

steigenden Potenzen von  $B$  aus den entsprechenden nicht-bromierten gesättigten Größen entwickeln können, z. B.:

$$r' = r(1 + \xi B + \eta B^2 + \dots) \text{ etc.} \quad (2)$$

Andererseits besteht zwischen der Verseifungszahl des bromierten und des ursprünglichen Fettes die Beziehung:

$$N' = N \cdot \frac{1}{1 + \frac{B}{100}} \quad (3)$$

Indem man diese Beziehungen in (1) einführt, sodann alle Glieder, die in  $N$  und  $B$  von höherer als erster Ordnung sind, vernachlässigt, bekommt man nach entsprechender Zusammenfassung der Konstanten:

$$n' = a + bN \left( \frac{1}{1 + \frac{B}{100}} + cB \right) \quad (4)$$

Hierin sind  $a$  und  $b$  mit den entsprechenden  $L$  und  $d$ -schen Faktoren identisch,  $c$  wurde aus den Beobachtungen abgeleitet. Die Zahlenwerte eingeführt, lautet die Gleichung:

$$n' = 1,4688 - 0,00008 N \left( \frac{1}{1 + \frac{B}{100}} - 0,0418 B \right) \quad (IV)$$

Die Übereinstimmung der so berechneten Werte (letzte Spalte der Tabelle) mit den gefundenen ist sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß das Abbrechen der Reihenentwicklungen nach dem Glied erster Ordnung bei den bromierten Fetten viel bedenklicher erscheint, als dies bei den ursprünglichen Fetten der Fall war, da ja die Differenzen zwischen  $r$  und  $r'$  hier viel größer sind; andererseits wurde auch für die Molrefraktion der einfachere, weniger genaue Ausdruck  $\frac{(n-1)M}{d}$  benützt.

Schließlich sei erwähnt, daß einige Versuche auch mit dem von P. Becker angegebenen Bromierungsverfahren<sup>4)</sup> angestellt, aber nicht weiter fortgeführt wurden, da durchwegs zu hohe Bromzahlen sich ergaben. Soweit aber diese orientierenden Versuche zeigten, ist auch hier der Zusammenhang zwischen Bromzahl und Refraktion derselbe.

**Zusammenfassung:** Die Refraktion einiger nach dem Winklerschen Jodbromzahlbestimmungsverfahren bromierter Fette wurde bestimmt. Für den Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen der bromierten, und Verseifungs- und Bromzahl der ursprünglichen Fette wird eine sich gut bestätigende Beziehungsgleichung abgeleitet. [A. 76.]

## Die Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Röstgasen.

(Zu dem Vorschlag von Dr. H. Gille, Naumburg.)

Von Dr.-Ing. ERWIN SCHMIDT, Mannheim-Waldhof.

(Eingeg. 1. April 1926.)

Auf S. 401 dieser Zeitschrift machte jüngst Dr. Gille einen Vorschlag zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in feuchten Röstgasen. Nach diesem Vorschlag soll das aus dem Wäscher kommende Röstgas von seinem Trioxydgehalt durch Filtration in einer 10 cm langen Watteschicht befreit und darauf das Trioxyd durch Herausspülen mit Wasser und alkalimetrische Titration bestimmt werden.

Im folgenden sollen einige Bedenken gegen diese Bestimmungsmethode dargelegt und begründet werden. Es ist bedauerlich, daß Gille nicht einige Analysenzahlen mitgeteilt hat, besonders über den Schwefeltrioxydgehalt der von ihm untersuchten Röstgase vor und hinter dem Wäscher. Prinzipiell stimme ich mit Gille darin nicht überein, daß die Röst-

gase das Trioxyd vor dem Wäscher als „trockenen Nebel“ enthalten im Sinne der Remyschen Versuche<sup>1)</sup>. Infolge der Luftfeuchtigkeit und Feuchtigkeit des Kiesel sind auch die Röstgase feucht. Dies mag eine kleine Übersichtsrechnung erläutern. Es möge ein Feinkies mit 38% abbrennbarem Schwefel abgeröstet werden. 32 g Schwefel geben rund 25 l Schwefeldioxydgas, 380 g Schwefel = 1 kg Kies, geben dann 297 l Schwefeldioxyd; besitzt das Röstgas nun 7–8 Vol.-% Schwefeldioxyd, so sind 297 l in rund 4 cbm Röstgas enthalten. Berücksichtigt man noch die durch die Reaktion entstehende Volumverminderung (hier etwa 3%), so kommt man zu dem Ergebnis, daß für das Abrösten von 1 kg Kies rund 4,1 cbm Luft nötig sind. Nun enthält die Luft im Mittel etwa 8 g Wasser pro Kubikmeter; natürlich ist diese Zahl veränderlich mit der geographischen Lage, Jahreszeit und Witterung. In der für die Abröstung von 1 kg Kies nötigen Luftmenge sind demnach rund 33 g Wasser enthalten; der Kies selbst enthält noch eine gewisse Feuchtigkeit, die für Feinkies mit 0,5% = 5 g Wasser/kg Kies eingesetzt werden möge. Es werden sich also rund 38 g Wasser in 4 cbm oder 9,5 g Wasser in 1 cbm Röstgas vorfinden. Nun enthält ein Röstgas von 7–8 Vol.-% Schwefeldioxyd etwa 0,4 Vol.-% Schwefeltrioxyd oder auf den Schwefelgehalt des Gases bezogen etwa fünf relative Prozent Schwefeltrioxyd. Ein Kubikmeter Röstgas enthält mithin etwa 4 l Schwefeltrioxyd = etwa 14 g Schwefeltrioxyd. Es befinden sich also 9,5 g Wasser neben 14 g Schwefeltrioxyd im Röstgas, die sich beim Abkühlen natürlich sofort zu einer 73%igen Schwefelsäure vereinigen. Man ist daher nicht berechtigt, von „trockenen Schwefeltrioxydnebeln“ im Röstgas zu sprechen.

Daß übrigens obige Zahlen nicht nur Theorie sind, mag durch folgende Betriebsanalysen gezeigt werden. Es wurde, um die Wirksamkeit einer Staubkammer zu kontrollieren, aus der Röstgasleitung vor und hinter der Staubkammer ein kleiner Teilgasstrom durch eine Glasfilterplatte (53 G 3/5–7, Schott & Gen., Jena) abgesaugt. Dabei ergab sich, daß sich auf dem Filter erhebliche Mengen Schwefelsäure in Tropfenform abgeschieden hatten. Die im Mittel gefundene Konzentration der Schwefelsäure zeigt folgende Tabelle:

	Konzentr. der $H_2SO_4$	Menge $H_2SO_4$ bezog. auf $SO_3$ -Gehalt des Röstgases
vor der Staubkammer	56 %	ca 15 %
nach „	49 %	„ 9 %

Die Konzentration der Schwefelsäure zeigt also deutlich, daß das Röstgas erhebliche Mengen Wasserdampf enthält, also „feucht“ ist. Werden die Gase nur gekühlt, aber nicht wie in dem von Gille erwähnten Falle gewaschen, so sammelt sich in dem Wasserabschluß der Kühler und in den Sammelrohrleitungen eine Schwefelsäure an, die je nach der Arbeitsweise, der Witterung und der Entnahmestelle eine Konzentration von 20–70%  $H_2SO_4$  besitzt. Interessant ist auch die zweite Rubrik obiger Tabelle, nach welcher der Teil der Schwefelsäure, der in so großer Tröpfchenform vorhanden ist, daß er durch das Filter zurückgehalten wird, sich teilweise zugleich mit dem Staub absetzt, was ohne weiteres verständlich ist. Da die verwendete Frittenfilterplatte schätzungsweise eine Porenweite von 10–20  $\mu$  besitzt entsprechend mitteldichtem Filtrierpapier, so besaß also der kleinere Teil des Schwefeltrioxyds eine Teilchengröße über 20  $\mu$ , der Hauptteil eine solche unter 10–20  $\mu$ . Wie die Tabelle weiter zeigt, ist die Schwefelsäure hinter der Staubkammer verdünnter als vor der Kammer, was mit der größeren Annäherung an die Kühler mit ihrem Wasser, bzw. verdünntem Säureabschluß zusammenhängen mag.

Nach Gilles Ausführungen soll nun ein auffallender Unterschied zwischen der Absorbierbarkeit des Schwefeltrioxydnebeln vor und hinter dem Wäscher bestehen derart, daß die Nebel vor dem Wäscher gut in Kalilauge absorbierbar seien, hinter dem Wäscher aber sehr schlecht. Daß nun dieser Unterschied in der Absorbierbarkeit der Nebel nicht gemäß den Remyschen Versuchen in dem Unterschied zwischen trockenen und feuchten Schwefeltrioxydnebeln beruhen kann, wurde oben gezeigt, da ja beide Nebel feucht sind. Wie obige

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 36, 539 [1923].

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 147 [1926].

Versuche zeigen und wie ja auch leicht verständlich ist, ist die Größenordnung der Nebelteilchen keineswegs gleich, es dühten sich vielmehr in dem Gase Teilchen jeder Größenordnung finden. Daraus ergibt sich aber als logische Folgerung, daß auch ein Wattefilter<sup>2)</sup> niemals die gesamte Trioxydmenge des Röstgases zurückhalten kann, sondern vielleicht nur  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ . Dann wird aber die in dem Wattefilter zurückgenaltene Trioxydmenge so klein, daß ihre Bestimmung reichlich ungenau wird. Dabei handelt es sich in dem von Gille beschriebenen Falle auch noch um das im Wäscher gewaschene Röstgas; da das ungewaschene Röstgas schon nur 0,4 Vol.-% Schwefeltrioxyd enthält, so ist ohne weiteres klar, daß das gewaschene Gas nur Spuren Trioxyd enthalten kann. Es erscheint mir daher völlig unmöglich, diese durch Filtration mit Watte und nachfolgendes Auswaschen und Titrieren bestimmen zu wollen. Denn es muß ja gleichzeitig auch das Dioxyd bestimmt werden, und wieviel Schwefeltrioxyd eventuell durch das Wattefilter mit durchpassiert ist. Die zu bestimmenden Spuren Trioxyd verteilen sich bei der Gilleschen Analyse also auf das Waschwasser, mit dem die Watte ausgespült wird und auf die Lösungen, in welchen das Dioxyd absorbiert wird; der mögliche Analysenfehler dürfte größer sein, als die zu bestimmende Schwefeltrioxydmenge.

Es erscheint mir zweifellos, daß die Schuld an den von Gille beobachteten Schwierigkeiten die viel zu große Gasströmungsgeschwindigkeit trägt. Gille gibt an, daß sein Gas mit einer Geschwindigkeit von 2 1/5 Min. strömte, gleich rund 241/Std. Das ist für Gaswaschflaschen bei quantitativen Bestimmungen außerordentlich hoch. Ich habe vor Jahresfrist a. a. O.<sup>3)</sup> in einem Aufsatz über Röstgasanalyse eine sehr zuverlässige Methode beschrieben, nach welcher in den Fabriken des Waldhofkonzerns gearbeitet wird. Die Methode beruht in Kürze darauf, daß 250 ccm Röstgas durch zwei Waschflaschen mit verdünnter Jodlösung und eine dritte Waschflasche mit verdünnter Natronlauge abgesaugt werden. Das wesentliche an dieser Methode ist, daß entgegen der bekannten Reich-Lungeschen Methode Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in derselben Gasprobe und nicht in zwei zeitlich verschiedenen Proben bestimmt werden, was, wie gezeigt wurde, sehr wesentlich ist. Bei dieser Methode ist die Gasgeschwindigkeit so, daß das Absaugen der 250 ccm etwa 5—8 Minuten dauert. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt also nur 2—3 l/Std. (gegenüber 241 bei Gille!). Ich habe in diesem Aufsatz das weitere gezeigt, daß wirklich auch die gesamte Trioxydmenge mitbestimmt wird. Wie Remy (l. c.) sehr schön gezeigt hat, wird die Absorbierbarkeit von Schwefeltrioxyd durch die Zumischung eines leicht absorbierbaren Gases wie Kohlensäure wesentlich erhöht. Remy fand, daß eine Trioxydluftmischung

in 20%iger Kalilauge nur zu 62% absorbierbar war. Ihre Absorbierbarkeit stieg dagegen auf 80%, wenn zu der Luft Kohlensäure im Verhältnis 1:1 zugemischt wurde. Remy erklärt diese Erscheinung entsprechend den Freundlich-schen<sup>4)</sup> Anschauungen dahin, daß durch die Absorption der Kohlensäure die Gasblasen stark verkleinert werden und dadurch die absorbierende Flüssigkeit (Wasser, Kalilauge u. dgl.) näher an die trägen Schwefeltrioxydteilchen heranrückt. Ganz analog liegen nun die Verhältnisse bei der Röstgasanalyse. Das Röstgas besitzt ja rund 20 mal mehr leicht absorbierbares Schwefeldioxyd wie schwer absorbierbare, träge Schwefeltrioxyd- bzw. Schwefelsäurepartikelchen. Es kommt daher nur darauf an, daß durch eine geringe Gasgeschwindigkeit und Verwendung von Gaswaschflaschen, die möglichst kleine Gasblasen geben, eine innige Mischung von Gas und Flüssigkeit statthat. Auf Grund dieser Überlegungen sind vor etwa einem Jahr auf Anregung von Waldhof hin durch die Firma Schott & Gen., Jena, Waschflaschen auf den Markt gebracht worden, die am Ende des Gaseinleitungsrohres eine kleine Glasfrittenplatte enthalten, die das Gas beim Eintritt in die Flüssigkeit in kleinste Bläschen zerteilt. In schwierigen Fällen, wie sie Gille schildert, dürften sich daher diese Waschflaschen ganz besonders empfehlen; denn sie enthalten die Gillesche Watteschicht gewissermaßen in der Wasserflasche selbst, mitten in der absorbierenden Flüssigkeit.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine interessante Beobachtung hingewiesen. Nach der oben erwähnten Analysenmethode wird das Röstgas durch zwei Waschflaschen mit Jod und eine dritte Waschflasche mit Natronlauge geleitet. Die erste Waschflasche enthält 25—30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jod, die zweite 5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jod, die dritte 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge, alle auf etwa 100 ccm mit Wasser verdünnt. Die Jodmenge in der zweiten Waschflasche ist also 5—6 mal kleiner als in der ersten Waschflasche. In diesem Falle findet sich die Hauptmenge des Schwefeltrioxyds (die natürlich normalerweise nicht in jeder Waschflasche gesondert bestimmt wird) in der zweiten Waschflasche mit dem verdünnten Jod. Gibt man dagegen in die zweite Waschflasche statt 5 ccm 10 ccm Jod, dann findet sich die Hauptmenge des Schwefeltrioxyds in der alkalischen dritten Waschflasche. Eine höhere Jodkonzentration erschwert also offenbar die Absorption von Schwefeltrioxyd. Diese Erscheinung scheint übrigens den Halogenen gemeinschaftlich zu sein; denn ich beobachtete bei anderen Versuchen, daß die Gegenwart von Chlor in trockenem Schwefeltrioxyd-Luftgemisch die Absorbierbarkeit des Trioxyds wesentlich erschwerte.

**Zusammenfassung:** Es wurde gezeigt, daß das Trioxyd in den normalen Röstgasen nicht als trockener, sondern als feuchter Nebel vorhanden ist. Die Trioxydbestimmung erfordert langsamen Gasstrom und feinste Gaszerteilung. Es wird auf eine frühere Veröffentlichung über Röstgasanalyse verwiesen, nach welcher eine einwandfreie Bestimmung des Schwefeltrioxyds immer möglich sein dürfte. [A. 71.]

<sup>4)</sup> Freundlich, Capillarchemie 1922, S. 1083 ff.

<sup>2)</sup> An ihrer Stelle würde ich in jedem Falle Schottische Glasfrittenfilter vorziehen, die in mehreren Porenweiten erhältlich und gegen Schwefelsäure unempfindlich sind, was man für Watte bei 60—70%iger Schwefelsäure nicht behaupten kann.

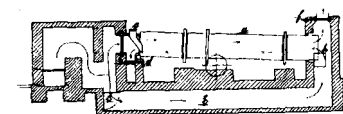
<sup>3)</sup> Papierfabrikant 1925, 229—232.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 4. Öfen, Feuerung, Heizung.

**Büttner-Werke A.-G., Uerdingen, Niederrh. Erfinder:** Gottfried Ackermann, Uerdingen, Rhein. **Verfahren zum Trocknen und Rösten von Stoffen** in einem Drehofen mit Umkehrung der Heizgase, dad. gek., daß in ein und demselben Drehofen im Gleichstrom das Trocknen und im Gegenstrom das Rösten des



Gutes erfolgt dadurch, daß die Heizgase bei Gleichstrom von der Wärmequelle aus unmittelbar in den Drehofen gelangen, bei Gegenstrom aber erst durch den abschließbaren Heizgaskanal (b) geleitet und aus diesem in das Austragende des Drehofens eintreten. — Die Trocknung erfordert ein Durchziehen der Heizgase im Gleichstrom mit dem vom Einfall zum Ausfall wandern-

den Trockengut, wohingegen beim Rösten des Gutes die Heizgase im Gegenstrom zu der Durchgangsrichtung des Gutes die Trommel durchziehen sollen. Trocknen und Rösten sind also grundverschieden und wurden deshalb bisher in zwei vollständig getrennten Vorrichtungen durchgeführt. Bei dem beschriebenen Ofen können die Heizgase sowohl in der Trocknungs- als auch in der Röstrichtung geleitet werden. (D. R. P. 413 817, Kl. 82 a, Gr. 1, vom 20. 11. 1921, ausg. 22. 5. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1925 II 1620.) dn.

**Max Klötzer, Dresden. Verfahren und Ofen zur Verarbeitung bituminenhaltiger Stoffe**, wie Kohle jeder Art, Torf und Schiefer, 1. dad. gek., daß das Gut in dünner Schütthöhe unter ständigem Durchrütteln mittels der Vor- und Zurückbewegung eines langgestreckten wagerechten, von unten beheizten Herdes, auf dem das Gut frei aufliegt und der für sich in dem Ofen bewegt wird, durch einen einzigen kanalartigen Ofen-