

Über die Anwendung graphischer Mischungsberechnungen.

Graphische Mischsäureeinstellung.

Von E. BERL und O. SAMTLEBEN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektro-chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 7.4.1922.)

Im Verlaufe einer von uns durchgeführten Untersuchung über das System Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser¹⁾ war es nötig, zur Herstellung der einzelnen Säuregemische Mischungsberechnungen auszuführen. Selwig hat hierzu eine Reihe von Formeln aufgestellt²⁾, ebenso Clément³⁾. Diese rechnerischen Methoden haben aber den Nachteil großer Umständlichkeit, während graphische Methoden schneller zum Ziele führen und weit anschaulicher sind. Clément und Rivière (l. c.) sowie Redpath, vgl. Schwarz⁴⁾ gaben graphische Methoden zur Mischsäureherstellung und Aufbesserung an. Diese Methoden sind jedoch nicht auf alle Fälle anwendbar. Im folgenden sind deshalb einige Beispiele graphischer Mischungsberechnung gegeben, die auf alle überhaupt möglichen Fälle anwendbar sind und auch leicht erkennen lassen, wenn unlösbare Fälle vorliegen.

Die Mischsäuren sind aus drei Hauptbestandteilen, Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser zusammengesetzt. Für die graphische Darstellung hat sich von mehreren möglichen Darstellungssystemen das Gibbssche Dreieck am zweckmäßigsten erwiesen. Enthalten die Mischsäuren nennenswerte Mengen von organischer Substanz und Nitrosylschwefelsäure⁵⁾, die bei nicht zu hohen Wassergehalten als Fremdbestandteile anzusehen sind, welche das Nitrierergebnis nicht beeinflussen⁶⁾, dann wird der analytisch festgestellte Gehalt an Nitrose, ausgedrückt in N_2O_3 , auf SO_3NH (Nitrosylschwefelsäure) umgerechnet, wobei für je 1% N_2O_3 vom Schwefelsäuregehalt 2,58% abgezogen, zu dem Wassergehalt 0,24% zuzuzählen sind. 1% N_2O_3 entspricht 3,34% SO_3NH .

Die organische Substanz und der auf solche Weise ermittelte Gehalt an SO_3NH sind von 100 abziehen. Die verbleibenden Gehalte an H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O sind auf 100 umzurechnen, und die sich auf solche Weise ergebenden Werte als die für die Nitrierung maßgebenden Faktoren in das Gibbssche Dreieck einzutragen.

Beispiel: Es wurden in einer Nitrierabfallsäure gefunden: 60,0% H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 , 18,0% H_2O , 1,0% N_2O_3 und 1,0% organische Substanz. Danach ergibt sich: $60,0 - 2,58 = 57,42\%$ H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 , $(18,0 + 0,24) = 18,24\%$ H_2O , 3,34% SO_3NH und 1,0% organische Substanz.

Die Zusammensetzung des von SO_3NH und organischer Substanz freien Säuregemisches ist daher:

$$\frac{57,42 \cdot 100}{100 - (3,34 + 1,0)} = 60,02\% \text{ } H_2SO_4$$

$$\frac{20,0 \cdot 100}{100 - (3,34 + 1,0)} = 20,91\% \text{ } HNO_3$$

$$\frac{18,24 \cdot 100}{100 - (3,34 + 1,0)} = 19,07\% \text{ } H_2O$$

Diese Werte werden in das Gibbssche Dreieck eingetragen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 35, 201 [1922].

²⁾ Vgl. Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, 881 [1921].

³⁾ Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1909; Monit. scient. 3, 1, 73 [1913].

⁴⁾ Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 8, 288, 313 [1913].

⁵⁾ Vgl. Berl und v. Boltensstern, diese Ztschr. 34, 19 [1921].

⁶⁾ Je 6 g Cellulose wurden mit je 300 g Nitriersäure 1–6 in 4 Stunden nitriert. Die Säuren 2, 4 und 6 wurden durch Lösen von Kristallen von Nitrosylschwefelsäure in den Säuren 1, 3 und 5 hergestellt.

Nummer des Versuchs:		1	2	3	4	5	6
Nitriersäure in Prozenten	H_2SO_4	69,87	63,11	71,40	67,52	63,87	60,40
	HNO_3	23,25	21,01	16,98	16,08	18,80	17,78
	H_2O	6,88	6,22	11,62	11,05	17,33	16,39
	SO_3NH	—	9,66	—	5,35	—	5,43
Endsäure in Prozenten	H_2SO_4	71,04	64,05	72,21	68,33	64,79	61,04
	HNO_3	20,55	18,52	14,51	13,73	16,78	15,84
	H_2O	8,17	7,50	13,09	12,36	18,29	17,35
	SO_3NH	0,21	9,89	0,16	5,55	0,113	5,57
	Oxalsäure	0,024	0,038	0,023	0,023	0,020	0,022
	Cellulose	0,002	0,004	0,003	0,003	0,001	0,002
Cellulosenitrat % N		13,30	13,31	13,17	13,18	11,43	11,32

Das Verhältnis $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O$ ist bei 1 und 2, 3, sowie 4 und 5 und 6 jeweils das gleiche, was jedoch bei der üblichen Angabe der Mischsäurezusammensetzung (H_2SO_4 , HNO_3 , N_2O_3 , H_2O) nicht zum Ausdruck käme. Die Stickstoffgehalte der mit nitrosylfreien und nitrosylhaltigen (aber gleiches Verhältnis $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O$ aufweisenden) Säuregemischen erhaltenen Cellulosenitrate sind bei Beispiel 1–4 identisch, bei 5 und 6 etwas verschieden, was durch die teilweise Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure und damit Verschiebung des relativen Gehaltes von Schwefelsäure zu den anderen Säurebestandteilen Erklärung findet.

Die Herstellung der verschiedenen Säuremischungen kann auf mehreren Wegen erfolgen. Der einfachste Fall ist die Herstellung einer Mischsäure aus zwei gegebenen Einzelsäuren (Salpetersäure und Schwefelsäure). Er ist bereits in der erwähnten Veröffentlichung von uns (l. c.) behandelt. Er kommt in der Technik bei der Herstellung von Mischsäure zwecks Hochkonzentration von Salpetersäure und bei der Herstellung von Mischsäure zum Versand vor.

Häufig steht der Techniker vor der Aufgabe, eine vorliegende Mischsäure (Nitrierabfallsäure) aufzufrischen. Dies kann einmal durch getrenntes Zugeben von Schwefelsäure und Salpetersäure, also zweier Einzelsäuren, erfolgen. Da jedoch, z. B. bei Herstellung ein und desselben Cellulosenitrates, die bei den einzelnen Nitrierchargen anfallenden Endsäuren angenähert dieselbe Zusammensetzung haben, so nimmt man zweckmäßigerweise das Auffrischen durch eine vorrätig gehaltene Mischsäure vor, deren Zusammensetzung so gewählt ist, daß man durch Mischen mit der Abfallsäure die gewünschte Zusammensetzung der Nitriersäure unmittelbar oder nach Zusatz von wenig Salpetersäure oder Schwefelsäure erhält.

A.

Soll eine vorliegende Mischsäure A (Fig. 1) mit einer Einzelsäure (HNO_3 oder H_2SO_4) C oder C' gemischt werden, so liegen alle

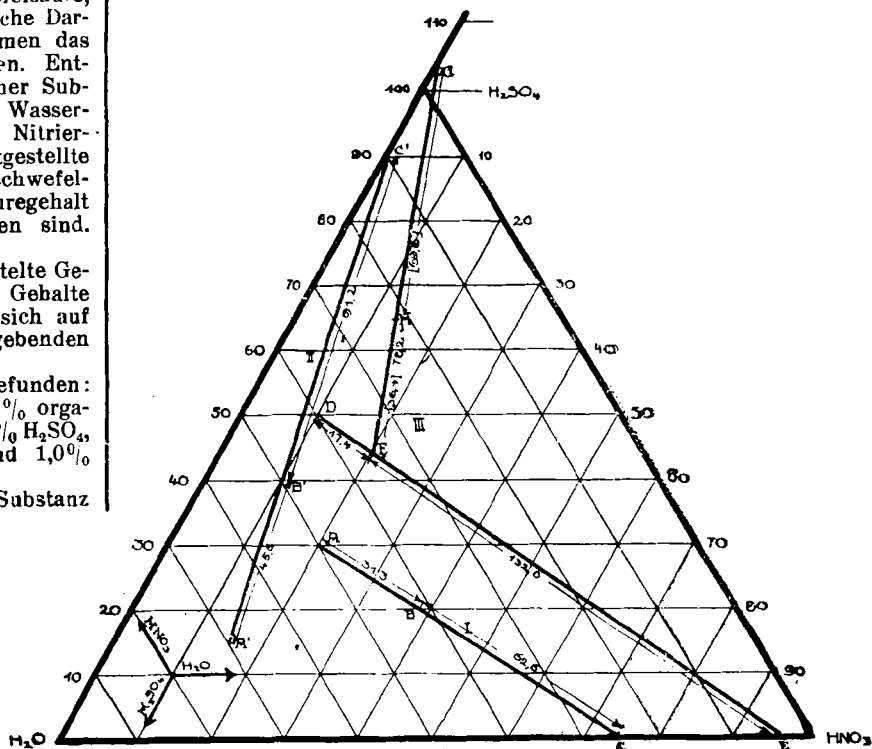


Fig. 1.

Mischungen von 100–0 Teilen von A, mit 0–100 Teilen von C oder C' auf der geraden Verbindungslinie der diese Säuren darstellenden Punkte, und der die herzustellende Säure bezeichnende Punkt B oder B' teilt die Linie AC oder A'C' im umgekehrten Verhältnis der zur Mischung benötigten Gewichtsmengen von A und C oder A' und C'.

Beispiel 1. Aus einer Säure vom Gehalte 30,0% H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 , 50,0% H_2O (A) soll durch Mischen mit einer Salpetersäure vom Gehalte 74,0% HNO_3 , 26,0% H_2O (C) eine Säure von der Zusammensetzung 20,0% H_2SO_4 , 38,0% HNO_3 , 42,0% H_2O (B) hergestellt werden. Das Mischungsverhältnis von A : C läßt sich aus der Fig. 1 direkt ablesen zu 62,6 : 31,3 oder 2A : 1C (Fig. 1, I).

Beispiel 2: Auf gleiche Weise soll aus einer Mischsäure vom Gehalte 15,0% H_2SO_4 , 15,0% HNO_3 , 70,0% H_2O (A') und einer Schwefelsäure von 90,0% H_2SO_4 und 10,0% H_2O (C') eine Mischsäure der Zusammensetzung 40,0% H_2SO_4 , 10,0% HNO_3 , 50,0% H_2O (B') hergestellt werden. Mischungsverhältnis A' : C' = 9,12 : 4,56 (Fig. 1, II).

B.

Auf ähnliche Weise lassen sich die Mischungsverhältnisse beim Herstellen einer Mischsäure H aus einer gegebenen Mischsäure (D) durch Versetzen mit zwei Einzelsäuren (E und G) bestimmen. Zu diesem Zweck verbindet man D mit E und G mit H und verlängert bis zum Schnitt mit DE bei F. Man würde also in diesem Falle aus D und E sich zunächst eine Mischsäure F herstellen und diese durch Versetzen mit der zweiten Einzelsäure (G) auf den gewünschten Gehalt bringen. Es ist allerdings nicht nötig, die Zusammensetzung der Säure F zu kennen, da man die erhaltene Gesamtmenge von F auf das Mischungsverhältnis FH : GH umrechnen kann, wie in der Figur angedeutet ist.

Diese Berechnungsweise ist auch gültig, wenn stärkere als 100%ige Schwefelsäure (Oleum) angewendet wird. Man verlängert dann die die Gemische von Wasser und Schwefelsäure darstellende Linie $H_2O \cdot H_2SO_4$ über die Spitze des Dreiecks hinaus und trägt den Gehalt des Oleums in Prozent H_2SO_4 auf der Verlängerung auf. Die Konstruktion zur Ermittlung der Mischungsverhältnisse ist dann die gleiche (Fig. 1, III).

Beispiel: Aus einer Säure von der Zusammensetzung 50,0% H_2SO_4 , 10,0% HNO_3 , 40,0% H_2O (D) ist durch Zugabe von 96%iger Salpetersäure (E) und 20%igem Oleum (= 104,5% H_2SO_4) (G) eine Säure von der Zusammensetzung 65,0% H_2SO_4 , 13,0% HNO_3 , 22,0% H_2O (H) herzustellen. Es sind demnach zu mischen: 13,20 Teile der Mischsäure D mit 1,74 Teile 96%iger Salpetersäure (E), die zusammen 14,94 Teile Säure F ergeben. Von dieser Säure F wären 6,96 Teile mit 3,64 Teilen 20%igem Oleum (G) zu mischen, oder auf die erhaltenen 14,94 Teile Säure F berechnet, nach $F:G = 6,96:3,64 = 14,94:x$ 14,94 Teile F mit 7,82 Teilen G. Im ganzen sind also zu mischen 13,20 Teile Mischsäure D mit 1,74 Teilen 96%iger Salpetersäure (E) und 7,82 Teilen 20%igem Oleum (G).

C.

Sollen zwei Mischsäuren vom Gehalt J und K (Fig. 2, I) miteinander gemischt werden, so liegen gleichfalls alle Mischungen von 100—0 Teilen von J mit 0—100 Teilen von K auf der geraden

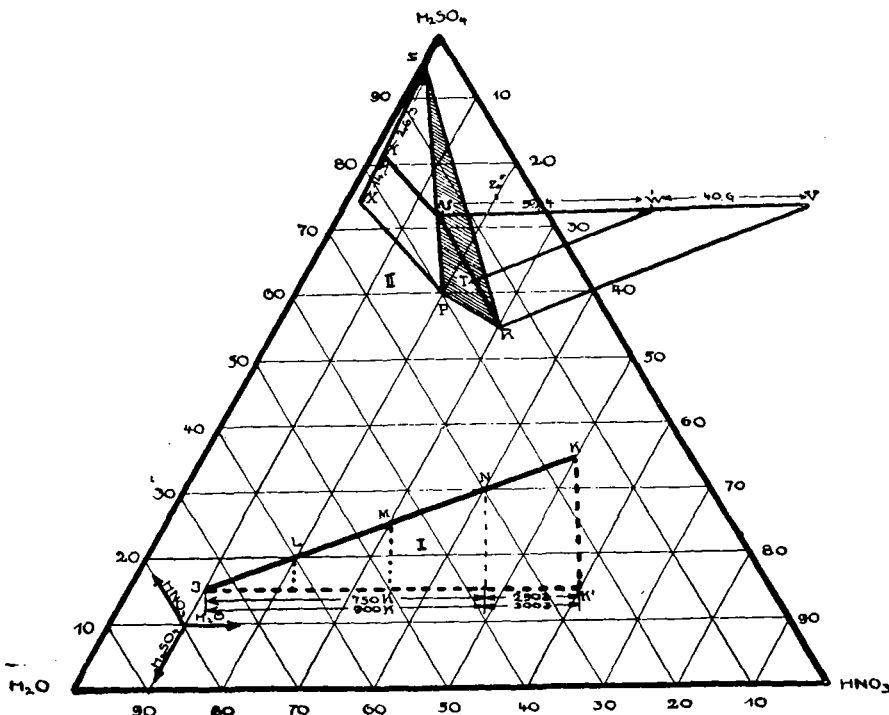


Fig. 2.

Verbindungsline JK, und die einzelnen Punkte der Linie JK teilen diese wieder im umgekehrten Verhältnis der zur Mischung anzuwendenden Mengen:

Beispiel: Durch Mischen einer Mischsäure vom Gehalte 15,0% H_2SO_4 , 10,0% HNO_3 , 75,0% H_2O (J) (Fig. 2, I) mit einer Mischsäure der Zusammensetzung 35,0% H_2SO_4 , 50,0% HNO_3 , 15,0% H_2O (K) sind Säuregemische vom Gehalte 20,0% H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 , 60,0% H_2O (L), 25,0% H_2SO_4 , 30,0% HNO_3 , 45,0% H_2O (M) und 30,0% H_2SO_4 , 40,0% HNO_3 , 30,0% H_2O (N) herzustellen. Die anzuwendenden Mischungsverhältnisse sind

$$\begin{aligned} \text{für L; J:K} &= 3:1 \\ \text{„ M; J:K} &= 2:2 \\ \text{„ N; J:K} &= 1:3. \end{aligned}$$

Will man eine bestimmte Gewichtsmenge einer Endsäure herstellen, so trägt man von J aus eine zu dieser Menge in einfachem Verhältnis stehende Strecke JK' an (bei 1200 kg z. B. 12 cm), verbindet den Endpunkt K' mit J und zieht durch die herzustellende Säure darstellenden Punkte (L, M, N) die Parallelen zu KK'. Auf JK' kann man dann sofort die anzuwendenden Gewichtsmengen ablesen, wie in Fig. 2, I angegeben ist.

D.

Eine Vereinigung aller dieser Methoden stellt der Fall dar, wo eine Mischsäure durch Zugabe einer Verstärkungsmischsäure und einer oder zweier Einzelsäuren auf einen bestimmten Gehalt gebracht werden soll. Die Konstruktion ist dann analog dem früher Ausgeführten. Ist P (Fig. 2, II) die aufzubessernde, R die zuzusetzende, T die herzustellende Mischsäure, und S die Korrekturschwefelsäure, so verbindet man P mit S und R mit T, verlängert RT bis zum Schnitt mit PS bei U und erhält dann die Mischungsver-

hältnisse: Ausgangssäure: Schwefelsäure = US : PU und das Verhältnis der so hergestellten Mischsäure U zur Verstärkungssäure R = TR : UR.

Vielfach führt man in der Technik die Berechnung nicht auf eine gewisse Menge anzuwendender Ausgangsmischsäure aus, sondern auf eine gewollte Gewichtsmenge Endsäure. Auch diese Art der Berechnung läßt sich graphisch leicht durchführen, wie an einem Beispiel (Fig. 2, II) gezeigt werden soll.

Beispiel: Aus einer Mischsäure vom Gehalte 60,0% H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 , 20,0% H_2O (P) sollen durch Mischen mit einer Verstärkungsmischsäure von 55,0% H_2SO_4 , 30,0% HNO_3 , 15,0% H_2O (R) und einer Schwefelsäure mit 96,0% H_2SO_4 (S) 100 Teile einer Mischsäure der Zusammensetzung 62,2% H_2SO_4 , 23,1% HNO_3 , 14,7% H_2O (T) hergestellt werden. Nach Ausführung der oben angegebenen Konstruktion trägt man vom Punkte U aus eine Strecke von 10 Einheiten (UV) an, verbindet R mit V und zieht durch T die Parallele zu RV bis zum Schnitt mit UV bei W. Die Strecke UW gibt dann die auf 100 Teile Endsäure benötigte Menge der Verstärkungsmischsäure R an. Nun nimmt man WV in den Zirkel, trägt die Strecke von S aus auf einer Linie SX ab, verbindet P mit X und zieht durch U die Parallele zu PX bis zum Schnitt mit SX bei Y. Die Strecke SY ergibt dann die anzuwendende Gewichtsmenge der Ausgangssäure P, die Strecke XY die Menge der Verstärkungsschwefelsäure S, bezogen auf 100 Teile Endsäure T. Es sind in diesem Falle also zu mischen 59,4 Gewichtsteile R mit 26,3 Teilen P und 14,3 Teilen S (Fig. 2, II).

Die graphische Darstellung läßt sofort erkennen, unter welchen Umständen die Lösung der Aufgabe, aus mehreren Säuren eine Endsäure herzustellen, möglich ist und wann nicht. Verbindet man z. B. in Fig. 2, II die Punkte S, P und R miteinander, so ist durch geeignetes Mischen der drei Säuren, die durch die Punkte P, R und S dargestellt sind, jedes Säuregemisch, das durch einen innerhalb des Dreiecks P R S gelegenen Punkt bezeichnet wird, herstellbar. So ist es unmöglich, das Säuregemisch: 75,0% H_2SO_4 , 20,0% HNO_3 und 5,0% H_2O (Z, Fig. 2) aus den Säuren P, R und S herzustellen, da der Punkt Z außerhalb des Dreiecks P R S liegt. Rechnerisch würde es sehr großen Zeitaufwandes bedürfen, die lösbaren Fälle von den unlösbaren zu unterscheiden.

Die im vorstehenden angegebenen graphischen Berechnungsarten sind auf alle Dreistoffsysteme anwendbar. Solche sind in der Technik überaus häufig. Sie liegen z. B. vor in der Glasindustrie beim Errechnen der Zusammensetzung eines Glasflusses, in der Ton- und Zementindustrie bei der Zusammensetzung der einzelnen Formmassen, sowie bei der Berechnung des Hochofenmüllers⁷⁾.

Die graphischen Methoden führen rasch, bei Anwendung geeigneter Maßstäbe mit jeder erforderlichen Genauigkeit zum Ziele und ergeben sofort die Scheidung der lösbaren von den nichtlösbaren Fällen. Sie sind aus diesen Gründen den Rechenmethoden, die Zeit kosten und leicht zu Irrtümern führen, weitaus überlegen. [A. 94.]

Zu W. Herzogs Bericht über synthetische Süßstoffe.

Von O. BEYER, Zürich.

(Eing. 3./4. 1922.)

W. Herzog berichtet in dieser Zeitschrift (35, 133, [1922]) über Fortschritte auf dem Gebiete der synthetischen Süßstoffe in den Jahren 1918—1921. Dabei ist auch mein Buch über die „Kontrolle und Herstellung von Saccharin“, dessen weiterer Ausbau bevorsteht, erwähnt, nachdem besonders während der Kriegszeit eine Menge von Beobachtungen gemacht werden konnte, welche geeignet erscheint, die ursprünglich sehr gekürzte Zusammenfassung der Ergebnisse bis 1918 zweckmäßig zu erweitern. Einige dieser Forschungsergebnisse habe ich bereits unter den Titeln: 1. Methoden zur quantitativen Bestimmung von Saccharin¹⁾; 2. Neuere Beobachtungen auf dem Gebiete der Saccharinanalyse²⁾; 3. Chemische Veränderungen in der Zusammensetzung von Saccharin-Bicarbonattabletten³⁾ publiziert.

Die im Aufsätze von Herzog erwähnten quantitativen Trennungsmethoden von o- und p-Toluolsulfamid habe ich seinerzeit in meinem Buche nur deshalb angeführt, um eine Andeutung zu geben, daß bereits in beschriebener Richtung Versuche anderorts gemacht worden sind, die, wie ich auch daselbst erwähnte, zu Zweifeln berechtigen. — Was die ebenfalls zitierte quantitative Trennung von Saccharin und Parasaccharin anbelangt, so genügt dieselbe in damaliger Zeit im Betriebslaboratorium zur raschen Orientierung, heute ist dieselbe schon längst

⁷⁾ Vgl. Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.

¹⁾ Chem. Ztg. 101, 1919.

²⁾ Chem. Ztg. 71, 1920.

³⁾ Chem. Ztg. 132, 1919.