

Bestimmung von Blausäure im Koksgas.

1. Literatur.

- Drehschmidt und Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 561 ff. (1903).
 Lunge - Beel 7. Aufl. III, 99.
 F. Bunte, Zum Gaskursus S. 190 (1929).
 K. Keller, Laborat.-buch f. d. Kokerei- u. Teerprod. Ind. der Steinkohle S. 54 (1923).
 T. Glud, Handbuch der Kokerei II, 84, 85 (1928).
 H.A.J. Pieters u. K. Penners, Het Gas 52, 382 (1932);
 C. 1932, II, 3038.- Het Gas 55, 402 (1935), C. 1936, I, 1153.
 K. Voituret, Brennstoffchemie 13, 264 (1932).
 W. Klempt u. W. Riese, Brennstoffchemie 14, 21 (1933).

2. Allgemeines.

Zwei Methoden kommen zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs im Koksgas in Betracht.

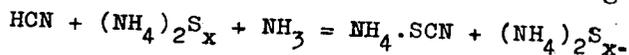
- a) die Methode von Glud und Klempt, bei der die Blausäure durch Ammoniumpolysulfidlösung in Rhodan ammonium übergeführt und als solches bestimmt wird, und
- b) die Methode von Feld, bei der die Blausäure in alkalischer Ferrosulfatlösung absorbiert und in Ferrocyan-natrium übergeführt wird. Die Bestimmung erfolgt in dies Falle durch Zersetzung der Komplexen Eisencyanverbindung und Bestimmung der zurückgebildeten Blausäure argentometrisch.

Beide Methoden geben keine ganz einwandfreien Resultate (s.u.), doch dürften die Werte den betrieblichen Erfordernissen im allgemeinen entsprechen. Dabei verdient die Polysulfidmethode in der Abänderung nach Klempt und Riese wegen ihrer einfachen Durchführung den Vorzug.

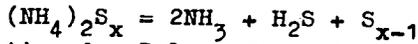
a. Polysulfidmethode.

Blausäure lagert leicht elementaren Schwefel an unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure $\text{HCN} + \text{S} = \text{HS.CN}$

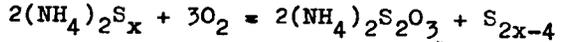
Leitet man daher blausäurehaltiges Koksgas durch eine Lösung, die den elementaren Schwefel in geeigneter Form enthält, z.B. durch eine Lösung von Ammoniumpolysulfid, so bildet sich Ammoniumrhodamid nach der Gleichung



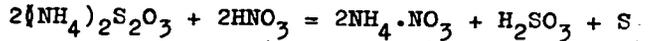
Wenn man dann anschließend das überschüssige Polysulfid durch Kochen zerstört



und das durch Oxydation des Polysulfids mit dem Sauerstoff der Luft, bzw. des Koksgases in geringer Menge gebildete Ammoniumthiosulfat



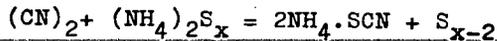
durch Erhitzen in saurer Lösung nach der Gleichung



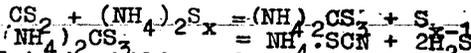
entfernt, kann man das Rhodanid nach Volhard durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung bestimmen.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind jedoch aus folgenden Gründen etwas zu hoch:

1. Zunächst wird auch das im Koksgas wenn auch nur in geringer Menge enthaltene Dicyan quantitativ als Blausäure mitbestimmt:



2. Auch der Schwefelkohlenstoff des Koksgases setzt sich mit Polysulfid, allerdings nur zu einem kleinem Teil, unter Rhodanidbildung nach den Gleichungen:

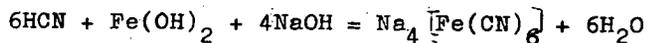


unter Zwischenbildung des unbeständigen Ammoniumtrithiocarbonats um.

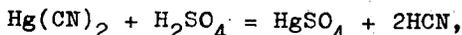
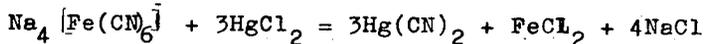
3. Gleichzeitig wird auch die Kohlensäure des Koksgases durch die ammoniakalische Absorptionslösung entfernt.

b. Methode nach Feld.

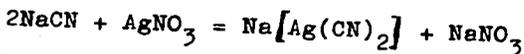
Leitet man das blausäurehaltige Koksgas durch eine alkalische Suspension von Ferrohydroxid und erhitzt die Absorptionsflüssigkeit anschließend zum Sieden, so entsteht Ferrocyanatnatrium



Setzt man dieses mit Quecksilberchlorid um und destilliert das entstandene Quecksilbercyanid mit Schwefelsäure in vorgelegte Natronlauge, so wird quantitativ Blausäure zurückgebildet



die man anschließend mit Silbernitrat nach der Gleichung



titrieren kann.

Auch die nach dieser Methode erhaltenen Werte sind nicht ganz richtig. Denn sie sind einmal zu hoch,

1. weil das im Koksgas wenn auch nur in geringer Menge enthaltene Dicyan (s.o.) zur Hälfte als Blausäure

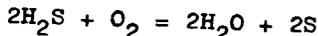


mitbestimmt wird. (Im Vergleich zur Polysulfidmethode sind die Feldschen Resultate allerdings in dieser Beziehung niedriger.

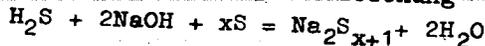
2. weil auch die Kohlensäure des Koksgases durch die stark alkalische Absorptionsflüssigkeit entfernt wird.

Sie sind andererseits zu niedrig,

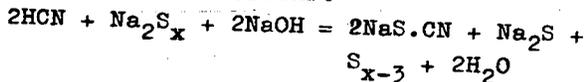
weil bei einem Koksgas, das verhältnismäßig viel Schwefelwasserstoff und Sauerstoff enthält, etwas Schwefel abgeschieden werden kann



und weil dadurch das nach der Gleichung



entstehende Polysulfid einen kleinen Teil der Blausäure in Rhodamid überführt



und so der Bestimmung entzieht.

Im folgenden werden beide Methoden beschrieben, wobei auf die kritischen Untersuchungen von Pieters u. Penners, Het Gas 55,402 (1935), verwiesen sei.

a) Polysulfidmethode.

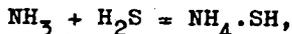
1. Literatur. W. Klempt u. W. Riese, Brennstoffchemie 14,21 (1933).
2. Reagenzien. Ammoniumpolysulfidlösung.

Man stellt sich zunächst ein 3 %iges Ammoniakwasser her. Da ein solches Wasser 30 g NH_3 im Liter enthält, so muß man nach der Gleichung

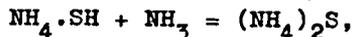
$$x = \frac{30 \cdot 100}{a \cdot b} \text{ cm}^3$$

hochprozentiges Ammoniakwasser mit einem Gehalt von a Gew.-% NH_3 und einem spez. Gew. 15° von b abmessen und mit dest. Wasser im Meßkolben auf 1000 cm^3 verdünnen, um 1 l 3 %iges Ammoniakwasser zu erhalten.

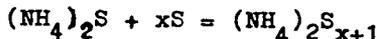
Dann sättigt man 500 cm³ dieses Wassers mit Schwefelwasserstoff



setzt den Rest des Ammoniakwassers hinzu, wobei eine klare, gelbstichige Lösung von Ammoniumsulfid entsteht



und schüttelt diese Lösung mit überschüssigen Schwefelblumen bis zur braungelben Färbung des Polysulfids



5n- Salpetersäure.

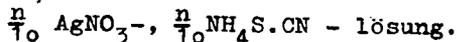
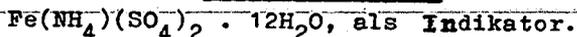
Sie enthält 315 g HNO₃ im Liter.

Man verdünnt also

$$x = \frac{315 \cdot 100}{a \cdot s} \text{ cm}^3$$

reine konzent. Salpetersäure (a = % HNO₃, s = spez. Gew. bei 15°) im Meßkolben mit dest. Wasser auf 1 l.

Kalt gesättigte Lösung von Ferriammonalaun,

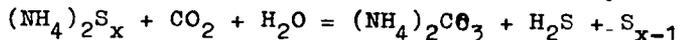


3. Apparatur.

Man verwendet zur Absorption der Blausäure zwei hintereinander geschaltete Schraubenwaschflaschen nach Friedrichs mit eingeschliffenem Einsatz und mißt die Gasmenge nachher in einer Gasuhr (vergl. Anlage, Fig. 1). Die Verkochung des Thiodulfats in saurer Lösung erfolgt anschließend in einem 250 cm³ Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem 1500 mm langen Glasrohr (Ø 6 mm) als Luftkühler (Fig. 2).

4. Ausführung.

Man füllt die beiden Waschflaschen mit je 60 cm³ Polysulfidlösung und leitet das Koksgas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 - 60 l/h hindurch. Das Gas wird anschließend in einer Gasuhr gemessen, und zwar wendet man bei Rohgas (mit 1 g HCN/m³) etwa 200 - 300 l und bei Reingas (mit 0,1 - 0,3 g HCN/m³) etwa 500 - 800 l an. Nach beendigtem Durchleiten des Gases hat sich, vor allem in der ersten Waschflasche, sehr viel elementarer Schwefel abgeschieden, hauptsächlich infolge Einwirkung der Kohlensäure des Gases auf das Polysulfid

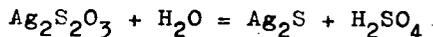


- 5 -

Die Reaktionsflüssigkeit wird nun mit dest. Wasser in ein 1 l-Becherglas gespült und (anfänglich wegen des starken Spritzens mit einem Uhrglas bedeckt) so lange gekocht, bis sie gegen Lackmuspapier neutral reagiert. Sie färbt sich beim Erhitzen erst tief dunkelbraun und wird schließlich farblos und klar, wobei sich der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt. Nachdem das überschüssige Ammoniumpolysulfid auf diese Weise zerstört worden ist, filtriert man in einen 500 cm³-Meßkolben ab, wäscht das Filter mit dest. Wasser aus und füllt das Filtrat nach dem Erkalten bis zur Marke auf.

100 cm³ der Lösung werden in einem 250 cm³ Erlemmeyerkolben mit aufgesetztem Luftkühlrohr mit 3 cm³ 5 n-Salpetersäure versetzt und 15 Minuten (nicht länger!) in gelindem Sieden gehalten. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nur so stark erwärmt wird, daß aus dem Kühlrohr keine Dämpfe entweichen, weil bei stärkerem Eindampfen der Lösung durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure infolge der größeren Konzentration der Salpetersäure und des Ammoniumrhodanids leicht Rhodanverluste auftreten können.

Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ausspülen des Kühlrohres mit dest. Wasser wird die Lösung mit 10 cm³ 5n . HNO₃ und 5 cm³ Ferriammonalaunlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ AgNO₃ bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt, worauf mit $\frac{n}{10}$ NH₄.SCN bis zur eben bleibenden rötlichen Färbung zurücktitriert wird. Der Niederschlag (von AgS.CN) darf nach längerem Stehen nicht nachdunkeln, ein Zeichen dafür, daß durch das Kochen mit Salpetersäure noch nicht alles Thiosulfat zerstört war, so daß sich mit AgNO₃ Silberthiosulfat bildet, das unter der Einwirkung des Lichts allmählich in schwarzbraunes Silbersulfid



zerfällt.

5. Berechnung.

$$\text{HCN} = \frac{1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ AgNO}_3 \cdot 0,002702 \text{ g HCN}}{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ AgNO}_3 \cdot 0,002702 \cdot 5 \cdot 1000} \cdot \frac{1000}{\text{liter Gas}} \text{ g/m}^3$$

6. Beispiel.

Rohgas. Angewandt	253 l
Zugesetzt	= 20,00 cm ³ $\frac{n}{10}$ AgNO ₃
Zurücktitriert	= 3,85 cm ³ $\frac{n}{10}$ NH ₄ S.CN
Verbraucht	= 16,15 cm ³ $\frac{n}{10}$ AgNO ₃

$$\text{HCN} = \frac{16,15 \cdot 0,002702 \cdot 5 \cdot 1000}{253} = 0,8624 \text{ g/m}^3$$

$$\text{HCN} = 0,86 \text{ g/m}^3$$

b) Feldsche Methode.

1. Literatur.

Drehschmidt u. Feld, Journ. f. Gasbeli 46,561 ff. (1903).
Die oben (S. 1) erwähnten Handbücher.

~~Auf die von Hinden (Monatsbulletin Schweiz. Gasm. 2,219~~
[1922]) vorgeschlagene Verbesserung der Methode, wonach man die
Absorptionsflüssigkeit nach dem Durchleiten des Gases durch
schwaches Erwärmen mit 3 %igem H₂O₂ erst oxydiert, sei hier
nur hingewiesen (s. Pieters u. Penners, Het Gas 55,403 [1935])
Sie ist in der folgenden Ausführungsbeschreibung noch nicht
aufgenommen.

2. Reagenzien.

2n	- Ferrosulfatlösung.	27,8 g FeSO₄ · 7H₂O in 100	
8n	- Natronlauge.	32,0 g NaOH	cm ³ Wasser
6n	- Magnesiumchlorid- lösung	61,0 g MgCl ₂ · 6H ₂ O	"
$\frac{n}{5}$	- Quecksilberchlorid- lösung	27,2 g HgCl ₂	"
8n	- Schwefelsäure	39,2 g konz. H ₂ SO ₄	"
$\frac{n}{4}$	- Kaliumjodidlösung	4,2 g KJ	"
$\frac{n}{10}$	- AgNO ₃ -lösung		

3. Ausführung.

Man leitet das Koksgas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 - 60 l/h durch zwei Friedrichssche Schraubenwaschflaschen mit eingeschliffenem Einsatz, von denen jede mit 20 cm³ 8n-NaOH, 10 cm³ 2n-FeSO₄ und etwa 30 cm³ dest. Wasser

beschickt ist. Das Gas wird in einer nachgeschalteten Gasuhr gemessen, wobei man für Rohgas (mit 1 g HCN/m³) bis höchstens 150 liter und für Reingas (mit 0,1 - 0,3 g HCN/m³) etwa 300 - 500 l Gas anwendet.

Die durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff und Bildung von Eisensulfid schwarz gefärbte Absorptionsflüssigkeit wird mit wenig Wasser in einem Erlenmeyerkolben gebracht, aufgekocht und nach dem Absitzenlassen filtriert. Der Rückstand wird samt dem Filter mit 10 cm³ Sn-NaOH und etwas dest. Wasser im Becherglas 5 Min. lang gekocht. Nach dem Absitzenlassen wird wieder filtriert und das Filtrat dem ersten Filtrat zugefügt. Die letztere Operation wird bei Rohgas noch zwei mal wiederholt. Denn das Behandeln des Filtrerrückstandes mit starker Natronlauge hat sich als notwendig erwiesen, da der Teer die sich zuerst bildenden Teilchen von Berlinerblau erfahrungsgemäß so dicht einschließt, daß die Umwandlung in Ferrocyanat durch das überschüssige Alkali verhindert wird.

Die filtrierte Absorptionsflüssigkeit wird nun zusammen mit den alkalischen Auszügen des Rückstandes mit wenig Wasser in einen für die Destillation bestimmten 1 l-Rundkolben gespült und mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Hierauf setzt man 5 cm³ Sn-NaOH und 75 cm³ 6n-MgCl₂-Lösung (zur Vermeidung der Klumpenbildung und der dadurch bedingten Erschwerung des nachherigen Reaktionsverlaufs) langsam zu und hält etwa 15 Minuten lang im Kochen. Zu der kochenden Lösung fügt man jetzt 70 cm³ kochende Quecksilberchloridlösung zu und erhitzt weitere 10 Minuten.

Dann verbindet man den Kolben mit einem Destillationsaufsatz, der aus einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Tropftrichter und Tropfenfänger besteht, und destilliert nach Zusatz von 30 cm³ Schwefelsäure die übergehende Blausäure am absteigenden Liebigkühler in eine geeignete Absorptionsvorlage (z.B. Zehnkugellohr, Arko-Absorptionsrohr, Schottsche Gaswaschflasche o.ä.) mit einer Füllung von 25 cm³ $\frac{n}{4}$ NaOH und einer entsprechenden Menge dest. Wasser.

Nach etwa 25 - 30 Minuten bricht man die Destillation ab, spült den Inhalt der Vorlage quantitativ in einen Erlenmeyerkolben von 500 cm³ und titriert die Blausäure in der alkalischen Lösung nach Zusatz von 5 cm³ $\frac{n}{4}$ Jodkaliumlösung mit $\frac{n}{10}$ AgNO₃. Die Titration ist beendet, sobald der einfallende

Tropfen Silberlösung nicht mehr gelöst wird, sondern eine gelblich milchige Trübung von Silberjodid erzeugt.

Sollte das De stillat Schwefelwasserstoff enthalten, so schüttelt man es erst mit etwas Bleicarbonat durch und filtriert. Die Anwesenheit von H₂S kann man leicht durch Tüpfeln mit Bleipapier feststellen.

4. Berechnung.

Nach der auf Seite 3 angeführten Titrationsgleichung entspricht

1 Aequivalent AgNO₃ = 2 Aequiv. HCN, daher
1 cm³ $\frac{n}{10}$ AgNO₃ = 0,005404 g HCN

$$\text{HCN} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{AgNO}_3 \cdot 0,005404 \cdot 1000}{\text{liter Gas}} \text{ g/m}^3$$

5. Beispiel.

	a) Rohgas	b) Reingas
Angewandt 1 Gas	130	380
Verbraucht cm ³ $\frac{n}{10}$ AgNO ₃	23,05	13,35

$$\text{Rohgas HCN} = \frac{23,05 \cdot 0,005404 \cdot 1000}{130} = 0,9582 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Reingas HCN} = \frac{13,35 \cdot 0,005404 \cdot 1000}{380} = 0,1899 \text{ g/m}^3$$

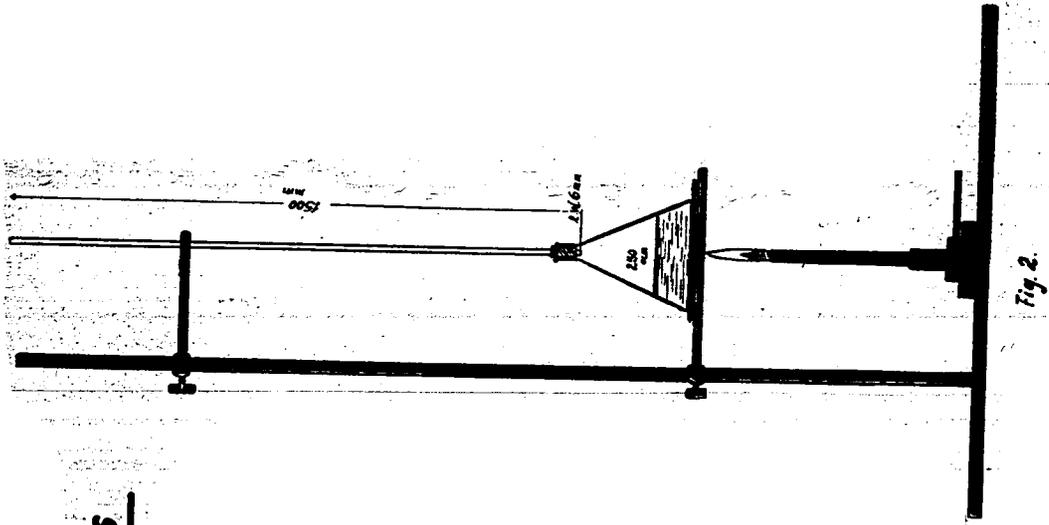
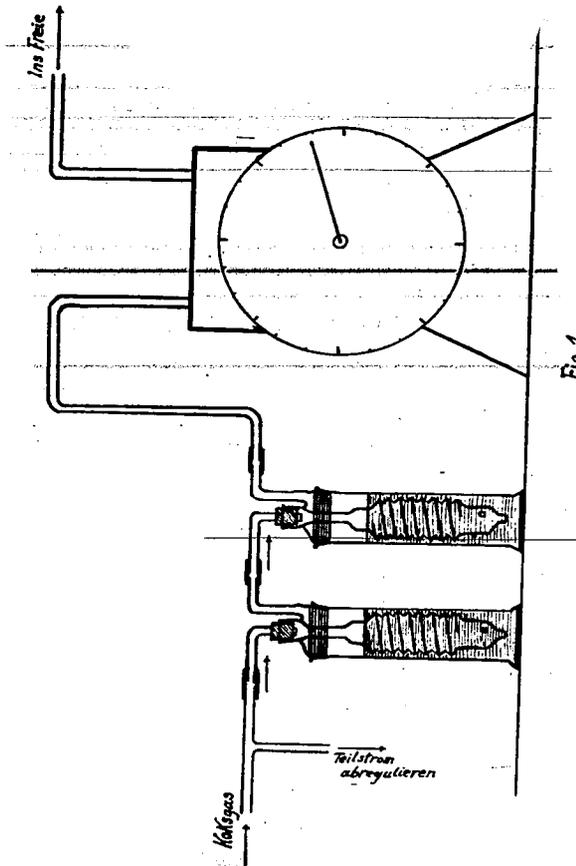
$$\underline{\text{Rohgas HCN} = 0,96 \text{ g/m}^3}$$

$$\underline{\text{Reingas HCN} = 0,19 \text{ g/m}^3}$$

gez.: Dr. Tramm

gez.: Dr. Henke-Sterk

Bestimmung von Blausäure im Koksgas



476

Z. Anal. Chem.