

## Über die Bestimmungen von $\text{SO}_3$ in Schwefelofengasen.

Von Dr. Ing. ERICH RICHTER, Hawkesbury, Ont.

(Eingeg. 23.12. 1912.)

Während die Schwefelsäureindustrie beim Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Pyrit eher ein Interesse daran hat, den  $\text{SO}_3$ -Gehalt ihrer Gase von vornherein möglichst hoch zu bringen, ist bei einer anderen großen Industrie, der Zellstoffkocherei nach dem Sulfitverfahren, gerade das Entgegengesetzte der Fall. Hier kommt es vor allem darauf an, möglichst schwefeltrioxydfreie Gase zu erhalten, erstens, weil der zu  $\text{SO}_3$  verbrannte Teil des Schwefels reiner Verlust ist, und zweitens, um der Kochlauge nicht von vornherein Schwefelsäure zuzuführen, die, über eine gewisse Grenze hinausgehend, die Ausbeute und Qualität des Zellstoffs verringert.

Es fragt sich nun erstens: Welche Menge Schwefeltrioxyd tritt beim Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Pyrit auf? Zweitens: Um wie viel läßt sich dieser Verlust bei geeigneter Arbeitsweise vermindern? Denn daß er ganz aufgehoben werden kann, dürfte wohl ausgeschlossen sein.

Die erste Frage läßt sich nun scheinbar sehr leicht beantworten. Man hat weiter nichts zu tun als nach Lunge und Reich<sup>1)</sup> die aus den Öfen abziehenden Gase auf Schwefeldioxyd und Trioxyd zu prüfen. Die Methode ist kurz folgende: Durch zwei entsprechend konstruierte Absorptionsflaschen, deren eine mit Jodlösung, die andere mit titrierter Kalilauge gefüllt ist, werden die Ofengase langsam durchgesaugt. Die Menge wird durch das aus einer Saugflasche abfließende Wasser gemessen.

Einige Proben derartig ausgeführter Versuche mögen hier folgen:

	% $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	% $\text{SO}_2$	% $\text{SO}_3$
1.	10,30	10,48	-0,18
2.	16,90	15,20	+1,70
3.	16,02	16,20	-0,18
4.	11,18	11,55	-0,37
5.	8,83	8,87	-0,04
6.	10,58	10,38	+0,20
7.	11,03	11,20	-0,17
8.	10,33	10,40	-0,07
9.	6,69	6,38	+0,31
10.	13,10	12,60	+0,50

Zur Charakterisierung derselben sei kurz bemerkt, daß zuerst die Absorption mit Kalilauge und Jodlösung nacheinander, dann nebeneinander, mit getrennten Zuleitungsrohren und zuletzt nebeneinander mit gemeinsamer Probeentnahme und entsprechend angeordnetem Verteiler ausgeführt wurde. Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, daß Gummiverbindungen vor der Absorption nach Möglichkeit ausgeschlossen wurden, daß die Absorptionsgefäße verdoppelt und verdreifacht und schließlich auch die Stelle der Probeentnahme entsprechend variiert wurde. Trotzdem gelang es nicht, dauernd positive Resultate zu erhalten<sup>2)</sup>.

Es ergibt sich daraus, daß entweder die Reaktionen der Gase mit der Kalilauge einerseits und Jodlösung andererseits nicht nach den theoretischen Gleichungen verlaufen, oder daß die Schwefelofengase Substanzen enthalten, die verhältnismäßig mehr Jod binden als  $\text{SO}_2$ , oder schließlich, daß sie nur auf Jodlösung und nicht auf Kalilauge einwirken. Obwohl diese letzterwähnten Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sind (Versuche, die Störfriede zu bestimmen, konnten wegen mangelnder technischer Ausrüstung nicht gemacht werden. Vielleicht lassen sie sich durch Kondensieren und fraktioniertes Destillieren größerer

Mengen des gesamten Gases feststellen), neige ich doch der Ansicht zu, daß erstens die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Jod nicht quantitativ verläuft<sup>3)</sup>, und daß zweitens der vollständigen Absorption des Trioxydes verschiedene Schwierigkeiten im Wege stehen. Es konnte nämlich beobachtet werden, daß sich bei einigen Versuchen in den Zuleitungsrohren vor den Apparaten  $\text{SO}_3$  kondensierte, und zwar an einer Stelle, wo das Gas aus einer warmen Glasröhre in eine kältere übertrat. Es galt daher für alle nachfolgenden Versuche als Regel, die Temperatur des Gases bis zum Absorptionsapparat möglichst hoch zu halten.

Da nun die oben erwähnte Methode von Reich und

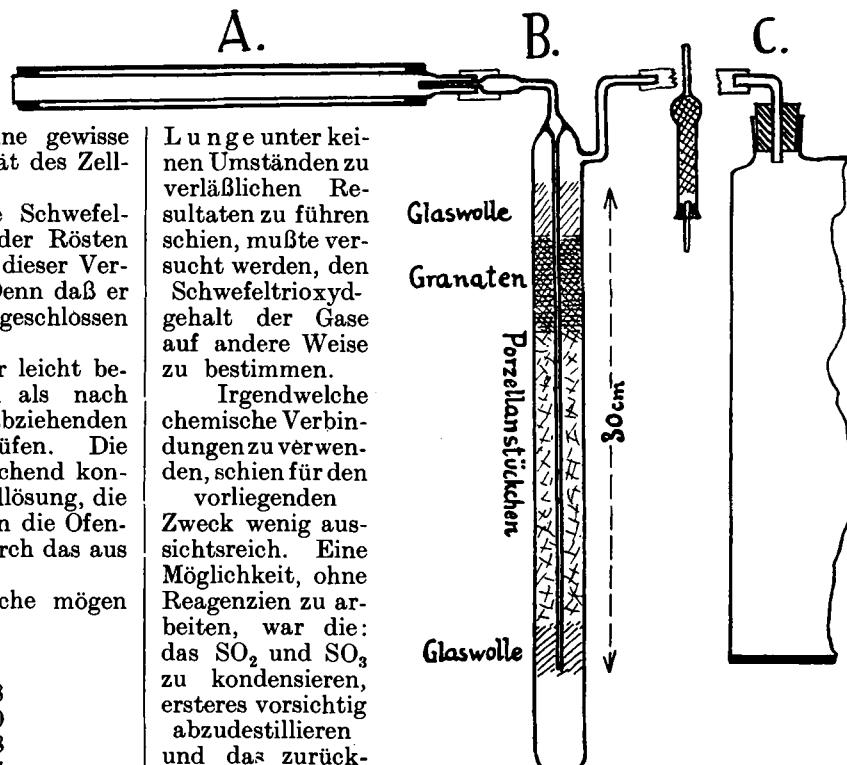


Fig. 1.

Lunge unter keinen Umständen zu verlässlichen Resultaten zu führen schien, mußte versucht werden, den Schwefeltrioxydgehalt der Gase auf andere Weise zu bestimmen. Irgendwelche chemische Verbindungen zu verwenden, schien für den vorliegenden Zweck wenig aussichtsreich. Eine Möglichkeit, ohne Reagenzien zu arbeiten, war die: das  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  zu kondensieren, ersteres vorsichtig abzudestillieren und das zurückbleibende Trioxyd in Wasser gelöst zu titrieren oder mit Bariumchlorid zu fällen. Gemäß Angaben in der mir zugänglichen Literatur ist der Siedepunkt des  $\text{SO}_2$  . . . . . - 8° (760 mm)

„ des  $\text{SO}_3$  I. . . . . +46°  
„ des  $\text{SO}_3$  II. . . . . -  
Schmelzpunkt des  $\text{SO}_3$  I. . . . . +15°  
„ des  $\text{SO}_3$  II. . . . . +50°

Versuche, die in der angedeuteten Weise ausgeführt wurden, hatten infolge ungünstiger äußerer Umstände keinen Erfolg. Das Schwefeldioxyd ließ sich bei den erreichbaren Kältegraden weder ohne, noch mit Druck vollständig kondensieren, außerdem wurde die Apparatur, wenn unter Druck gearbeitet werden sollte, zu kompliziert, um dauernd in Fabrikräumen gehandhabt zu werden. Die schon erwähnte Beobachtung nun, daß sich ein Teil des Trioxyds schon bei gewöhnlicher Temperatur in der anfangs etwas lang gewählten Zuleitungsrohre niederschlug, ließ vermuten, daß es sich allein aus dem Gasgemisch herauskondensieren lassen würde.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt (vgl. Fig. 1):

A ist das mit dem Eisenmantel umgebene, schwer schmelzbare Glasrohr,

B ist das 30–40 cm lange, mit Porzellanstückchen und Granaten gefüllte Absorptionsrohr, welches anfangs mit Eis und Kochsalzmischung, später mit Eis gekühlt wurde.

1, 2 oder 5 l Gas konnten mit Hilfe der Saugflasche C langsam durch den vollständig trockenen Absorptionsapparat gesaugt werden.

<sup>1)</sup> Lunge, Technische Untersuchungsmethoden 1908, 302.

<sup>2)</sup> Daß dieselben Erscheinungen auch von anderer Seite beobachtet worden sind, wurde mir später privat von verschiedenen Chemikern bestätigt.

<sup>3)</sup> Für konz. wässrige Lösung ist das ja bereits lange bekannt.

Da von vornherein angenommen werden konnte, daß das so rasch abgekühlte  $\text{SO}_3$  sich in außerordentlich feiner Verteilung befinden und deshalb nur schwer zurückgehalten werden würde, mußte die Gasgeschwindigkeit recht gering gewählt werden. 1000 ccm passierten den Apparat in 20—25 Min. Um alle überschüssige schweflige Säure zu entfernen, wurde dann mit gereinigter und getrockneter Luft ausgespült.

Durch vorsichtiges Einbringen von Wasser in die Absorptionsröhre konnte das kondensierte Trioxyd zu Schwefelsäure gelöst und nach entsprechendem Ausspülen als Bariumsulfat bestimmt werden. Die ersten so erhaltenen Resultate waren folgende:

	Vol. % $\text{SO}_3 + \text{SO}_4$	Vol. % $\text{SO}_3$
11.	12,50	0,052
12.	16,40	0,074
13.	16,50	0,057

Es war also in den untersuchten Schwefelbrenngasen recht wenig Schwefeltrioxyd vorhanden.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob:

1. Die Kondensation von  $\text{SO}_3$ 
  - a) in einer einzigen Röhre vollständig durchgeführt werden konnte,
  - b) ob der Vorgang quantitativ verläuft.
2. Ob das Schwefeldioxyd auch vollständig entfernt werden kann und bei der Versuchstemperatur von  $0^\circ$  durch Reaktion mit überschüssigem Sauerstoff im Licht keinen Einfluß auf das Resultat ausübt<sup>4)</sup>.

Zu Punkt 1 a ergaben Versuche folgende Ergebnisse:

	1. Röhre:	2. Röhre:
g $\text{BaSO}_4$	0,0120	0,0014
g $\text{SO}_3$	0,0041	0,0005
ccm $\text{SO}_3$	1,14	0,14

Es konnte also trotz langsamem Gasstromes (2000 ccm) etwas Trioxyd in der zweiten Röhre gefunden werden<sup>5)</sup>.

Zu Nr. 2 wurden dann folgende Versuche gemacht: Möglichst gut gereinigtes und mit Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd (aus Natriumsulfit und Schwefelsäure) wurde verflüssigt, bei etwa  $-8^\circ$  langsam abdestilliert und die Dämpfe durch eine Absorptionsröhre geleitet. Nachdem ungefähr die Hälfte des Kondensats sich verflüchtigt hatte (2 l), die Verbindung unterbrochen und gewaschene und getrocknete Luft langsam durch den Apparat gesaugt.

Gefunden wurde merkwürdigerweise

0,0112 g  $\text{BaSO}_4$  oder 0,0038 g  $\text{SO}_3$ ,

also eine nicht zu vernachlässigende Menge.

Da es nun höchst unwahrscheinlich erschien, daß das gereinigte, kondensierte und wieder teilweise abdestillierte Dioxyd noch solch beträchtliche Mengen Trioxyd enthielt, wurde ein blinder Versuch gemacht und für 10 Min. nur Luft, die zunächst je 2 Waschflaschen Kalilauge und Schwefelsäure passierte, durch die gekühlte Röhre geleitet. Gefunden wurde:

0,0040 g  $\text{BaSO}_4$  oder 0,0014 g  $\text{SO}_3$ .

Alle Versuchsröhren<sup>6)</sup> wurden nun nach der Trocknung ohne Vorbehandlung mit Wasser ausgespült und die Lösungen mit Salzsäure und Bariumchlorid gefällt. Die erhaltenen Gewichtsmengen Bariumsulfat bzw. Schwefeltrioxyd waren:

	g $\text{BaSO}_4$	g $\text{SO}_3$
1. Röhre	0,0016	0,0005
2. „	0,0018	0,0006
3. „	0,0014	0,0005
4. „	0,0014	0,0005
5. „	0,0016	0,0005

<sup>4)</sup> Es war das natürlich von vornherein höchst unwahrscheinlich. Immerhin gaben die entsprechenden Versuche gewisse Aufschlüsse, s. w. u., so daß ich es nicht unterlassen möchte, den ursprünglichen Gedanken hier anzuführen.

<sup>5)</sup> Über den Ursprung dieser Menge  $\text{SO}_3$  oder  $\text{BaSO}_4$  s. w. u.

<sup>6)</sup> Es waren 5. Sie wurden getrocknet durch Erhitzen im Luftstrom und mehrtagigem Verweilen in einem besonderen Schwefelsäureexsiccator.

Zusammenfassend kann nun gesagt werden:

1. Der wässrige Auszug unbenutzter Röhren enthält Stoffe, die als Bariumverbindungen niedergeschlagen werden<sup>7)</sup>. Die Quantitäten derselben können für die zu den Versuchen benutzten Röhren als konstant bezeichnet werden (0,0005 g  $\text{SO}_3$ ).
2. Beim längeren Durchleiten von Luft durch reine konz. Schwefelsäure wird von der letzteren eine nicht zu vernachlässigende Menge mitgerissen (Vers. Nr. 16).

Zur weiteren Bestätigung dieser letzten Behauptung wurden noch 2 Versuche gemacht.

	Nr.	g $\text{BaSO}_4$	g $\text{SO}_3$
Luft 20 Min. durchgeleitet:	17	0,0058	0,0019
Luft 10 Min. durchgeleitet:	18	0,0049	0,0017

Gasgeschwindigkeit: 1000 ccm in 15—20 Min.

Nun wurde der Versuch mit reinem Schwefeldioxyd wiederholt, an Stelle der Schwefelsäurewaschflasche trat diesmal eine Phosphorpentoxhydröhre. Daran angeschmolzen

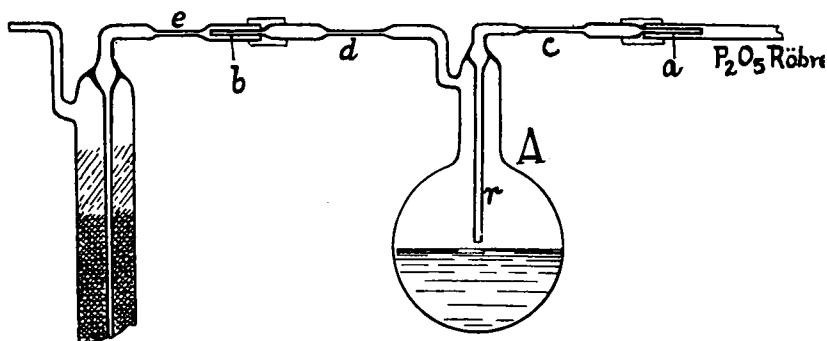


Fig. 2.

eine enge Glasröhre mit entsprechend dicht eingefügten Wattebäuschen, um mitgerissene Teilchen aufzufangen. Abdestilliert wurden etwa 2 l Gas.

Die erhaltene Menge Bariumsulfat betrug:

0,0018 g, äquivalent: 0,0006 g  $\text{SO}_3$  (19)

In einem anderen Versuche wurde gleichzeitig mit der Entwicklung des Dioxyds Luft eingesaugt.

Gefunden: 0,0016 g  $\text{BaSO}_4$ , äqu. 0,0005 g  $\text{SO}_3$  (20)

Da in diesen beiden letzten Versuchen nicht merklich mehr als die den Apparaten konstante Menge Bariumsulfat bzw. Trioxyd gefunden werden konnte, kann man wohl mit Recht behaupten, daß das Schwefeldioxyd, auch mit Luft gemischt, keinen Einfluß auf die eventuell gefundene Menge Trioxyd ausübt.

Es bleibt nun nur noch übrig, die unter 1 b weiter oben aufgestellte Frage, ob die Kondensation des Schwefeltrioxyds quantitativ verläuft, zu beantworten. Um einen Aufschluß darüber zu erhalten, wurden folgende Versuche unternommen:

Ein kleiner Entwicklungsapparat für Trioxyd A wurde so mit rauchender Schwefelsäure beschickt, daß das Rohr r die Flüssigkeit eben nicht berührte. Nachdem das ganze Gefäß A durch Eintauchen in Eiswasser die Temperatur von  $0^\circ$  erhalten hatte, wurden die capillaren Enden a und b zugeschmolzen, alles sorgfältig trocken gewischt und mit Hilfe eines Platindrahtes an der Wage aufgehängt und gewogen. Dann wurden die Enden a und b vorsichtig abgebrochen, bei a mit einer Phosphorpentoxhydröhre bei b mit zwei Kondensationsröhren verbunden. Nachdem 2 l Luft unter zeitweiligem Erwärmen von A diesen Apparat (in etwa 45 Min.) passiert hatten, wurde wieder mit Eiswasser abgekühlt, bei e und d zugeschmolzen, alle Glasteilchen sorgfältig gesammelt und wieder gewogen.

<sup>7)</sup> Welcher Art diese Stoffe sind, ist nicht untersucht worden, es hat auch gar keinen Zweck. Stichproben nach späteren Versuchen ergaben praktisch dieselben Mengen.

Die Gewichtsdifferenz ergab . . . . .	0,0024 g SO <sub>3</sub>
In der 1. Röhre gefunden . . . . .	0,0021 g SO <sub>3</sub>
In der 2. Röhre gefunden . . . . .	0,0008 g SO <sub>3</sub>
	0,0029 g SO <sub>3</sub>
abzüglich Konstanten 0,0010 g SO <sub>3</sub>	
	Kondensiert 0,0019 g SO <sub>3</sub>
	Verlust 0,0005 g SO <sub>3</sub> oder 20%.

Ein zweiter Versuch ergab:

Gewogen . . . . .	0,0120 g SO <sub>3</sub>
Gefunden 1. Röhre . . . . .	0,0095 g SO <sub>3</sub>
Gefunden 2. Röhre . . . . .	0,0006 g SO <sub>3</sub>
	0,0101 g SO <sub>3</sub>
2 Konstanten 0,0010 g SO <sub>3</sub>	
	Kondensiert 0,0091 g SO <sub>3</sub>
	Verlust 0,0029 g SO <sub>3</sub> oder 25%.

Da in der 2. Röhre nur wenig mehr als die Konstante an SO<sub>3</sub> auftrat, konnte nicht angenommen werden, daß das Trioxyd nicht genügend Zeit gehabt hätte sich abzuscheiden. Der Fehler mußte an anderer Stelle gesucht werden.

Die angewandte rauchende Schwefelsäure war gewöhnliche käuflische, gelb bis braun gefärbt. Es wurde nun zunächst einmal eine größere Menge derselben erhitzt (ohne Sieden) und das entwickelte Trioxyd in reine konz. Säure eingeleitet. Es zeigte sich, daß die sich zu Tröpfchen kondensierenden übergehenden Dämpfe für lange Zeit braun gefärbt waren. Erst später verschwand die Färbung vollständig. Nun wurde die Vorlage gewechselt. Die so erhaltene 2. Partie rauchender Schwefelsäure war nur noch ganz schwach gelb gefärbt, und nachdem die Destillation oder Sublimation mit dem reineren Produkt wiederholt worden war, erhielt man eine fast farblose Säure. Letztere wurde nun zum nächsten Versuch benutzt.

Gewogen . . . . .	0,0235 g SO <sub>3</sub>
Gefunden 1. Röhre . . . . .	0,0213 g SO <sub>3</sub> <sup>8)</sup>
Gefunden 2. Röhre . . . . .	0,0027 g SO <sub>3</sub>
	Summe 0,0240 g SO <sub>3</sub>
— 2 × Konstante 0,0010 g SO <sub>3</sub>	
	Kondensiert 0,0230 g SO <sub>3</sub>
	Verlust 0,0005 g SO <sub>3</sub> oder 2%.

Dieser Versuch zeigt, daß die Kondensation in den Röhren vollständig ist, und damit dürfte die Grundlage für praktische Anwendung dieser Bestimmungsmethode gegeben sein.

Einige Untersuchungen an Schwefelsäure mögen hier folgen:

Ofenart	Vol. % <sup>9)</sup> SO <sub>2</sub> + SO <sub>3</sub>	Vol. % SO <sub>3</sub>	Verlust an <sup>10)</sup> S in %	
I.	15,70	0,034	0,22	(24)
	16,20	0,060	0,36	(25)
	16,00	0,048	0,29	(26)
	16,00	0,033	0,20	(27)
	15,80	0,180	1,13	(28)
	13,30	0,050	0,40	(29)
	15,20	0,130	0,86	(30)
	14,60	0,280	1,93	(31)
II.	15,00	0,117	0,78	(32)
	17,00	0,183	1,09	(33)
	16,00	0,111	0,69	(34)
	14,80	0,111	0,74	(35)
	18,70	0,096	0,52	(36)
	11,50	0,087	0,76	(37)
	usw.			

<sup>8)</sup> Bei den vorhandenen, verhältnismäßig großen Quantitäten von Trioxyd muß das Einbringen von Wasser in die Röhre vorsichtig geschehen, am besten von e aus. Die geringste Quantität desselben erzeugt weiße Nebel, die vielleicht für eine gewöhnliche Analysenwaage unwägbare Mengen darstellen, die aber bei unvorsichtigem Arbeiten merkliche Fehler verursachen könnten.

In der zweiten Röhre traten die Nebel nicht auf. Auch bei spä-

Bei fast allen oben angeführten Versuchen wurden zwei Kondensationsröhren angewandt und die erhaltene Menge Schwefelsäure in jeder derselben gesondert bestimmt. Es zeigte sich (vorausgesetzt, die Gasgeschwindigkeit wurde genügend klein gehalten, mindestens 20 Min. für 1000 ccm), daß alles Trioxyd in der ersten Röhre aufgefangen werden konnte. Die zweite Röhre ist daher nur als eine Vorsichtsmaßregel zu betrachten. Man kann sie wahrscheinlich ganz weglassen, wenn der erste Kondensationsapparat entsprechend verlängert wird.

[A. 254.]

## Sauerstoffschätzung mit Adurol.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20./1. 1918.)

Ich habe in dieser Z. (24, 341 u. 831 [1911]) ein Verfahren angegeben, das die Schätzung des im Wasser gelösten Sauerstoffes gestattet. Wird nämlich einer Wasserprobe Adurol und eine ammoniakalische Ammoniumbromidlösung hinzugefügt, so wird sie um so dunkler, je mehr Sauerstoff im Wasser gelöst ist. Dieses Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, daß man die ammoniakalische Ammoniumbromidlösung nicht benötigt und zum Alkalisieren des Wassers Borax verwendet. Hierdurch wird dieses nicht nur für den Fachmann, sondern auch für den Nichtchemiker bestimmte Verfahren noch weiterhin vereinfacht.

Man gibt zur Untersuchungswasserprobe und zur Vergleichsflüssigkeit je eine Messerspitze Boraxpulver (beim Arbeiten mit Glasstöpselflächchen von 50 ccm etwa 0,25 g), dann etwas Adurol (etwa 0,05 g), mengt und vergleicht nach etwa fünf Minuten die Farben. (Näheres siehe in den erwähnten Abhandlungen.)

Es kann auch ein Gemenge von Boraxpulver und Adurol zur Verwendung gelangen. Mischt man nämlich Adurol mit Boraxpulver, so bleibt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Bei gelindstem Erwärmen jedoch gibt der Borax Wasser ab, wodurch das Pulver zu einer braunen Masse zusammenbackt. Nimmt man aber teilweise entwässerten Borax, so bleibt die Mischung bei den in Betracht kommenden Temperaturen (Sommerhitze, Körpertemperatur) unverändert.

Man zerreibt gewöhnlichen krystallinischen Borax zu feinem Pulver und trocknet dieses unter öfterem Mischen erst bei gelinder Wärme (30—40°), nachher einige Stunden lang bei etwa 50°, wodurch ein dem oktaedrischen Borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5 H<sub>2</sub>O) entsprechendes Salz zurückbleibt.

Die Mischung wird aus 1 Teil Adurol und 9 Teilen getrocknetem Boraxpulver bereitet; man kann den Borax vorteilhaft auch teilweise (zu einem Drittel) durch bei 100° getrocknetes Seigettosalz ersetzen. Hierdurch erreicht man, daß auch bei sehr hartem Wasser kein Niederschlag entsteht und das Gemenge sich im Wasser schneller löst. Die Mischung wird gesiebt. In einem braunen Medizinflächchen mit Korkstöpselverschluß bleibt die Mischung die längste Zeit hindurch ganz unverändert. Wasserfreier Borax ist seiner Schwerlöslichkeit halber zur Bereitung der Mischung weniger geeignet.

Um nun die Sauerstoffschätzung auszuführen, streut man in die Untersuchungswasser, resp. Vergleichsflüssigkeit enthaltende kleine Glasstöpselflächchen je etwas von dem Adurol-Boraxgemenge, verschließt die Flaschen und schüttelt sofort, um das Zusammenballen des Gemenges möglichst zu verhindern. Man verwendet vom Gemische auf eine 50 ccm-Probe nach Augenmaß etwa 0,25 g. Fünf Minuten später, nachdem der Borax sich gelöst hat, und die Flüssigkeiten den erwünschten rötlichbraunen Farbenton angenommen haben, kann der Farbenvergleich vorgenommen werden.

Es wäre naheliegend, das Adurol-Boraxgemisch der Bequemlichkeit halber zu Pastillen gepräst in Verwendung zu

nehmen. Versuchen in der Praxis konnte ich dieselben nicht beobachten. (Verschiedene Modifikationen von Schwefeltrioxyd?)

<sup>9)</sup> Die %SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> waren mit einer Hempelschen Quecksilberbürette und Kalilaugepipette gleichzeitig bestimmt worden.

<sup>10)</sup> Verlust an Schwefel durch Bildung von Trioxyd.