

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung von SO_2 in Gasen und Flüssigkeiten, insonderheit neben H_2SO_4 und Stickoxyden in den Abgasen und in den Gasen zwischen den einzelnen Türmen eines Schwefelsäure-Turmsystems

Von Dipl.-Ing. PAUL-MAX MÜLLER, Laboratorium der Chem. Fabrik Curtius A.-G., Duisburg

Eine einwandfreie Methode zur Bestimmung von SO_2 bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxydierbaren und oxydablen Substanzen besteht trotz der Wichtigkeit einer solchen Bestimmungsmethode sowohl für die Schwefelsäureindustrie als auch für die Gewerbe- und Pflanzenhygiene bisher noch nicht.

Zwar sind in letzter Zeit¹⁾ zwei Methoden veröffentlicht worden, die erlauben sollen, SO_2 neben SO_3 und Stickoxyden zu bestimmen. Abgesehen von einigen Unklarheiten, die die Verfahren in sich bergen, leidet speziell das erste darunter, daß die gefundenen SO_2 -Mengen nicht als solche identifiziert werden können. Was die Formaldehydmethode betrifft, so ist es fraglich, wieweit die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse ohne weiteres auf Betriebsgase übertragbar sind, zumal bei den Laboratoriumsversuchen das Verhältnis von Sulfit zu Nitrit viel zu günstig gewählt ist. Das Sulfit liegt nämlich gegenüber dem Nitrit bei den Versuchen mit scheinbar brauchbaren Ergebnissen im Überschuß vor, was grundsätzlich nicht der Fall sein darf.

Daß die Anlagerung des NaHSO_3 an Aldehyd schneller vor sich geht als die Reaktion zwischen Sulfit und Nitrit²⁾, mag stimmen für den Fall, daß das Sulfit auf einmal zugegeben wird; beim Einleiten von Gasen jedoch, die nur 0,2—0,7 g SO_2 , als SO_3 berechnet, neben 2—4 g Stickoxyden, berechnet als Gramm HNO_3 36° Bé, pro Kubikmeter enthalten, ist dies fraglich.

Es wurde, obgleich die bisher bekannten Literaturangaben³⁾ eine quantitative Bestimmung von SO_2 in dieser Weise nicht erwarten ließen, folgende neue Methode entwickelt:

Prinzip: Salzaure SnCl_2 -Lösungen reduzieren unter bestimmten Verhältnissen SO_2 in Gasen und Na_2SO_3 und NaHSO_3 in Lösungen quantitativ zu H_2S . Als Beimischungen vorhandene Oxydationsmittel, wie N_2O_4 , N_2O_3 oder Nitrite und Nitrate, stören nicht, sie werden durch die SnCl_2 -Lösung so weit reduziert, daß eine Einwirkung auf den entstandenen Schwefelwasserstoff nicht mehr stattfindet. Dieser wird in bekannter Weise in Cadmiumacetatlösung als Cadmiumsulfid aufgefangen, in salzaurer Lösung mit Mianin- oder Jodlösung umgesetzt und durch Rücktitration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Ausführung: Vor dem zu untersuchenden Gas werden je nach dem SO_2 -Gehalt 40—80 l oder mehr durch eine Gasuhr oder durch einen Aspirator abgemessen und mit einer Geschwindigkeit von 6—18 l/h durch zwei Gaswaschflaschen (je 100 cm³ Inhalt), welche je mit 80 cm³ salzaurer SnCl_2 -Lösung und zwei Gaswaschflaschen, von welchen die erste mit 50 cm³ Cd-Zn-Acetat-Lösung und 10 cm³ konz. NH_3 -Wasser, die zweite mit 50 cm³ Cd-Zn-Acetat-Lösung gefüllt sind, hindurchgesaugt. Nach beendetem Versuch wird die Apparatur noch 1/2—1 h mit Luft durchgespült, um die letzten Spuren Schwefelwasserstoff in die Cd-Acetat-Lösung hinüberzutreiben. — Sollte die Luft SO_2 enthalten, so muß die Luftspülung unter Vorschaltung einer Waschflasche mit Natronlauge vorgenommen werden.

Das abgeschiedene Cadmiumsulfid wird unter Benutzung eines weichen Schnellfilters abfiltriert und mit Ammoniak (1:3) gewaschen. Filter und Niederschlag werden in eine Schüttelflasche gegeben, in der sich 25 cm³ 1/10-Jodkalium-Lösung, 10 cm³ 1/10-Mianinlösung und 50 cm³ Salzsäure (1:1) befinden, und stark durchgeschüttelt. Nach der Zerstörung des Filters wird die Lösung mit viel Wasser in eine große Porzellanschale gespült und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Bei Verwendung von Mianinlösung statt Jodlösung ist zu beachten, daß der Faktor der Thiosulfatlösung gegenüber der Mianinlösung unter den gleichen Verhältnissen einzustellen ist, also unter Benutzung von Schüttelflasche, Filter und Porzellanschale.

¹⁾ Lohfert, diese Ztschr. 51, 228 [1938], 52, 221 [1939].

²⁾ Rauschig, ebenda 17, 1402 [1944]; Rauschig: Schwefel- und Stickstoffstudien 1924, S. 2—10.

³⁾ K.-A. Hofmann: Anorgan. Chemie 4. Aufl. S. 150; Kurtenacker: Analytische Chemie der Sauerstoffäsuren des Schwefels, S. 90; Chemiker-Ztg. 47, 571 [1923]; 48, 1163 [1924]; 49, 146 [1925]; 50, 1622 [1926]; 53, 624 [1929].

Berechnung: $\frac{\text{Verbrauchte cm}^3 \text{n}/10 \text{ Mianinlösung}}{\text{Liter angew. Gas}} = \text{g SO}_2$, berechnet als SO_3 im Kubikmeter.

I. Bestimmung von SO_2 in sulfit- und bisulfithaltigen Lösungen.

Bevor Versuche mit SO_2 in der Gasphase angestellt wurden, wurde versucht, Sulfit in ungefähr 1/10 Lösungen von NaHSO_3 und Na_2SO_3 in H_2S überzuführen.

Zu diesem Zweck wurden zwei Gaswaschflaschen mit je 100 cm³ salzaurer SnCl_2 -Lösung gefüllt, um die Sulfite zu zersetzen und zwei andere mit je 50 cm³ essigsaurer Cd-Zn-Acetat-Lösung nachgeschaltet, um das durch die Zersetzung der Sulfite entstandene H_2S als CdS quantitativ zu bestimmen. Die Sulfitlösungen wurden mittels Pipette durch das Eintrittsrohr der ersten Waschflasche der SnCl_2 -Lösung zugefügt, während gleichzeitig durch die Apparatur ein mäßiger Luftstrom hindurchgeführt wurde, um das entstandene H_2S aus der salzauren SnCl_2 -Lösung in die Cd-Zn-Acetat-Lösung hinüberzuleiten. Bei genügend hoher Salzsäurekonzentration der SnCl_2 -Lösung war weder eine Schwefelzinnausscheidung noch eine S-Abscheidung zu beobachten. Die verwendete SnCl_2 -Lösung hatte einen Gehalt von 92,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 640 cm³ HCl konz. im Liter, doch konnten mit 60 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /l ebenfalls noch quantitative Ergebnisse erzielt werden (Tab. 1).

Tabelle 1. Bestimmung von SO_2 in Lösungen von Sulfiten.

Angewandte Lösungen etwa 1/10		Zugegebene Lösungen	SO_2 -Gehalt der Mischung, bestimmt nach der SnCl_2 -Meth. mg	% vom Angewandten	Bemerkungen
cm ³	SO_2 -Gehalt in mg				
10 NaHSO_3	24,6	—	24,9	101,2	
10 Na_2SO_3	33,6	—	33,0	98,2	
10 Na_2SO_3	29,0	1 cm ³ 10 n NaOH	29,0	100,0	
10 Na_2SO_3	25,6	2 cm ³ 10 n NaOH + 30 cm ³ n NaNO_3	25,1	98,0	
10 Na_2SO_3	25,6	2 cm ³ 10 n NaOH + 30 cm ³ n NaNO_3	24,5	95,7	
6,7 Na_2SO_3	22,4	2 cm ³ 10 n NaOH + 30 cm ³ n NaNO_3	20,7	92,4	nach 5 min
6,7 Na_2SO_3	22,4	2 cm ³ 10 n NaOH + 30 cm ³ n NaNO_3	18,7	83,5	nach 10 min
6,7 Na_2SO_3	22,4	2 cm ³ 10 n NaOH + 30 cm ³ n NaNO_3	10,2	45,5	nach 4 h
					nach 24 h

Das Ergebnis ist: Sulfite werden durch salzaure SnCl_2 -Lösung quantitativ reduziert und sind durch die SnCl_2 -Methode auch bei Gegenwart von Nitrat bestimbar; bei Gegenwart von Nitrit sind Sulfite jedoch wegen der schnellen Oxydation nicht mehr vorhanden, also auch nicht mehr bestimbar.

II. Bestimmung von SO_2 in Luft.

Diesem Zweck diente folgende Apparaturanordnung:

Eine Wasserstrahlpumpe als Saugquelle steht in Verbindung mit 2 Reduktionswaschflaschen mit salzaurer SnCl_2 -Lösung und 2 Absorptionswaschflaschen, gefüllt mit Cd-Zn-Acetat-Lösung. Ein T-Stück vermittelt den Anschluß einerseits an die vorgeschaltete Gasuhr, andererseits mit Hilfe einer Capillare an ein mit einer bestimmten Menge SO_2 über Quecksilber gefülltes Nitrometer, dessen Niveaurohr durch Aufsetzen eines weiten Glasrohres von 1,6 m Länge erhöht ist. Läßt man in diesen Schenkel gleichmäßig Wasser eintropfen, so wird dadurch aus dem Meßrohr kontinuierlich SO_2 vor der Analysenapparatur dem angesaugten Luftstrom beigemengt; dabei verdrängt 350 cm³ Wasser 1 cm³ SO_2 in die Apparatur. Es gelingt auf diese Weise, sehr kleine SO_2 -Mengen innerhalb langer Zeiten gleichmäßig dem Luftstrom zuzumischen. Die Verbindung der T-Capillare mit dem Nitrometer wurde mittels Glasschliffs hergestellt.

Nachdem das genau abgemessene SO_2 aus dem Nitrometer verdrängt war, wurde die Capillare noch mit Luft durchspült, um die letzten Reste hinüberzutreiben.

Drei jodometrische Bestimmungen des SO_2 , das einer Bombe entnommen wurde, ergaben einen Reinheitsgrad von 97,0% im Durchschnitt, der allen folgenden Analysen zugrunde liegt.

Die verwendete SnCl_2 -Lösung hatte einen Gehalt von 200 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 500 cm³ HCl konz./l. Werden statt 2 nur 1 Waschflasche mit SnCl_2 -Lösung verwandt, so wird die Reduktion unvollständig, dagegen erwies sich eine 3. Flasche als unnötig.

Kontrollversuche bewiesen das einwandfreie Funktionieren der Apparatur. Die Ergebnisse enthält Tab. 2 auf S. 538.

Tabelle 2. Bestimmung von SO₂ in Luft.

Versuchsdauer		Luftmenge abgesaugt		SO ₂ -Zugabe			SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Methode				
				cm ³ 0° 760 mm Hg		berechnet als SO ₂		verbraucht n/10 Jodlsg.	berechnet als SO ₂	% vom Angew.	
h	min	l	pro h	mg	g im m ³	em ³	mg	g im m ³	g im m ³	% vom Angew.	
7	5	64,4	15,8	5,3	19,4	0,301	4,7	18,8	0,292	97,0	

III. Bestimmung von SO₂ in nitrosehaltigen Gasen.

a) Gehalt an Stickoxyden bis 5 g im Kubikmeter, berechnet als HNO₃ 36° Bé.

Es wurde dieselbe Apparatur für die SO₂-Zugabe im Betrieb eines Opischen Turmsystems aufgebaut und an Stelle von Luft Betriebsgas mit einem Gehalt an Stickoxyden bis zu 5 g HNO₃, 36° Bé/m³ durchgesaugt und nach dem Durchgang durch die Apparatur durch eine Gasuhr gemessen. Gleichzeitig lief ein Parallelversuch ohne SO₂-Zugabe zur Feststellung des in diesem Gas von vornherein enthaltenen SO₂, um diese Menge als Blindfaktor von dem Gesamt-SO₂ in Abzug zu bringen. Die SO₂-Zugabe wurde so dosiert, daß die Stickoxyde molmäßig dem SO₂ gegenüber im Überschuß waren. Die Ergebnisse sind sehr gut, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3. Bestimmung von SO₂ in nitrosehaltigen Gasen bei SO₂-Zugabe.

Versuchsdauer		Gasmenge abgesaugt		SO ₂ -Zugabe			SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Methode					Gesamt-Nitrosegehalt, berechnet als g HNO ₃ 36° Bé
				cm ³ 0° 760 mm Hg		berechnet als SO ₂		verbraucht n/10 Jodlsg.	berechnet als SO ₂	% vom Angew.		
h	min	l	pro h	mg	g im m ³	em ³	mg	g im m ³	im m ³	% vom Angew.		
3	45	75,8	20,2	0	0	6,4	25,4	0,338	—	—	2,95	
		65,5	17,4	5,28	19,3	0,295	10,3	41,2	0,628	—		
3	36	77,7	21,6	0	0	4,5	18,0	40,290	98,5	—	2,40	
		66,3	17,5	5,55	20,3	0,307	8,8	35,8	0,538	—		
								40,306	99,72			

Der geringe Fehler von 1,5—2,5 % liegt innerhalb der Fehlergrenze, die durch die Ungenauigkeit der Gasuhren gegeben ist.

b) Gehalt an Stickoxyden bis 30 g im Kubikmeter, berechnet als HNO₃ 36° Bé.

Zwischen zwei Türmen wurde eine Gasleitung abgezweigt, durch die mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Gasstrom abgesaugt wurde. Die Länge der Leitung betrug 6 m von der Zapfstelle bis zur Entnahmestelle gemessen. SO₂-Bestimmungen zeigten anfangs nur Spuren SO₂ an; nach einiger Zeit waren auch diese nicht mehr nachweisbar.

Eine Analyse durch Absorption in 2 Flaschen Natronlauge und 2 Flaschen KMnO₄-Lösung an der Entnahmestelle ergab folgendes Bild:

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2\text{O}_3 \text{ in NaOH als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 30,00 \text{ g/m}^3 \\ \text{NO in KMnO}_4 \text{ als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 0,905 \text{ g/m}^3 \\ \text{Gesamtes HNO}_3 \text{ als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 30,905 \text{ g/m}^3 \end{array}$$

Aus dieser Leitung wurden dann durch einen Aspirator die nötigen Gasmengen abgesaugt und eine bestimmte SO₂-Menge aus

dem Nitrometer — wie vorher beschrieben — allmählich beigebracht. Dieses SO₂-Quantum wurde, um die Anfangskonzentration beim Mischen herabzusetzen und eine Oxydation durch den hohen Nitrosegel Gehalt der Gase einzuschränken, mit Luft verdünnt. Ebenfalls wurde, um eine Oxydation auf dem Wege zur SnCl₂-Lösung zu verhindern, als Reduktionsflasche benutzten der Hohlraum im Stiel der Schraubenwaschflasche nach Friedrichs durch Paraffinauffüllung weitgehend verringert und, als das nicht genügte, das SO₂ schließlich capillar und getrennt vom Gasstrom in den Stiel der Reduktionsflasche eingeführt, so daß sich beide Komponenten erst kurz vor Eintritt in die Lösung vereinigten. Trotzdem gelang es, im ersten Falle nur 77,0%, im zweiten Falle 77,5% Ausbeute zu erreichen.

Zusatz von Hydrinsulfat zur SnCl₂-Lösung und Erhöhung der Konzentration auf 240 g SnCl₂·2H₂O im Liter brachte keine wesentlichen Besserungen.

Die Anwendung höherer Temperaturen (60—70°) unter sonst gleichen Verhältnissen änderte die Sachlage auch nicht im geringsten. Bei Verwendung einer schwächer salzaurem SnCl₂-Lösung (200 g SnCl₂·2H₂O + 100 cm³ HCl spez. Gew. 1,19/l) war das Ergebnis nur 19,5% Ausbeute. Diese Tatsache führte zur Auffassung, daß die Salzsäurekonzentration für die quantitative Reduktion von SO₂ von wesentlicher Bedeutung ist, und nun wurde die 1. Gaswaschflasche mit einer SnCl₂-Lösung beschickt, die 200 g SnCl₂·2H₂O und konz. Salzsäure: 1:1 enthielt. Die 2. Waschflasche war mit SnCl₂-Lösung beschickt, welche 200 g SnCl₂·2H₂O und nur 500 cm³ HCl spez. Gew. 1,19·H₂O:1:1 enthielt, um zu starkes Entweichen von HCl-Nebel in die Cd-Zn-Acetat-Flasche zu verhüten.

Es gelang, ~100 % Ausbeute zu erreichen, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist.

c) Gehalt an Stickoxyden ~100 g im Kubikmeter, berechnet als HNO₃ 36° Bé.

Von einer entsprechenden Stelle des Systems wurde mit einer Wasserstrahlpumpe aus einem Rohrstrang durch Bleileitung ein kräftiger Gasstrom abgesaugt, in welchem zwar kein SO₂ mehr vorgefunden wurde, wohl aber ein hoher Gehalt an Stickoxyden. Dieser Umstand ersparte es, beim Zusatz von SO₂ Parallelproben machen zu müssen. Eine Analyse des Turmgases ergab folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2\text{O}_3 \text{ in NaOH als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 97,00 \text{ g/m}^3 \\ \text{NO in KMnO}_4 \text{ als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 0,87 \text{ g/m}^3 \\ \text{Gesamtes HNO}_3 \text{ als HNO}_3 36^\circ \text{ Be berechnet} & 97,87 \text{ g/m}^3 \end{array}$$

Mittels Aspirators wurden aus dieser Bleileitung die nötigen Mengen Turmgas abgesaugt und das SO₂-Quantum mit Luft stark verdünnt allmählich beigebracht.

Der erste Versuch ergab infolge zu raschen Durchsaugens (24,3 l/h) 58,8% Ausbeute, der zweite Versuch bereits 81,9%, weil die Strömungsgeschwindigkeit auf 17,6 l/h reduziert wurde.

Ein dritter und vierter Versuch mit geringer Strömungsgeschwindigkeit (5,5 l/h) (7,4 l/h) erhöhten die Ausbeute auf 92,8% und 88,6%. Beim fünften und sechsten Versuch wurden 97,0% und 96,2% erzielt, weil eine Änderung der Apparatur in der Weise getroffen wurde, daß beide Gasströme voneinander abgesondert in die Reaktionsflasche eingeführt und erst kurz vor Eintritt in die SnCl₂-Lösung vereinigt wurden, so daß der gemeinsame Reaktionsweg der denkbar kürzeste war.

Wird also der gemeinsame Weg bis zur SnCl₂-Lösung möglichst verkürzt, die Absauggeschwindigkeit auf 6 l/h herabgesetzt und in der Einleitungsflasche eine Reduktionslösung von 330 g SnCl₂·2H₂O + HCl, spez. Gew. 1,19/l verwendet, so gelingt es, auch bei hohen Gehalten u. U. vorhandenes SO₂ noch quantitativ zu erfassen.

Tabelle 4. Bestimmung von SO₂ in Gasen mit hohen Nitrosegehalten bei SO₂-Zugabe. (~30 g/m³, berechnet als HNO₃ 36° Bé).

Versuchsdauer		Gasmenge abgesaugt		SO ₂ -Zugabe			Zur Verdünnung angewandte Luftmenge l	SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Methode			Angewandte SnCl ₂ -Lösung
				cm ³ 0° 760 mm Hg		berechnet als SO ₂		verbr. n/10 Jodlsg.	berechnet als SO ₂	% v. Angew.	
h	min	l	pro h	mg	g im m ³	em ³	mg	g im m ³	g	cm ³ /l	
1	—	19,3	19,3	5,80	20,5	1,06	1,3	1,0	4,0	0,207	19,5
1	—	18,0	18,0	5,25	19,2	1,07	4,4	3,7	14,8	0,822	77,0
—	39	7,5	11,55	5,50	20,1	2,68	1,0	3,9	15,6	2,08	77,5
—	43	13,1	18,3	5,55	20,3	1,55	1,2	4,8	19,2	1,465	94,5
—	38	12,9	20,4	5,60	20,5	1,59	1,0	5,1	20,4	1,58	99,5

Tabelle 5. SO₂-Bestimmung in Gasen mit sehr hohen Nitrosegehalten bei SO₂-Zugabe. (80—100 g im Kubikmeter, berechnet als HNO₃ 36° Bé).

Versuchsdauer		Gasmenge abgesaugt		SO ₂ -Zugabe			Zur Verdünnung angewandte Luftmenge l	SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Meth.			Angewandte SnCl ₂ -Lösung
				cm ³ 0° 760 mm Hg		berechnet als SO ₂		verbr. n/10 Jodlsg.	berechnet als SO ₂	% vom Angew.	
min	l	pro h	mg	g im m ³	em ³	mg	g im m ³	g	g im m ³	g	cm ³ /l
16	6,5	24,3	5,38	19,7	3,03	1,0	2,9	11,6	1,78	58,8	
17	5,0	17,6	5,74	21,0	4,20	0,5	4,3	17,2	3,44	81,9	
35	3,2	5,5	5,53	20,25	6,93	0,5	4,7	18,8	5,88	92,8	
30	3,7	7,4	5,55	20,3	5,48	0,5	4,5	18,0	4,88	88,6	
37	4,0	6,5	5,52	20,2	5,05	0,8	4,9	19,6	4,90	97,0	
37	3,7	6,0	5,57	20,4	5,52	0,6	4,9	19,6	5,29	96,2	

Kritische Betrachtung der SO₂-Bestimmungsmethode.

Die salzaure SnCl₂-Lösung reduziert die schweflige Säure quantitativ zu H₂S; gleichzeitig werden die vorhandenen Stickoxyde so weit reduziert, daß die entstehenden Abbauprodukte — NO, N₂O, NH₂OH, NH₃, (HNO)₂ —, je nach Umständen wechselnd, die Ausbeute an H₂S nicht verringern, sofern bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden. Es handelt sich also darum, diese so zu wählen, daß die Hauptreaktion — Reduktion des SO₂ und der Stickoxyde durch Zinncchlorür — derart schnell vor sich geht, daß keine schädlichen Nebenreaktionen auftreten. Als schädliche Nebenreaktionen sind zu betrachten:

1. Die Oxydation des SO₂ bzw. des H₂S durch den Sauerstoffgehalt des hindurchgesaugten Gasstroms, wobei vorhandene Feuchtigkeit diese begünstigt.
2. Einwirkung von SO₂ auf gebildetes H₂S unter Ausscheidung von S.
3. Einwirkung von nicht völlig reduzierten Stickoxyden NO und N₂O auf SO₂ und H₂S.
4. Einwirkung der nicht reduzierten Stickoxyde auf SO₂ bzw. H₂S.

Zu Punkt 1 ist zu bemerken, daß der Fehler, durch Lufoxidation verursacht, sich innerhalb der Fehlergrenzen bewegt, die durch die Versuchsanordnung bedingt sind und daher experimentell nicht feststellbar sind.

Zu Punkt 2: Ausscheidung von S konnte niemals bemerkt werden.

Zu Punkt 3 ist zu sagen, daß N₂O und NO zu reaktionsträge sind, als daß sie bei den hier vorkommenden Verdünnungen auf den ebenfalls in niedriger Konzentration vorhandenen Schwefelwasserstoff in so kurzer Zeit namhaft einwirken können. Nach der Reaktion 2NO + 2H₂S = 2H₂O + N₂ + 2S⁴) müßte übrigens Schwefelabscheidung eintreten, was, wie schon erwähnt, nie beobachtet werden konnte.

Zu Punkt 4 ist zu unterscheiden zwischen

- Oxydation von SO₂ durch die vorhandenen Stickoxyde vor der Absorption in der SnCl₂-Lösung. Diese Fehlerquelle darf nicht der Methode zugeschrieben werden, sondern ist auf die Reaktion in der Zuleitung zurückzuführen und unvermeidbar;
- Oxydation von SO₂ und H₂S durch die nicht reduzierten Stickoxyde innerhalb der Reduktionslösung und im darüber befindlichen toten Raum der ersten Reaktionsflasche bis zur Absorption des H₂S durch Cd-Zn-Acetat-Lösung.

Bei niedrigem N₂O₃-Gehalt (5 g HNO₃, 36° Bé im Kubikmeter) der Gase ist der nicht reduzierte Teil der Stickoxyde nicht mehr imstande, auf SO₂ und H₂S maßgebend einzuwirken.

Bei hohem N₂O₃-Gehalt dagegen muß der schädliche tote Raum der ersten Reaktionsflasche über der Flüssigkeit möglichst vermieden werden, und die Zinncchlorürlösung in dieser Eingangsflasche darf nur aus konz. Salzsäure, spez. Gew. 1,19, und aus SnCl₂·2H₂O hergestellt werden, ohne jede Verdünnung mit Wasser. Die 2. Flasche kann die normale Zusammensetzung, d. s. 200 g SnCl₂·2H₂O + 500HCl, spez. Gew. 1,19, + H₂O: 1 l, aufweisen. Steigt der N₂O₃-Gehalt über 100 g HNO₃, 36° Bé im Kubikmeter, so muß der SnCl₂-Gehalt auf 330 g/l in der Einleitungsflasche erhöht werden, um die Zinncchlorürlösung nicht zu überlasten, und die

⁴⁾ Gmelin, Band N, 8. Aufl., S. 725.

Gasgeschwindigkeit muß von 18 l/h auf mindestens 6 l/h erniedrigt werden, da die Reduktion von SO₂ sowohl als die der Stickoxyde keine Ionenreaktionen sind und demzufolge Zeit benötigen.

Obwohl bei diesen hohen Nitrosekonzentrationen die Reduktion von SO₂ durch SnCl₂ quantitativ verläuft, ist es in der Praxis dennoch nicht möglich, einwandfreie Werte für den SO₂-Gehalt in den Gasen zu erhalten, weil es unmöglich ist, das Reagieren der höheren Stickoxyde mit dem vorhandenen SO₂ vor und während der Einleitung in die Apparatur zu verhindern. Die Umsetzung geht so rasch vor sich, daß schon in Bruchteilen von Sekunden die Oxydation vollzogen ist. Dieses trifft jedoch für alle Methoden zu und macht jede SO₂-Bestimmung neben hohen Nitrosegehalten wegen der schnellen Umsetzungsgeschwindigkeiten SO₂ → SO₃ in Gegenwart von Stickoxyden in hohen Konzentrationen und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure in Tropfen- oder Nebelform unmöglich.

Bei niedrigen N₂O₃-Gehalten bis 5 g, berechnet als HNO₃ 36° Bé, im Kubikmeter und noch darüber hinaus ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von SO₂ zu SO₃ derart langsam, daß eine SO₂-Bestimmung ohne weiteres noch möglich ist, und hier leistet die SnCl₂-Methode gute Arbeit. Vor allem ist sie sehr empfindlich, und es können selbst Spuren SO₂ durch Gelbfärbung in der Cd-Acetat-Lösung erkannt und bestimmt werden.

Schwefelsäure und SO₃ in den zu untersuchenden Gasen werden von salzaurer SnCl₂-Lösung bei normaler Temperatur nicht reduziert und können noch nachträglich durch Fällung mit BaCl₂ in der SnCl₂-Lösung quantitativ bestimmt werden.

Außer in den vorher angegebenen Fällen ermöglicht die SnCl₂-Methode den Nachweis und die Bestimmung des SO₂-Gehaltes der atmosphärischen Luft, der Luft in Röst- und Fabrikräumen und in Industrie- und Rauchgasen. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelwasserstoff muß durch Durchsaugen einer bestimmten Menge Gas durch 2 Flaschen mit Cd-Acetat-Lösung in einer Parallelanalyse der H₂S-Gehalt bestimmt und von der durch die SnCl₂-Methode gefundenen Summe H₂S + SO₂ abgezogen werden.

Tabelle 6. SO₂-Bestimmung in Rauchgasen.

Menge l	Rauchgas			SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Methode		SO ₂ + SO ₃ in NaOH aufgefangen und grav. bestimmt SO ₂ + SO ₃ berechn. als SO ₃		SO ₂ in % von SO ₂ + SO ₃	Brennstoff	
	% CO ₂	% O ₂	Luft- überschuß	verbr. n/10 Jodlg. cm ³	SO ₂ berechnet als SO ₃ mg	im m ³				
						mg	g im m ³			
20	6,8	13,3	3,0fach	1,75	7,0	0,35	—	—	Steinkohlen von Zeche Prosper Steinkohlenbriketts „Fröbl. Morgensonne“ Koks	
40	6,8	14,0	3,1fach	3,6	14,4	0,36	17,6	0,44		
40	7,5	12,5	2,8fach	7,45	29,8	0,745	33,6	0,84		
40	6,8	13,8	3,1fach	8,5	34,0	0,85	39,4	0,985		

Einige Beispiele von Rauchgasanalysen befinden sich in Tab. 6.

Aus den angeführten Beispielen ist zu erkennen, daß diese neue Methode auf Grund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit, welche durch die angegebenen Beispiele nicht erschöpft ist, eine Lücke in der Bestimmungsmöglichkeit von SO₂ schließt.

Eingeg. 5. Mai 1947. [A. 48.]

Schnellmethode zur Bestimmung des Blei- und Zinkgehaltes in Abgängen der Blei- und Zinkerzaufbereitung

Von F. GROTE, Chemotechniker im Laboratorium der Gewerkschaft Auguste Victoria, Hüls (Westf.)

Zweck und Ziel der beschriebenen Arbeit war, eine Schnellmethode zu finden, die hinsichtlich ihrer Arbeitsdauer und Genauigkeit allen Anforderungen gerecht werden konnte. Eingehende analytische Arbeiten, bei Berücksichtigung bestehender Arbeitsverfahren, haben zu folgender Vorschrift geführt:

Bestimmung des Bleigehaltes.

Die maßanalytische Bestimmung des Bleis beruht auf der Fällung aus heißer, mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Ammonmolybdat. Einen Überschuß erkennt man durch Tüpfeln gegen frische Tannin-Lösung. Die entstehende Tanninmolybdän-Verbindung ist gelb gefärbt. Die Erfassung geringer Mengen Blei (<1%) ist allerdings durch direkte Titration

schlecht möglich bzw. ungenau. Diese Fehlerquelle kann man durch Zugabe einer gemessenen Menge eingestellter Bleinitrat-Lösung vor der Titration ausschalten⁴⁾.

5 g feinstgepulverten Materials werden in einer Platschale mit 5 cm³ Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure zur Trockne geraucht. Zur Trockensubstanz gibt man 10 cm³ Salpeter- und Schwefelsäure (1:1) und erhitzt bis zum beginnenden Entweichen der Schwefelsäure. Alsdann steigert man die Temperatur auf etwa 200° und gibt so lange tropfenweise Salpeter-Schwefelsäure hinzu, bis die Substanz vollkommen aufgeschlossen und in Sulfatverbindungen übergeführt ist; dies dürfte nach etwa 10 min der Fall sein. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser und spült den Inhalt der Schale quantitativ in ein

⁴⁾ Vgl. F. Grote, Z. analyt. Chem. 115, 8 [1936/39].