

### Über eine Methode zur Bestimmung der Ferrocyanverbindungen in gebrauchten Gasreinigungsmassen.

Von

Ed. Donath und B. M. Margosches.

(Mittheilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.)

Die Bestimmung von Ferrocyanverbindungen ist eine dem technischen Chemiker häufig vorkommende analytische Aufgabe, sei es bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes nach dem alten, immer mehr zurückgehenden Verfahren aus stickstoffreichen Abfällen und Potasche, oder bei der jetzt immer mehr sich entwickelnden Fabrikation aus gebrauchten Gasreinigungsmassen, oder bei irgend einem der anderen neueren Verfahren.

Für die Bestimmung des Blutlaugensalzausbeute in der rohen Schmelze nach dem alten Verfahren besitzen wir bereits eine von Zulkowsky<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit angegebene maassanalytische Methode; für die quantitative Bestimmung des Berlinerblaus in gebrauchten Gasreinigungsmassen, dem nahezu werthvollsten Bestandtheil derselben, sind ebenfalls bereits mehrere diesbezügliche Verfahren veröffentlicht worden<sup>2)</sup>.

Häufig vorkommende Untersuchungen solcher Gasreinigungsmassen haben uns jedoch veranlasst, ein etwas expeditiveres und dabei doch genaues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Ferrocyanverbindungen zu suchen, und glauben wir ein solches in dem im Folgenden beschriebenen gefunden zu haben.

Es beruht darauf, dass, während sowohl Ferro- als auch Ferricyanalkalien in saurer Lösung gegen die meisten, auch energischer oxydierende Agentien ziemlich beständig sind, sie durch solche in alkalischer Lösung leicht eine Zersetzung erfahren, wobei alles Eisen derselben in Form eines hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlages ausgeschieden wird, in welchem sich dasselbe leicht quantitativ bestimmen lässt.

<sup>1)</sup> Dingl. 249, 68 (1883).

<sup>2)</sup> C. Moldenhauer und W. Leybold, Journ. f. Gasbel. 1889, 155; Knublauch, ebend. 1889, 450; Gasch, ebend. 1889, 166; Drehschmidt, ebend. 1892, 221.

Bringt man zum Beispiel Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit bromirter Natronlauge<sup>3)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt gar keine Veränderung ein, beim Erwärmen beziehungsweise anhaltenden Kochen scheidet sich jedoch unter starker Gasentwicklung ein äusserst dichter, pulveriger, schwerer, schön ziegelrother Niederschlag ab; dabei wird, wie qualitative Reactionen gezeigt haben, das Ferrocyanalkali zuerst in Ferricyanalkali überführt und letzteres erst dann bei weiterer Oxydation in der angegebenen Weise völlig zersetzt; die Reaction geht demnach in zwei Phasen vor sich. Lässt man den schweren pulverigen Niederschlag (über dessen nähere Constitution wir gelegentlich einer anderen Arbeit später weitere Mittheilungen machen werden) durch einige Stunden absitzen, filtrirt und wäscht ihn, so lässt sich aus demselben durch Ermittelung des Eisengehaltes nach einer der wohl bekannten gangbaren Methoden die Menge des Ferrocyanalkaliums, bezogen auf krystallisirtes Salz mit drei Moleculen Wasser<sup>4)</sup>  $= K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2 O$  durch Multiplication des gefundenen Eisens mit dem Factor 7,5476<sup>5)</sup> bez. des wasserfreien Salzes mit 6,5833 feststellen.

Zu diesem Zwecke kann man entweder den Niederschlag auf dem Filter mit verdünnter warmer Salzsäure lösen und in der Lösung das Eisenhydroxyd mit Ammoniak in gewohnter Weise fällen; oder aber man trocknet das Filter sammt dem pulverigen Niederschlag, bringt denselben möglichst vollständig in ein kleines Kölbchen, verascht das Filter, schmilzt behufs Aufschliessen dieser

<sup>3)</sup> Die Bereitung der bromirten Lauge ist dieselbe, wie sie für die Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser benutzt wird. Man löst 80 g Natriumhydroxyd in Wasser, verdünnt nach dem Erkalten auf ein Liter und fügt unter kräftigem Umschütteln 20 cc Brom hinzu. (Post., Chem.-techn. Analyse. 2. Aufl. S. 170.)

<sup>4)</sup> Es erscheint uns zweckmässig, den Gehalt an Ferrocyanverbindungen in Gasreinigungsmassen durch die äquivalenten ausbringbaren Mengen an  $K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2 O$  auszudrücken. Allerdings ist der Umstand, dass das gefundene Eisen mit einem so grossen Factor zu multipliciren ist, ein Nachtheil, doch ist andererseits zu berücksichtigen, dass die maassanalytische Bestimmung unter den speciell gegebenen Verhältnissen eine genaue ist.

<sup>5)</sup> Atomgewicht von L. Meyer u. K. Seubert.

kleinen Eisenoxydmenge mit Kaliumhydro-sulfat, fügt die Schmelze zum anderen Theil hinzu und löst in verdünnter Schwefelsäure, reducirt mit Zink und titirt mit Permanganat.

Auch kann man in diesem Falle sich des Verfahrens von Donath und Jeller<sup>6)</sup> mit Vortheil bedienen.

Unsere Versuchsreihe gab uns gut übereinstimmende Resultate und wollen wir hier anführen, dass unser Ausgangsmaterial einen Gehalt von 99,6 Proc. krystallisirtes Ferrocyan-kalium enthielt und wir bei der Anwendung unseres Verfahrens einen um 0,2 bis 0,4 Proc. geringeren Procentgehalt erlangten. Statt bromirter Lauge könnte man als Oxydations-mittel auch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung anwenden. Erwärmt man Lösungen von Ferrocyankalium mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so wird letzteres sehr rasch reducirt, wobei sich selbstverständlich ein hydratisches Mangan-superoxyd neben dem oben geschilderten Niederschlag, der das dem Ferrocyankalium entsprechende Eisenoxyd enthält, ausscheidet. Fügt man nun weiters bis zur bleibenden Rothfärbung Permanganat hinzu, versetzt mit verdünnter Salzsäure und erwärmt, so wird dieser Niederschlag ebenso wie das überschüssige Permanganat unter Chlorentwicklung zersetzt, und wenn man das gebildete Chlor durch Eindampfen entfernt, so kann man nach dem entsprechenden Verdünnen der Lösung nach der Acetatmethode das vorhandene Eisen vom Mangan grösstentheils trennen, und in dem nach dem Glühen des ausgewaschenen manganhaltigen basischen Eisenacetats das Eisen mit Permanganat maassanalytisch bestimmen, wobei der eventuelle Mangangehalt bekanntlich das Resultat nicht beeinträchtigt.

Zweifellos jedoch ist die Anwendung bromirter Lauge zur Durchführung dieser Bestimmung einfacher und trotz des etwas kostspieligen<sup>7)</sup> Oxydationsmittels empfehlenswerther.

Was nun die technische Anwendung dieses Verfahrens anbelangt, so wird dieselbe zur Untersuchung von gebrauchter Gasreinigungsmasse in folgender Weise durchgeführt.

Die Gasreinigungsmasse enthält bekanntlich noch vorzugsweise Schwefel und eine nicht unbeträchtliche Menge theeriger schwer flüchtiger Substanzen<sup>8)</sup>.

Zur Bestimmung des Berlinerblau bez. der Ferrocyanverbindungen in derselben wurde sie im feingepulverten Zustand mit überschüssiger, etwa 15 Proc. Kalilauge unter schwachem Erwärmen längere Zeit digerirt, um die Umsetzung des Berlinerblau in Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium vollständig zu bewirken; dann, wegen der Einwirkung der stärkeren Lauge auf Papier, die Flüssigkeit entsprechend verdünnt, der Rückstand abfiltrirt, auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge noch betröpfelt bis zum Verschwinden der Ferrocyankaliumreaction und ausgewaschen.

Dieses etwas mühsame und zeitraubende Verfahren der Zersetzung der gebrauchten Gasreinigungsmasse mit Ätzkali haben wir später verlassen und uns statt dessen behufs der Vorbereitung im Wesentlichen des Verfahrens von C. Moldenhauer und W. Leybold<sup>9)</sup> bedient.

Von der gebrauchten Reinigungsmasse wird ein Theil im eisernen Mörser rasch zerstoßen, durchgemischt und davon 50 g abgewogen. Man bringt diese Menge in einen Literkolben und fügt 100 bis 150 cc einer 15 Proc. Ätzkalilösung hinzu. Der Literkolben wird nun durch geraume Zeit unter häufigem Umschwenken auf ein warmes Sandbad gestellt, sodann wird mit destillirtem Wasser aufgefüllt und zwar auf 1030 cc, da die von den oben genannten Autoren mit den üblichen Massen angestellten Versuche ergaben, dass der Rückstand von 50 g bei dieser beschriebenen Zersetzung im Mittel mit nur geringen Abweichungen 30 cc an Volumen einnimmt. Nach gründlichem Schütteln der in einen geräumigen Kolben gebrachten Mischung wird durch ein Faltenfilter filtrirt und in einem aliquoten Theile dieses braungelben bis röthlichbraunen Filtrates der Gehalt an Ferrocyankalium nach dem oben von uns angegebenen Verfahren ermittelt. Dabei ist vorzugsweise die maassanalytische Bestimmung des Eisens als Oxydul mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung zu empfehlen. Noch befriedigendere Resultate erhält man, wenn man die gebrauchte Gasreinigungsmasse zuerst zur Entziehung des Schwefels und des grössten Theiles der theerigen Substanzen mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und dann den getrockneten Extractionsrückstand der beschriebenen Behandlung unterzieht. Es scheint dies darin begründet zu sein, dass durch die einhüllenden theerigen Substanzen und den Schwefel (welche

bis gegen 7 Proc. theeriger Substanzen, wobei aber auch noch in dem Extractionsrückstand sich ein Gehalt an letzteren ergab.

<sup>9)</sup> J. f. Gasbeleuchtung 1889, 157.

<sup>6)</sup> Z. anal. Ch. 1886, 361.

<sup>7)</sup> Das Brom kann ja aus den Rückständen immer wieder regenerirt werden.

<sup>8)</sup> Der von uns durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Schwefel solcher Gasreinigungsmasse enthielt nach unseren analytischen Versuchen

zum Theil allerdings auch in Lösung gehen) sich geringe Mengen des vorhandenen Berlinerblaus der bekannten Umsetzung durch Ätzkali in Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd vielleicht entziehen.

Bei einer von uns untersuchten, besonders reichen Gasreinigungsmasse erhielten wir bei vier Versuchen auf krystallisirtes Ferrocyankalium gerechnet 14,3, 14,54, 14,51 und 14,65 Proc. und nach einem anderen Verfahren ergaben sich 14,48 Proc.

Nach dem von uns angewendeten Verfahren wird nicht nur der Ferrocyanengehalt, der dem Berlinerblau als solchem entspricht, sondern auch der in Form von anderen Ferrocyanverbindungen, die in den Gasreinigungsmassen enthalten sein können, mitbestimmt. Da uns rohe Blutlaugensalzschnmelze nicht zur Verfügung stand, so konnten wir diese Methode zur Bestimmung der Blutlaugensalzausbeute aus solchen Schnmelzen nicht anwenden. Wir zweifeln jedoch nicht nach allen uns sonst bekannten Erfahrungen, dass sie auch in diesem Falle sehr gut anwendbar ist.

Die Producte der Einwirkung von unterbromigsauren Alkalien in alkalischer Lösung auf Ferrocyankalium sind anders, wie im gleichen Falle bei Kaliumpermanganat.

Soweit wir bis jetzt gefunden haben, dürfte sich der Verlauf des chemischen Processes nicht durch eine einzige Umsetzungs-gleichung ausdrücken lassen. Wir haben begonnen, denselben im Zusammenhange mit der Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel auf Cyanide und Rhodanide weiter zu untersuchen und behalten uns diesbezüglich weitere Mittheilungen vor.

## Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenindustrie. II., III. und IV. Quartal 1898.

Von

Dr. A. Buntrock.

[Schluss von S. 329.]

Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe.

Auf diesem Gebiete sind technisch werthvolle Neuerungen nicht zu verzeichnen. Nach längerem Prüfungsverfahren ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik das Pat. 97 675 vom Jahre 1893 endlich ertheilt worden, in welchem die Darstellung der nach dem Verfahren des D.R.P. 88 046 und dessen Zusätzen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. intermediär entstehenden Oxy-naphtindophenolthiosulfosäuren bez. -sulfide durch gemeinsame Oxydation von Derivaten

des 1.2-Amidonaphtols, insbesondere der 1.2-Amidonaphtol-6-sulfosäure mit p-Diamidothiosulfosäuren oder auch mit den entsprechenden Mercaptanen oder Sulfiden beschrieben wird. Um die Anwendung eines Oxydationsmittels zu vermeiden, kann an Stelle der Amidonaphtolsulfosäure die entsprechende Nitrosonaphtolsulfosäure zur Einwirkung auf die oben genannten Schwefel-derivate gebracht werden. Durch Behandlung der so entstandenen geschwefelten Oxy-naphtindophenole mit conc. Schwefelsäure entstehen (D.R.P. 96 690 der Badischen Anilin- und Sodafabrik) blaue Thiazin-farbstoffe, deren Darstellung den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. auf einem etwas anderen und wohl einfacheren Wege geschützt ist. Das D.R.P. 96 690 ist daher auch abhängig von den Patenten 90176, 87899 und 84233 der letztgenannten Firma.

Methylenblauartige, violettstichig blaue bis grünlich blaue Farbstoffe werden nach Kehrman (D.R.P. 96 859) sowie nach dem franz. Pat. 272 308 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation erhalten, wenn an Stelle des von Bernthsen beschriebenen, mit primären, secundären und tertiären Aminen unter Bildung von Thioninen reagirenden Imidodithiodiphenylimids selbst dessen Lenkibase, das p-Amidodithiodiphenylamin, bei Gegenwart eines Amins oxydirt wird. Während primäre und secundäre Amine meist schon in der Kälte glatt reagiren, entstehen mit tertiären Aminen die Farbstoffe etwas schwieriger, wahrscheinlich weil hierbei ein Alkyl abgespalten wird. Nicht nur einfache, sondern auch halogenirte und nitrirte Amine sowie auch Amidoazoverbindungen lassen sich mit p-Amidodithiodiphenylamin vereinigen; letzteres wird zweckmässig als Chlorzinkdoppelsalz verwendet.

Ob der nach dem amerikan. Pat. 607 408 von Dahl & Co. durch gemeinschaftliche Oxydation von  $\beta$ -Dinaphtylmetaphenylendiamindisulfosäure und Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure, sowie Kochen des oxydirtten Productes mit Soda erhaltene Farbstoff als ein Thiazinfarbstoff anzusehen ist, erscheint mehr oder weniger zweifelhaft. In Bezug auf Lichtechtheit genügt der Farbstoff nur bescheidenen Ansprüchen.

Eine eigenthümliche, bisher nicht sicher aufgeklärte Veränderung erleiden Oxazin-farbstoffe bei der Behandlung mit Bisulfatlösungen unter Druck. Im Allgemeinen werden klarere und blauere Farbstoffe im Verhältniss zum Ausgangsproduct erhalten. L. Durand, Huguenin & Co. (franz. Pat. 275 798) gewinnen durch Einwirkung wäss-