

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 8.

Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure.

Von

G. Lunge.

Bekanntlich enthält die rauchende Schwefelsäure des Handels regelmässig auch schweflige Säure, und hierauf ist auch in den meisten Vorschriften für die Analyse derselben Rücksicht genommen, z. B. in meinem Taschenbuche für Sodafabrikation, 2. Aufl., S. 150, und meinem Handbuche der Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 795. Ein mir kürzlich vorgekommener Fall hat mir aber gezeigt, dass hierbei Missverständnisse möglich sind, die zu weit von der Wahrheit entfernten Ergebnissen führen können und auf die ich deshalb aufmerksam zu machen für meine Pflicht halte.

Man bestimmt allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, dass beim Titriren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indicators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphthalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 NaOH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. NaOH verbraucht ist, also NaHSO_3 entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden. Hierauf ist schon längst aufmerksam gemacht worden (Thompson, Chem. News 47, 126; Lunge, Dingl. J. 250, 531; Z. f. angew. Ch. 1890, 563; Blarez, C. r. 103, 69).

Es ist aus diesem Grunde nicht thunlich, die rauchende Schwefelsäure mit Lackmus zu titriren, weil man dann gar nicht weiss, wieviel man für SO_2 in Abzug bringen soll. Da auch Phenolphthalein wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehalts der Natronlauge (Ammoniak fällt ja hier als Titrirflüssigkeit ausser Betracht) kein guter Indicator für diesen Fall ist, so wird man jedenfalls beim Methylorange bleiben müssen,

das ich auch schon im „Taschenbuch“ a. a. O. angerathen habe. Man wird aber dann bedenken müssen, dass 1 cc Normalnatron (0,040 g NaOH), das $\frac{1}{2}$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisirt. Man darf also für jedes verbrauchte cc der $\frac{1}{10}$ Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 cc Normalnatron, sondern nur 0,05 cc Normalnatron oder 0,1 cc $\frac{1}{2}$ N.-Natron u. s. w. von dem Gesamt-Titer in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr grossen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3 , sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Dies sei durch ein concretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurde verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 cc gebracht wurde; für jede Probe wurde 100 cc = 0,71124 g Oleum verbraucht. Bei der Titrirung verbrauchte man 5,40 cc Jodlösung, entsprechend $5,40 \times 0,0032 = 0,01728$ g SO_2 , d. i. 2,43 Proc. SO_2 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titriren mit Methylorange 34,40 cc $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge. Hätte man nun dem einfachen Äquivalentverhältnisse nach 1 cc $\frac{1}{10}$ N.-Jod = 0,2 $\frac{1}{2}$ N.-Natron gesetzt (wie es in der betreffenden Fabrik in der That geschehen war!), so hätte man von den 34,40 cc $\frac{1}{2}$ N.-Natron für die SO_2 $0,2 \times 5,40 = 1,08$ cc in Abzug bringen müssen; die übrigen 33,32 cc entsprechen dann 0,6664 g SO_3 oder 93,70 Proc. SO_3 . Das Oleum enthielte dann in 100 Theilen:

93,70 SO_3
2,43 SO_2
3,87 H_2O .

3,87 Wasser entspricht 17,20 SO_3 ; das Oleum wäre also classificirt worden als $93,70 - 17,20 = 76,50$ Procent freie SO_3 haltend.

In Wirklichkeit durfte man aber für die 5,40 cc $\frac{1}{10}$ N.-Jod nur 0,54 cc $\frac{1}{2}$ N.-Natron

abziehen, behielt also $33,86 \text{ cc} = 0,6772 \text{ g}$
 $\text{SO}_3 = 95,21 \text{ Proc.}$ Das Oleum enthielt also
 in Wirklichkeit:

$$\begin{array}{r} 95,21 \text{ SO}_3 \\ 2,43 \text{ SO}_2 \\ 2,36 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

Den $2,36 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $10,49 \text{ SO}_3$; somit
 bleibt noch $95,21 - 10,49 = 84,72 \text{ Proc.}$
 freies SO_3 . Man hatte also durch un-
 richtige Verrechnung der schwefligen
 Säure einen Irrthum von $8\frac{1}{4} \text{ Procent}$
 freiem SO_3 zum Nachtheil der Fabrik
 begangen!

Genau dieselbe Rücksicht muss man
 natürlich nehmen, wenn man, statt das
 Wasser mit $4,444$ zu multipliciren, um das
 dadurch gebundene SO_3 zu finden, die be-
 kannte Gnehm'sche Tabelle anwendet, die
 freilich im vorliegenden Falle keine Zeit-
 ersparniss bei der Rechnung gewährt. Man
 muss nämlich den ersten Theil der Rech-
 nung ganz wie oben ausführen, also die
 vorhandenen Mengen von Gesamt- SO_3 , SO_2
 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muss aber
 doch ausser Spiel bleiben und darf nicht
 etwa, durch unrichtige Anwendung der Ta-
 belle, so verrechnet werden, als ob sie Wasser
 wäre. Man darf also nicht in der Tabelle
 einfach die einem Gesamtgehalte von
 $95,21 \text{ Proc. SO}_3$ entsprechende Zahl auf-
 suchen, bez. durch Interpolation ermitteln;
 man käme dann auf nur $73,26 \text{ Proc. freies}$
 SO_3 , also ein total falsches Resultat, noch
 falscher als vorhin. Vielmehr muss man
 sagen: die SO_2 bleibt zunächst ausser Be-
 tracht; die gefundenen $95,21 \text{ Proc. SO}_3$
 müssen auf $95,21 + 2,36 = 97,57$ Theile
 wasserhaltige Säure verrechnet werden und
 machen dann $97,58 \text{ Proc. derselben aus.}$
 Beim Aufsuchen dieser Zahl und Inter-
 poliren mit der Gnehm'schen Tabelle finden
 wir $86,82 \text{ Proc. SO}_3$ und $12,18 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4$.
 Diese $86,82 \text{ Proc.}$ müssen nun auf die
 SO_2 -haltige Säure umgerechnet werden, was
 $97,57 \times 86,82$

100

Wir sind also auf dasselbe Resultat wie
 vorher gekommen, haben aber erheblich mehr
 Rechnungen ausführen müssen, um so mehr,
 als die Interpolationen nicht gut im Kopfe
 auszuführen sind.

Im Obigen ist, wie bei allen bisher ge-
 gebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung
 des Oleums, alles als H_2O angenommen,
 was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden
 ist. Es wird sich aber jedenfalls empfehlen,
 auch die fixen Verunreinigungen durch
 Abdampfen zu bestimmen, da sonst der
 $4,444$ fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig
 gefunden wird.

Die Flaschenfabrikation als Nebenindustrie der Eisenwerke.

Von

Edmund Jensch.

Keine Industrie erzeugt so gewaltige
 Mengen werthloser Abfälle als die Eisen-
 industrie in ihren Hochofenschlacken, in
 keinem anderen Fabrikationszweige gehen so
 ungeheure Wärmemengen verloren als gerade
 hier bei der Erstarrung eben dieser Schlacken.
 Es ist daher die Pflicht aller Hüttenleute,
 die Wege ausfindig zu machen, welche die
 Grösse dieser Verluste zu vermindern im
 Stande sind, und wird sich derjenige dabei
 das höchste Verdienst erwerben, dem es ge-
 lingt, die Wärmequelle, welche in den noch
 flüssigen Schlacken zu Gebote steht, in aus-
 giebigster Weise verwertbar zu gestalten.

Da nun die Hochofenschlacke, welche
 Silicirungsstufe von Kalk u. s. w. immer sie
 darstellen mag, alle diejenigen Bestandtheile
 aufweist, aus welchen das in gewöhnlicher
 Weise erschmolzene Flaschenglas besteht, so
 geht mein Vorschlag nun dahin, bereits die
 noch flüssige Hochofenschlacke für die Her-
 stellung gewöhnlicher farbiger Flaschen zu
 verwenden, wodurch nicht allein ein ansehn-
 licher Theil des Schlackenmaterials nutz-
 bringende Verwendung fände, sondern auch
 gleichzeitig die demselben innewohnende
 Wärmemenge gewonnen würde. Bei keinem
 anderen Erzeugnisse als dem Glase über-
 steigen die Kosten für Kohlenaufwand so
 bedeutend diejenigen für die Rohmaterialien,
 weshalb gerade die Flaschenfabrikation in
 erster Linie berufen erscheint, diesem Miss-
 verhältniss entgegenzutreten und die Brenn-
 stoffkosten zu ermässigen. Dieser Bedingung
 würde durch ausgiebige Verschmelzung noch
 glutflüssiger Schlacken am allerbesten Ge-
 nüge geleistet, d. h. es müssten, wenn irgend-
 wie angängig, die Schlacken unmittelbar aus
 dem Hochofen oder, falls die örtlichen Ver-
 hältnisse dafür nicht günstig sind, sofort
 nach Füllung der Schlackenwagen aus diesen
 in die Schmelzwanne entleert und dort mit
 Sand und Alkalien zu Glas verschmolzen
 werden.

Allerdings würde bei Ausführung dieses
 Gedankens die Flaschenfabrikation ihre schon
 „aus dem Alterthum überlieferte Selbstän-
 digkeit“ verlieren und zu einem Nebenge-
 werbe des Hochofenbetriebes herabsinken;
 aber ist es nicht vielen anderen Industrie-
 zweigen ähnlich ergangen? Sind die Fabri-
 kationen von Koks, Theer, Benzol, Am-
 monsulfat, Phosphatdünger, Schlackencement
 u. v. a. m. nicht ebenfalls Hilfsindustrien