

Bestimmung des Ferrocyan in gebrauchten Gasreinigungsmassen

von

R. Zaloziecki.

Wie ich bereits am Schlusse der Beschreibung meines Verfahrens zur Bestimmung des Ferrocyan in Blutlaugensalzschmelzen (d. Z. 1890 S. 210) erwähnt, lässt sich dasselbe auch zur Bestimmung des Ferrocyan in gebrauchten Gasreinigungsmassen verwenden. Ich habe mit Hülfe dieser Methode einige Bestimmungen ausgeführt und gebe im Nachfolgenden die Resultate und die Art der Untersuchung der Reinigungsmassen in Kürze an.

Die erste Arbeit ist die Aufschliessung der Gasreinigungsmasse, welche wie bei den früheren Methoden mit Alkalien geschehen muss, um die ganze Menge des Ferrocyan in Lösung zu bekommen. Man muss ferner darauf sehen, dass sämmtliches Ferrocyan an Kali gebunden wird, somit die ursprünglich vorhandenen Ferrocyanammonsalze unter Austreiben des Ammoniaks zerlegt werden. Da durch diese Behandlung die Lösung alkalisch wird, so muss vor der Zersetzung mit Zinkcarbonat neutralisiert werden, worauf erst der gewöhnliche Weg der Umsetzung der Zinkdoppelsalze betreten werden kann. Die Ausführung geschah wie folgt:

20 g fein zertheilter Reinigungsmasse wurden mit 20 cc 10 proc. Kalilauge und etwas Wasser in einem 100 cc-Kolben auf dem Wasserbade durch $\frac{1}{4}$ Stunde mässig erwärmt und nach dem Abkühlen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 50 cc der klaren Lösung (oder genauer 45 cc mit der Bürette gemessen, da 20 g Reinigungsmasse ein Volumen von 10 cc einnehmen), entsprechend 10 g der Probe, wurden in einem 100 cc-Kolben über freiem Feuer bis zum vollständigen Entweichen des Ammoniaks gekocht und darauf vollständig mit verdünnter Säure neutralisiert. Zur Erleichterung der Neutralisation kann man auch einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zusetzen und die Säure aus der Bürette bis zum Verschwinden der Rothfärbung eintröpfeln. Bei dem Neutralmachen scheidet sich Schwefel aus und die Flüssigkeit wird trübe, doch hindert das die weitere Bestimmung nicht. Man kann auch die Austreibung des Ammoniaks nach Leschhorn (d. Z. 1888, 616) durch Zusatz von Kalkmilch besorgen und den Kalk durch Potaschelösung aus der Flüssigkeit entfernen, wodurch zugleich eine bessere Klärung erzielt wird.

Die auf die eine oder andere Art vorbereitete Blutlaugensalzlösung, welche nun alles Ferrocyan an Kalium gebunden enthält, könnte der Umsetzung mit Zinkcarbonat unterworfen werden, wenn nicht eine grössere Menge Chlorkalium oder Kaliumsulfat, herührend von der zur Neutralisation gebrauchten Säure, zugegen wäre und deren Anwesenheit auf die Regelmässigkeit der Reaction nicht einen störenden Einfluss üben möchte (d. Z. 1890, 213). Zur Vermeidung dieses Einflusses wird der Lösung vor der Zersetzung 20 cc Normal-Alkalicarbonat hinzugesetzt und erst darauf nach Hinzufügen von 5 g feuchtem Zinkcarbonat die Zersetzung in bekannter Weise unter Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen während $\frac{1}{2}$ Stunde vorgenommen. Nach beendigter Reaction und Erkaltenlassen wird auf die 100-Marke aufgefüllt und die Hälfte entsprechend 5 g Reinigungsmasse mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure und Methylorange titriert, nachdem zuvor die, 10 cc zugesetztem Normal-Alkalicarbonat äquivalente Menge Normalsäure eingeführt oder dieselben von der Gesamtzahl der verbrauchten cc Säure in Abzug gebracht wurden. Nach der Zersetzung mit Zinkcarbonat ist die Flüssigkeit hell und klar geworden, so dass der Endpunkt der Neutralisation unschwer wahrgenommen wird.

Hat man die Säure so gestellt, dass 1 cc derselben 0,001 g K_2CO_3 beansprucht, so werden die Anzahl der beim Zurücktitriren verbrauchten cc Säure mit dem Coefficienten 0,23 (ebenda) multiplicirt und geben verdoppelt die Procente an krystallisiertem Blutlaugensalz in der Gasreinigungsmasse an.

Versuche mit Gasreinigungsmasse aus den Züricher Gaswerken bei der Entleerung der Reiniger herausgenommen und frisch untersucht, ergaben:

1. 20 g Substanz mit 20 cc 10 proc. Kalilösung zersetzt, zu 100 cc aufgefüllt. Davon die Hälfte = 10 g Substanz, nach Vertreibung des Ammoniaks durch Kochen, neutralisiert und mit 20 cc normalkohlensaurem Alkali und 5 g feuchtem Zinkcarbonat versetzt und durch $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlensäure unter Erhitzen eingeleitet. Nach dem Erkalten wieder zu 100 cc aufgefüllt und 50 cc davon (gleich 5 g Reinigungsmasse) mit Säure titriert, von der 1 cc = 0,001 g K_2CO_3 entsprach.

Bei der Titration gefunden 9,5 cc Säure (für das durch Umsetzung gebildete Kaliumcarbonat), was multiplicirt mit 0,23 und verdoppelt 4,37 Proc. $K_4FeCN_6 \cdot 3H_2O$ gibt.

2. wie 1. — Bei der Titration gefunden 9,3 cc Säure oder 4,28 Proc. $K_4FeCN_6 \cdot 3H_2O$.

3. wie 2. und 1. — Bei der Titration

gefunden 9,4 cc Säure oder 4,32 Proc. $K_4 Fe CN_6 \cdot 3 H_2O$.

Versuche mit bereits länger gelagerter Reinigungsmasse aus derselben Fabrik

1. Ausführung wie früher. Bei der Titration eines gemessenen Theils der Lösung welcher 5 g Reinigungsmasse entsprach sind 6,3 cc Säure gefunden worden oder 2,9 Proc. $K_4 Fe CN_6 \cdot 3 H_2O$.

2. Wie 1. Bei der Titration 6,0 cc Säure gefunden worden, entsprechend 2,76 Proc. $K_4 Fe CN_6 \cdot 3 H_2O$.

3. Wie 1. und 2. Bei der Titration 5,9 cc Säure gefunden worden, entsprechend 2,71 Proc. $K_4 Fe CN_6 \cdot 3 H_2O$.

Zürich, chem.-tech. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

Mittheilungen über die Fundorte des Manganerzes im Kaukasus und den gegenwärtigen Stand des Handels mit kaukasischem Mangan.

Kaukasus, im Gouvernement Kutaiss (welches zuletzt, in der Richtung bis Poti am Schwarzen Meere, von der Eisenbahnlinie Poti-Tiflis durchschnitten wird), besitzt bekanntlich mehrere reiche Fundstätten von Manganerzen. Der bekannteste Fundort, an welchem sich beinahe der ganze gegenwärtige Abbau des Erzes concentrirt, ist der Fundort von Tschiatura, nach einem Dorfe benannt, welches ungefähr im Centrum der hiesigen, im Flächenmaass nicht weniger als 130 qkm haltenden bergigen Mangan-Gegend gelegen ist. Die Gegend wird von dem wilden Quirila-Fluss in dessen oberen Theilen und von dessen zahlreichen Zuflüssen durchströmt und durch die tief eingeschnittenen Betten dieser Ströme gleichsam in getrennte Grundstücke zerschnitten. Nach der kürzesten Strecke einige 35 km von Tschiatur entfernt läuft die grosse Eisenbahnlinie eine Zeit lang an der Biegung desselben Flusses vorbei (Station Quirila), bevor sie, in der Richtung dem Poti zu, zur Station Kutaiss anlangt und hier den alterthümlichen Rion-Fluss schneidet — der zuletzt auch die Quirila Wässer aufnimmt.

Manganfundorte liegen hier beiderseits an den Ufern der Quirila im tertiären Gebirge. Das Erz bildet einige Zoll dicke Schichten, welche, sich in einer gewissen Anzahl (6 bis 11) wiederholend, mit Zwischenschichten eines mürben tertiären Sandsteines

(bez. eines Ober-Eozen-Sandsteines) abwechseln. Zusammen bildet diese Aufschichtung von Erz und Gestein einen Gang von 1,5 bis 2 m Mächtigkeit, worunter die Manganschichten zuerst in den untersten Lagen 9 bis 12 cm, in den obersten 1 bis 5 cm an Dicke messen. An den durch schluchtformige Einschnitte blosgelegten Flächen der einzelnen Grundstücke tritt an vielen Orten die tertiäre geologische Schichtung von drei Seiten aus zu Tage, es sind also öfters auch die manganführenden Gänge blosgelegt: die ausgedehnten Austritte des Erzes waren eben der Grund, weswegen hier der Abbau auf einmal an gar vielen Punkten und auf einer lang ausgedehnten Strecke begonnen wurde.

Zur Zeit findet der wichtigste Bergbau statt: am rechten Quirila-Ufer in der Gegend der Dörfer Rgani, Zade-Rgani, Guimnevi; am linken in Perewissi, Schukruti, Ichtwissi.

Es sind Stollen angelegt und Strecken geführt; das Erz wird unsortirt gewöhnlich auf geneigten bretternen Bahnen in hölzernen Schubkarren herausgefördert. Neben den Stollen-Mündungen wird das geförderte Erz in Haufen zusammengeworfen, worauf nachträglich das Sortieren des Erzes (die Sonderung des beigemengten mürben Gesteins durch Handarbeit) und zuletzt dessen Aufstapeln zu regelmässigen kubischen Haufen, behufs Vermessung, erfolgt. Die Zahlung der Arbeiter erfolgt nach diesem Kubikmaass, und zwar müssen die Arbeiter den Vermessungs-Haufen 1 russ. Kubik-Saschen (Seite des Kubus 1 Saschen = 1,133 m) gross anbringen. Gewöhnlich wird er aber, gegen eine verhältnismässig geringe Mehrvergütung, von den Arbeitern gerne um $\frac{1}{4}$ (ja sogar darüber) grösser gemacht. Eine richtige Kubik-Saschen, s. g. Krons-Kubik-Saschen, ist gleich 9,712 cbm und wird den Arbeitern mit 35 Rubeln bezahlt; ist sie aber $\frac{1}{4}$ grösser, so bildet sie eine s. g. Local-Kubik-Saschen, und erhalten dafür die Arbeiter 40 Rubel bezahlt. Das entspricht überhaupt einer Zahlung von $2\frac{2}{3}$ bis 3 Kopeken per Pud (= 16,44 k) Erz. Das Gewicht eines richtig gemessenen Kubik-Saschens Erz ist, je nach der Genauigkeit des Sortirens und der Qualität des Erzes überhaupt, 1100 Pud (18,38 t) bei geringerem Erze und bis 1350 Pud (22,12 t) bei bester Qualität. Man kann also das Gewicht von 1 cbm Erz in der Gestalt, wie es von hiesigen Fundstätten geliefert wird, rund mit 2 t veranschlagen.

Verbindungswege zwischen Bergwerk und Eisenbahn sind bis jetzt vorläufig die gewöhnlichen Berg- und Land-Fahrwege, deren es von Tschiatura (und daneben liegenden anderen Dörfern) bis zur nächsten Eisenbahnstation etwa drei gibt. Der gewöhnlich befahrene Weg führt, in zweierlei Richtungen, zur Station Quirila; ein anderer, flacherer Weg führt zur Station Gomi. Der kürzeste Delicauweg bildet in seinem oberen Theile auf einer Strecke von etwa 15 km (von Tschiatura aus)