

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 26.

Über eine neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen.

Von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a./Rh.

Bei Gelegenheit von umfassenden Studien über das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure, deren Ergebnisse an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, stellte sich das Bedürfnis nach einer Methode heraus, Schwefelsäure, gleichgültig, ob frei oder gebunden, in kalten Flüssigkeiten schnell und genau zu bestimmen. Mit Chlorbaryum ist das nicht möglich; denn kalt gefällter schwefelsaurer Baryt ist nicht nur unrein, sondern auch gar nicht zu filtrieren. Ich suchte daher die Methode von Wolf Müller (Chem. Berichte 1902, 1587) für meine Zwecke umzuändern und kam dabei auf eine Arbeitsweise, die mit so außerordentlicher Bequemlichkeit eine Titration der in einer beliebigen Lösung vorhandenen Schwefelsäure ermöglicht, daß ich glaube, den analytischen Chemikern einen Gefallen zu erweisen, wenn ich sie bekannt gebe.

Wolf Müller fällt die Schwefelsäure statt mit Chlorbaryum mit salzaurem Benzidin als Benzidinsulfat aus und hat erstens nachgewiesen, daß Benzidinsulfat, namentlich wenn man mit einem Überschuß von 20—30 Proz. von Benzidinchlorhydrat arbeitet, so schwer löslich ist, daß so gut wie alle Schwefelsäure sich im Niederschlag findet. Zweitens hat er die wichtige Beobachtung gemacht, daß salzaures Benzidin mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein scharf titriert werden kann. Dabei titriert sich nur die vorhandene Salzsäure; das Benzidin bleibt als schwache Base vollkommen außer Betracht.

Ich will nun annehmen, es sei die oft vorkommende Aufgabe gestellt, die gesamte Schwefelsäure in einer Probe von Natriumbisulfat zu bestimmen. Dann löst Wolf Müller eine gewogene Menge in Wasser, fügt Phenolphthalein zu und dann Natronlauge genau bis zur Neutralität. Jetzt gibt er eine reichlich genügende, aber genau gemessene Menge einer Lösung von salzaurem Benzidin hinein, deren Titer gegen Natronlauge festgestellt ist. Diese Lösung braucht nicht rein zu sein; sie kann freie Salzsäure enthalten, wenn nur reichlich Benzidin darin ist, um

alle Schwefelsäure auszufällen, und wenn nur ihr Titer genau feststeht. Was geschieht nun? Es entsteht aus der neutralen Lösung von schwefelsaurem Natron und der sauren von salzaurem Benzidin eine neutrale Lösung von Chlornatrium und ein saurer Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin: Filtriert man von dem Niederschlag einen aliquoten Teil der Gesamtflüssigkeit ab und titriert ihn hierauf, so braucht man weniger Natronlauge als vorher, und zwar gerade um so viel weniger, als der Schwefelsäuremenge entspricht, die in den Niederschlag gegangen ist. Man sieht, hier liegt eine ebenso elegante, wie einfache Methode vor, Schwefelsäure in Salzen titrimetrisch zu bestimmen.

Ganz so einfach, wie eben beschrieben, ist die Ausführung nun freilich doch nicht. Wolf Müller hat nämlich gefunden, daß aus seiner Benzidinlösung, welche etwa 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter enthält, wenn man in der Kälte fällt, ein wenig Chlorhydrat in das Benzidinsulfat eingeht. Infolgedessen fallen die Resultate, wie ich durchaus bestätigen kann, etwa 1—2 Proz. zu hoch aus. Er empfiehlt daher, in der Wärme zu fällen und dann abzukühlen, wobei dieser Übelstand nicht eintritt. Das ist ebenfalls richtig; aber das Verfahren wird damit für technische Zwecke schon etwas umständlich und zeitraubend. Weit schwerer aber wiegt noch ein anderer Mißstand, daß nämlich das Verfahren nur anwendbar ist für Salze, welche gegen Phenolphthalein genau neutral sind, oder sich gegen diesen Indikator neutral einstellen lassen. Dies geht aber nur bei den Sulfaten der Alkalien und allenfalls noch des Magnesiums; alle anderen Sulfate aber, namentlich die so häufig zur Untersuchung kommenden Tonerde-, Eisen-, Kupfer- etc. Sulfate können dem Verfahren nicht unterworfen werden. Freilich könnte man die Metalle ausfällen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen; aber dadurch wird das Arbeiten schon so kompliziert, daß man in solchen Fällen die alte Chlorbaryum-methode vorziehen wird.

Ich stand, wie schon eingangs gesagt, vor der Aufgabe, in kalten Flüssigkeiten, die auch weitgehender Zersetzung wegen nicht erwärmt werden durften, die Schwefelsäure

zu bestimmen. Ich versuchte daher zunächst, den Mißstand, daß bei der Fällung des Benzidinsulfats etwas Chlorhydrat in den Niederschlag eingeht, auf andere Weise zu beheben, als durch das von Müller empfohlene Fällen in der Wärme. In der Tat stellte sich heraus, daß die Resultate genau werden, wenn man mit ungefähr 12 mal schwächeren Benzidinlösungen arbeitet, als sie Müller in Anwendung brachte. Ich stelle mir die erforderliche Benzidinlösung her, indem 18,5 g käufliche Benzidinbase mit 200 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und 1 Liter Wasser bis zur Lösung erwärmt werden. Dann wird filtriert und auf 10 Liter verdünnt. Theoretisch fällen 100 ccm dieser Lösung 0,098 g H_2SO_4 ; praktisch wendet man auf je 0,1 g erwartete Schwefelsäure 150 ccm an. Mit dieser Flüssigkeit wird die zu untersuchende Lösung kalt unter Umrühren gemischt; der Niederschlag von Benzidinsulfat erscheint nicht sofort, sondern erst nach einigen Sekunden, wird zusehends stärker und schon nach 5 Minuten ist alle Schwefelsäure abgeschieden.

Um nun den anderen Mißstand, die Notwendigkeit, von neutralen Lösungen auszugehen, zu vermeiden, versuchte ich, den Niederschlag von Benzidinsulfat nach dem Abfiltrieren auszuwaschen und dann direkt zu titrieren. Auch das geht tadellos. Wenn man allerdings gefälltes schwefelsaures Benzidin in Wasser aufschwemmt, Phenolphthalein zusetzt und nun mit Natronlauge titriert, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine rötliche Färbung, die nur recht langsam wieder vergeht. Ganz anders aber ist das Bild, wenn man auf etwa 50° erwärmt. Man kann dann fast so schnell titrieren, wie in wässriger Lösung; die Endreaktion tritt plötzlich und scharf ein und der Verbrauch an Natron entspricht haarscharf dem Schwefelsäuregehalt des Benzidinsulfats.

Praktisch verfährt man so: Der nach obiger Vorschrift aus einer beliebigen sauren oder neutralen Lösung gefällte Niederschlag wird 5 Minuten nach der Fällung auf einem Saugfilter vor der Pumpe abgesogen. Er ist gut krystallisiert und die Flüssigkeit läuft daher sehr schnell ab. Er wird dann auf die übliche Weise mit nicht allzuviel Wasser ausgewaschen. Nunmehr bringt man das Filter mit dem Niederschlag in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, gibt 50 ccm Wasser zu, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt etwa eine halbe Minute kräftig durch; dabei löst sich das Filter vollständig in seine Fasern auf, und diese wieder zerreißen die Krusten des Benzidinsulfats dermaßen, daß zum Schluß ein gleichmäßiger Brei von fein zerriebenen

Papierfasern und Benzidinsulfat vorhanden ist. Jetzt nimmt man den Stopfen ab, spült, was an ihm und an der oberen Gefäßwand haftet, herunter, gibt einen Tropfen Phenolphthalein hinein und titriert mit $\frac{1}{10}$ NaOH. Sobald die Rotfärbung nicht mehr schnell verschwindet, setzt man den Kolben auf eine Flamme und titriert weiter, wenn der Inhalt etwa 50° C. hat. Ist die Endreaktion erreicht, so erhitzt man zum Sieden, um ganz sicher zu sein, daß nicht etwa noch kleine Teilchen von Benzidinsulfat unzersetzt vorhanden sind, und titriert, wenn nötig, mit Natronlauge weiter. Hat man jedoch vorher gut durcheinander geschüttelt, so geht die Titration auch bei 50° vollständig zu Ende. Ein etwaiger Überschuß von Natronlauge schadet nichts; er kann mit Normalsäure leicht und scharf wieder weggenommen werden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher man auf diese Weise Schwefelsäure bestimmen kann, ist geradezu überraschend; bei einiger Übung ist man stets in einer Viertelstunde fertig. Die Genauigkeit läßt nichts zu wünschen übrig. Ich habe Hunderte von Kontrollanalysen ausgeführt und kann diese hier nicht alle aufzählen; nur einige wenige Zahlen will ich, weil typisch, in folgendem geben: Reine verdünnte Schwefelsäure wurde auf etwa $\frac{1}{10}$ N. eingestellt. 25 ccm dieser Säure verbrauchten bei Titration unter Anwendung von Phenolphthalein 25,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge.

1. 25 ccm nach obiger Vorschrift mit 200 ccm Benzidinlösung gefällt; Niederschlag nach 5 Minuten abfiltriert und titriert: 25,2 $\frac{1}{10}$ NaOH.
2. Ebenso, aber mit 250 ccm Benzidinlösung gefällt: 25,2 NaOH.
3. Ebenso, aber erst 15 Minuten nach Fällung abfiltriert: 25,2 NaOH.
4. Ebenso, aber erst nach 2 Stunden filtriert: 25,3 NaOH.
5. Mit 300 ccm Benzidin gefällt nach 5 Minuten abfiltriert: 25,2 NaOH.
6. Ebenso, aber 1 ccm HNO_3 von 1,4 S. G. hinein gegeben: 25,3 NaOH.

Man sieht, reine Schwefelsäure gibt ganz tadellose Zahlen. Aber auch die meisten schwefelsauren Salze schlagen ihren gesamten Gehalt an Schwefelsäure als Benzidinsulfat nieder. So läßt sich z. B. die Schwefelsäure im Kupfervitriol nach dieser Methode ganz scharf bestimmen, desgleichen im Eisenvitriol: 27,8 g reiner Eisenvitriol ($\frac{1}{10}$ Molekül) wurden zu 500 ccm gelöst. Die Schwefelsäure in 10 ccm dieser Lösung entspricht 40 ccm NaOH, gefunden wird nach Fällung 39,7 und 39,8.

Als aber der Eisengehalt dieser 10 ccm durch Kochen mit 5 ccm Salpetersäure in die Oxydform übergeführt war, brauchte der Niederschlag mit 300 Benzidin nur 31,7 NaOH; mit 400 Benzidin 35,3 und mit 600 Benzidin 36,1. Die Salpetersäure trägt an diesem schlechten Resultat nicht die Schuld; eigens um ihren Einfluß festzustellen, wurde der oben schon genannte Versuch 6 gemacht. Es ist also die Oxydform des Eisens, welche die Schwefelsäurebestimmung auf diesem Wege vereitelt, und das zeigt sich auch, wenn man Eisenchlorid in die zu prüfenden Lösungen gibt. 25 ccm der oben genannten verdünnten Schwefelsäure, mit 1 ccm gewöhnlicher starker Eisenchloridlösung versetzt und dann mit 250 ccm Benzidin gefällt, brauchte statt 25,4 ccm NaOH nur 14,8 und, selbst mit 500 Benzidin gefällt, nur 19,2. Offenbar geht in diesen Fällen wohl alle Schwefelsäure in den Niederschlag, aber dieser besteht nicht mehr aus reinem Benzidinsulfat, sondern enthält Eisen in einer Form, welche die scharfe Titration der Schwefelsäure verhindert. Der Niederschlag sieht auch schon ganz anders aus, wie gewöhnlich, mißfarben und etwas glänzend.

Es ist sehr schade, daß diese Benzidinmethode gerade bei Eisenoxydsalzen versagt; denn damit verschließt sich ihr das große Gebiet der Schwefelbestimmung in Kiesen und Abbränden. Vielleicht findet jemand noch ein leicht und schnell ausführbares Verfahren, das Eisen in solchen Lösungen zur Oxydulform zu reduzieren; ich habe mich in dieser Richtung bisher vergebens bemüht und mit Zinnchloridlösung wie auch mit Hydroxylamin keine Resultate erhalten. Gelingt das nicht, so bleibt nichts anderes übrig, als zu verfahren, wie es schon Wolf Müller laut mir gewordener brieflicher Mitteilung tut, nämlich das Eisenoxyd mit Ammoniak zu fällen, einen aliquoten Teil der Lösung abzufiltrieren und nun damit entweder nach Müller oder nach meinem Verfahren weiter vorzugehen.

Es werden sich wohl auch noch andere Übelstände herausstellen, unter denen die Methode versagt; so ist mir aufgefallen, daß man oft zu niedrige Zahlen findet, wenn man in Schwefligsäurelösungen, welche mit Jod unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert wurden, die Schwefelsäure bestimmen will. Hier ist es offenbar die organische Substanz, die Stärke, welche die vollständige Fällung des Benzidinsulfats verhindert; denn das Filtrat gibt sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Chlorbaryum einen Niederschlag, enthält also Benzidinsulfat gelöst. Doch auch das Chlorbaryum hat seine Tücken und läßt manchmal

im Stich, wo man es gar nicht vermutet. Wenn man z. B. in Pikrinsäure, welche öfters bis zu $\frac{1}{10}$ Proz. Schwefelsäure enthält, letztere bestimmen will und zur Lösung nur die nötige Menge Chlorbaryum oder einen kleinen Überschuß setzt, so erhält man nicht den geringsten Niederschlag und man muß schon mit der zehn- oder zwanzigfachen Menge des Reagens arbeiten, um auch nur den qualitativen Nachweis der Schwefelsäure zu führen. Und ebenso verhalten sich die Nitrophenolsulfosäuren; sie halten schwefelsauren Baryt gelöst und lassen ihn erst auf Zusatz eines großen Überschusses von Chlorbaryum oder Schwefelsäure fallen. Immerhin aber wird die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum wohl für immer die wichtigste Methode zur Schwefelsäurebestimmung bleiben. Das schließt aber nicht aus, daß sich neben ihr die von Wolf Müller zuerst empfohlene Benzidinmethode namentlich für technische Bestimmungen, wo es darauf ankommt, die Resultate schnell zu haben, ihr Feld erobern wird; und wenn diese Zeilen zu ihrem Bekanntwerden beitragen und eine recht vielseitige Prüfung dieses schönen Verfahrens veranlassen, so haben sie ihren Zweck erfüllt.

Über Ventilatormessungen.

Von Dr. Hermann Rabe.

Mit vollem Recht wird in der chemischen Technik der Schornsteinzug immer häufiger durch Ventilatoren etc. ersetzt. Ventilatoren bilden jetzt, wo billige elektrische Kraft geschaffen ist, in der richtigen Weise eingebaut, ein äußerst wertvolles Hülfsmittel der Betriebsführung in der Darstellung von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, bei Feuerungen etc. Leider herrschen noch vielfach Mißverständnisse zwischen den Ventilatorfabrikanten und den technischen Chemikern in Betreff der Leistungsfähigkeit der Ventilatoren, und es dürfte daher angebracht sein, eine leicht ausführbare, auf chemischen Prinzipien beruhende Meßmethode, die ich seit längerer Zeit praktisch verwende, zu veröffentlichen.

Bei völliger Aufrechthaltung der vorhandenen Zug- und Druckverhältnisse am Ventilator mischt man dem Gasstrom vor dem Ventilator ein indifferentes Gas in konstantem Strome zu und bestimmt in dem Gase nach dem Ventilator die so entstandene Verdunstung. Aus ihr läßt sich dann leicht auf die geförderte Gasmenge ein Schluß ziehen. Durch Zuführung des für die Messung verwendeten Gases — es mag hier der Kürze wegen