

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 Soda-fabrikation, 2. Aufl., S. 150, und meinem Handbuche der Soda-industrie, 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 Gesammtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, dass beim Titiren 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 Titriflüssigkeit 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) neutralisiert. 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 Gesammt-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.

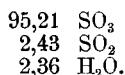
Dies sei durch ein concretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurde verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 cc gebracht wurde; für jede Probe wurde 100 cc $= 0,71124$ g Oleum verbraucht. Bei der Titirung verbrauchte man 5,40 cc Jodlösung, entsprechend $5,40 \times 0,0032 = 0,01728$ g SO_2 , d. i. 2,43 Proc. SO_2 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titiren 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 enthielt 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:



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 unrichtige Verrechnung der schwefeligen Säure einen Irrthum von $8\frac{1}{4} \text{ Proc.}$ 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 bekannte Gnehm'sche Tabelle anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparniss bei der Rechnung gewährt. Man muss nämlich den ersten Theil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesammt- 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 Tabelle, so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre. Man darf also nicht in der Tabelle einfach die einem Gesamtgehalte von 95,21 Proc. SO_3 entsprechende Zahl aufsuchen, bez. durch Interpolation ermitteln; man käme dann auf nur 73,26 Proc. freies SO_3 , also ein total falsches Resultat, noch falscher als vorhin. Vielmehr muss man sagen: die SO_2 bleibt zunächst ausser Betracht; die gefundenen 95,21 Proc. SO_3 müssen auf $95,21 + 2,36 = 97,57$ Theile wasserhaltige Säure verrechnet werden und machen dann 97,58 Proc. derselben aus. Beim Aufsuchen dieser Zahl und Interpoliren mit der Gnehm'schen Tabelle finden wir 86,82 Proc. SO_3 und 12,18 Proc. H_2SO_4 . Diese 86,82 Proc. müssen nun auf die SO_2 -haltige Säure umgerechnet werden, was $97,57 \times 86,82 = 84,71 \text{ Proc. } \text{SO}_3$ ausmacht.

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 gegebenen 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 4,444fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Die Flaschenfabrikation als Nebenindustrie der Eisenwerke.

Von
Edmund Jensch.

Keine Industrie erzeugt so gewaltige Mengen wertloser Abfälle als die Eisenindustrie 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 gelingt, die Wärmequelle, welche in den noch flüssigen Schlacken zu Gebote steht, in ausgiebigster 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 Herstellung gewöhnlicher farbiger Flaschen zu verwenden, wodurch nicht allein ein ansehnlicher Theil des Schlackenmaterials nutzbringende Verwendung fände, sondern auch gleichzeitig die demselben innewohnende Wärmemenge gewonnen würde. Bei keinem anderen Erzeugnisse als dem Glase übersteigen die Kosten für Kohlенаufwand so bedeutend diejenigen für die Rohmaterialien, weshalb gerade die Flaschenfabrikation in erster Linie berufen erscheint, diesem Missverhältniss entgegenzutreten und die Brennstoffkosten zu ermässigen. Dieser Bedingung würde durch ausgiebige Verschmelzung noch glutflüssiger Schlacken am allerbesten Genüge geleistet, d. h. es müssten, wenn irgendwie angängig, die Schlacken unmittelbar aus dem Hochofen oder, falls die örtlichen Verhältnisse 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 Selbständigkeit“ verlieren und zu einem Nebengewerbe des Hochofenbetriebes herabsinken; aber ist es nicht vielen anderen Industriezweigen ähnlich ergangen? Sind die Fabrikationen von Koks, Theer, Benzol, Ammonsulfat, Phosphatdünger, Schlackencement u. v. a. m. nicht ebenfalls Hülfsindustrien