehnkugelrohrs in einen Erlenmeyer, verdünnt auf etwa 300 ccm und titriert nach Zusatz von 5 ccm n/4 Jodkaliumlösung die Blausäure in der alkalischen Lösung mit n/10 Silbernitrat. Die Titration ist beendet, sobald der einfallende Tropfen Silbernitrat nicht mehr gelöst wird, sondern eine gelblich milchige Trübung von Jodsilber auftritt.

Sollte das Destillat Schwefelwasserstoff enthalten, so schüttelt man es erst mit etwas Bleicarbonat durch und filtriert.

Berechnung:

Die obigen Umsetzungen vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:



Nach der letzten Gleichung zeigt

1 Ag 2(CN) an. Es entspricht daher

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm n/10 AgNO}_3 &= \frac{2 \text{ HCN}}{10000} = \frac{2 \cdot 27,016}{10000} = 0,005403 \text{ g HCN} \\ &\quad (\log 0,73265-3) \\ &= \frac{2 \text{ CN}}{10000} = \frac{2 \cdot 26,008}{10000} = 0,005202 \text{ g CN} \\ &\quad (\log 0,71614-3) \\ &= \frac{\text{K}_4 [\text{Fe(CN)}_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}}{3 \cdot 10000} = \frac{422,35}{30000} = 0,01408 \text{ g} \\ &\quad \text{K}_4 [\text{Fe(CN)}_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \quad (\log 0,14855-2) \\ &= \frac{\text{Fe}_4 [\text{Fe(CN)}_6]_3}{9 \cdot 10000} = \frac{859,02}{90000} = 0,009545 \text{ g Fe}_7(\text{CN})_{18} \\ &\quad (\log 0,97976-3) \end{aligned}$$

$$\% \text{ Berliner Blau} = \frac{\text{verbr. ccm n/10 AgNO}_3 \cdot 0,009545 \cdot 100}{\text{Einwage}} \quad (\text{in Originalmasse})$$

Will man den Gehalt an Berliner Blau in der trockenen Masse angeben, so wird dieser auf Grund einer Wasserbestimmung in einer gesonderten Probe (s.o.) nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\% \text{ Berliner Blau} = \frac{\% \text{ Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{Orig.}) \cdot 100}{100 - \text{H}_2\text{O}} \quad (\text{trockene Masse})$$

Beispiel: Angewandt: 2,000 g Einwage (Originalmasse)

Verbraucht: 1) 3,15 ccm n/10 AgNO₃
2) 3,25 ccm n/10 AgNO₃

$$\begin{aligned} \% \text{ Berliner Blau} &= 1) \frac{3,15 \cdot 0,009545 \cdot 100}{2} ; \\ &= 2) \frac{3,25 \cdot 0,009545 \cdot 100}{2} ; \end{aligned}$$

1) % Berliner Blau = 1,503

2) % Berliner Blau = 1,551

Berliner Blau = 1,53 % (Originalmasse)

Umgerechnet auf trockene Masse (H₂O = 4,18 %):

% Berliner Blau = $\frac{1,53 \cdot 100}{100 - 4,18}$;

% Berliner Blau = 1,60 % (trockene Masse).

Durch Einsetzen der entsprechenden Zahlen erhält man den Gehalt der Masse an CN usw.

b) Methode nach Knublauch. (Konventionmethode)

Literatur: Journ. f. Gasbel. 32, 450 (1889).

" " " 35, 221 (1892).

Lunge - Berl VII. Aufl. III, 144.

Bunte, Gaskursus S. 216 (1929)..

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Masse mit Kalilauge ausgelaugt, aus der Lösung das Ferrocyan mittels Eisenchlorid und Salzsäure als Berliner Blau abgeschieden und dieses wieder in Kalilauge gelöst wird. In dieser Lösung wird das Cyaneisen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Hilfe einer auf Ferrocyaniumlösung von bekanntem Gehalt empirisch eingestellten Kupfersulfatlösung titriert. Das Ende der Titration wird durch das Ausbleiben der Blaureaktion bei der Tüpfelprobe gegen Eisenchlorid angezeigt.

Die Methode gilt heute durch die Feld'sche Methode als überholt; sie liefert etwas niedrigere Werte als diese und ist außerdem sehr umständlich und zeitraubend.

Vgl. dazu: Lunge - Berl, III, S. 144, 146, 148.

W. Feld. Journ. f. Gasbel. 46, 561 (1903); C. 1903, II, 1398

O. Bernheimer + F. Schiff, Chem. Ztg. 26, 227 (1902); C. 1902, I, 952.

H. Lührig, Chem. Ztg. 26, 1039 (1902); C. 1902, II, 1433

Popplewell, Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 225 (1901)

G. Anderson, Z.f. angew. Chem. 27, 532 (1914); C. 1914, II, 1331.

" " Journ. f. Gasbel. 58, 79 (1915); C. 1915, I, 1020.

A. Müller, Chem. Ztg. 42, 457 (1918); C. 1918, II, 919.