

Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids.

Von

Hütteningenieur **R. Rosenlecher.**

Zur Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure, sowohl der niedrigeren Concentrationsstufen, als auch der sogenannten rauchenden Säuren und des Schwefelsäureanhydrids, bedient man sich für technische Zwecke wohl allgemein maassanalytischer Methoden, indem man hierbei alkalische Normallösungen zur Anwendung bringt und nach den Angaben der bekannten Lehrbücher über Maassanalyse verfährt.

So lange es sich um die Untersuchung von Säuren mit einem Gehalt bis zu 80 % SO_3 handelt, bieten sich beim Arbeiten nach den dort angeführten Vorschriften keine Schwierigkeiten und können diese Proben in kurzer Zeit auch von weniger mit maassanalytischen Arbeiten vertrauten Personen ausgeführt werden. Andere Verhältnisse treten jedoch bei der Untersuchung der rauchenden Säure, des Oleums, oder der wasserfreien Schwefelsäure, des Anhydrids, ein; hier beruht die Hauptschwierigkeit nicht in der richtigen Handhabung der eigentlichen maassanalytischen Operationen, sondern vielmehr in den mit der Probesubstanz vorzunehmenden Handlungen, welche zum Vorbereiten und Abwägen der Proben nöthig sind. Eine kleine Unvorsichtigkeit, ein noch so kleiner, kaum merkbarer Verlust macht selbst die genaueste Arbeit bei dem späteren Titriren hinfällig. Das Haupthinderniss für die Entnahme einer bestimmten Substanzmenge bildet bei diesen Oleum- und Anhydridsorten einerseits die Eigenschaft, schon bei mässig niedriger Temperatur Krystalle von festem Anhydrid abzuscheiden, so dass man gezwungen ist, die Probe erst längere Zeit bis zu einer gewissen Temperatur (30—40° C.) vor der Entnahme der eigentlichen Probesubstanz zu er-

wärmen, um dieselben wieder zu verflüssigen,¹⁾ während andererseits wieder bei der erhöhten Temperatur doppelt starke Neigung zur Verdampfung des absorbirten Schwefeltrioxydes eintritt.

Das Abmessen mit Pipetten und dergleichen Messinstrumenten ist natürlich bei diesen hohen Concentrationsgraden völlig unstatthaft, ebenso ist das Abwägen in offenen Gefässen ausgeschlossen; es bleibt somit nichts übrig als das Abwägen in ganz oder nahezu ganz geschlossenen, eigens für diese Zwecke construirten Gefässen vorzunehmen. Aber selbst dann, wenn man diese Schwierigkeit glücklich überwunden hat, stellen sich einem exacten Arbeiten neue Hindernisse entgegen, die sich auf die ausserordentlich heftige Erwärmung gründen, mit welcher die zum Behufe der Titrirung nothwendige Auflösung der Säureproben in Wasser verbunden ist.

Um die angegebenen, beim Abwägen und beim Ueberführen in die wässrige Lösung auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, sind nun verschiedene Constructions der Abwägegefässe und Arbeitsweisen angegeben worden, über welche sich Näheres in den angeführten Werken über Maassanalyse, speciell aber in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie Bd. I, S. 795, angegeben findet.

Ein bedeutender Schritt zur Verbesserung der Abwäge- etc. Methoden ist jedenfalls durch die von Cl. Winkler angegebene Hahn-röhre geschehen, welche in seinem Lehrbuche über Maassanalyse abgebildet und in ihrer Anwendung beschrieben ist. Auch die von Lunge angegebene Kugelpipette²⁾ ist jedenfalls eine beachtenswerthe Verbesserung; doch müssen beide Autoren noch zur Ueberführung in die wässrige Lösung, speciell bei den höheren und höchst concentrirten Sorten, des Oleums und Anhydrids, sich des von Cl. Winkler vorgeschlagenen Glaubersalzes bedienen, in welches man die abgewogene Probe ausfliessen lässt. Durch seinen bedeutenden Krystallwassergehalt bewirkt dieses Salz eine ganz allmähliche, ruhige Verdünnung, hat jedoch andererseits den Nachtheil, dass es bei dem Titriren mit Methylorange die Endreaction undeutlich macht. Jedenfalls lässt sich aber auf diese Weise und unter Benutzung der oben angegebenen Hahn- und

1) Von einer nur theilweisen Verflüssigung ist jedenfalls abzurathen, da man durchaus keine Gewähr dafür hat, dass der noch übrige, feste Theil genau dieselbe Zusammensetzung habe wie der verflüssigte.

2) Siehe die oben angeführte Stelle.

Kugelpipetten bei Anwendung der nöthigen Vorsicht und bei ganz langsamem Ausfliessenlassen, vorausgesetzt, dass die Proben nicht schon während des Abwägens in den Pipetten theilweise oder ganz erstarrt sind, was im Winter selbst in geheizten Räumen sehr leicht geschieht, ohne Verlust arbeiten, wenn es nicht gerade auf die zur Untersuchung zu verwendende Zeit ankommt.

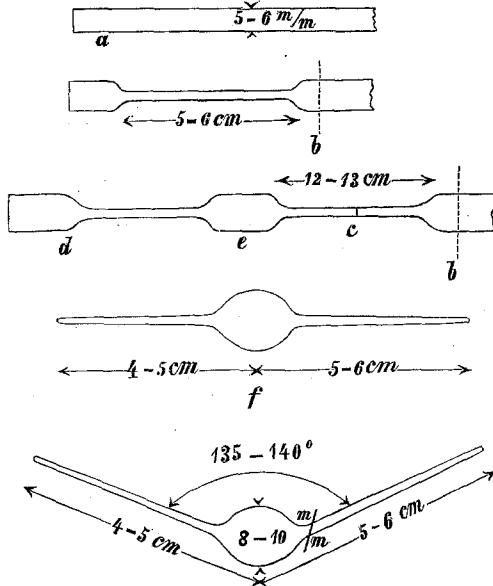
Handelt es sich jedoch darum, im technischen Betriebe eine grössere Anzahl von Untersuchungen solcher Oleum- und Anhydridproben auszuführen, welche man der Sicherheit wegen auch gerne noch zweifach machen möchte, so ist mit den oben angeführten Arbeitsweisen nicht mehr auszukommen; jedenfalls können auch unter Anwendung jener Apparate und Methoden solche Proben nicht von einem mit maassanalytischen oder überhaupt feineren chemischen Arbeiten weniger vertrauten Personale ausgeführt werden.

Aus diesen Gründen hat man auf der Schwefelsäurefabrik der Königlichen Muldner Hütte bei Freiberg eine abgeänderte Art der Ueberführung in die wässrige Lösung zur Anwendung gebracht, die sich seit längerer Zeit als zuverlässig erwiesen hat. Ein Verlust an Probesubstanz ist dabei nicht leicht möglich, auch ist die für die Probe nöthige Zeit wesentlich verringert, die Probe selbst aber derart vereinfacht, dass keine besonderen kostspieligen und zerbrechlichen Gefässe nöthig sind und auch weniger Geübte dieselbe ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates ausführen können.

Zur Abwägung bedient man sich auf der genannten Fabrik der in Figur 10 auf Seite 212 skizzirten, kleinen Kugelhörchen, von welchen man innerhalb einer Stunde eine grosse Anzahl aus einer 5—6 mm weiten, leicht schmelzbaren Glasröhre von der üblichen Länge über der Gebläselampe herstellen kann. Man erhitzt zu diesem Zwecke eine Glasröhre von den angegebenen Dimensionen mit einer möglichst spitzen, nicht zu grossen Flamme so nahe dem Ende bei a, dass man dieses noch mit den Fingern halten kann. Sobald das Glas erweicht ist, zieht man es zu einer capillaren Röhre von etwa 5—6 cm Länge aus, lässt erkalten und erhitzt von Neuem etwa $\frac{1}{2}$ cm von dem Beginn des dickeren Theiles entfernt bei b, zieht jetzt wieder auf circa 12—13 cm zur capillaren Röhre aus, lässt erkalten und schneidet mit der Feile in der Mitte ab. Man erhält eine Kugelhöhre von der Form f. Diese schmilzt man nun an einem Ende zu, erhitzt den dickeren Mitteltheil, bläst ihn zu einer gleichmässigen, möglichst dünnwandigen Kugel von

etwa 8—10 mm Durchmesser auf und biegt die beiden capillaren Schenkel, so lange das Glas noch weich ist, unter einem Winkel von etwa 135—140° gegen einander. In gleicher Weise verfährt man mit dem übrigen Theil der ursprünglichen Glasröhre.

Fig. 10.

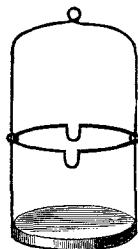


Behufs Abwägung schneidet man nun den einen Schenkel auf 4 bis 5 cm, den andern auf 6 cm Länge ab und schmilzt das Ende der Capillaren, im Falle diese nicht fein genug ausgefallen sein sollten, über einer kleinen Spiritusflamme auf etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm lichte Weite zu. Die Grösse dieser Oeffnung hängt mit dem Anhydridgehalt der zu untersuchenden Probe zusammen, je höher dieser, um so kleiner muss die Oeffnung im Durchmesser sein, doch genügt selbst bei reinem Anhydrid eine Weite von etwa $\frac{1}{4}$ mm.

Man füllt nun die so vorbereiteten Kugelröhrchen mit der zu untersuchenden Probe, indem man über den kurzen Schenkel einen ebenfalls capillaren Gummischlauch schiebt und an diesem ganz schwach saugt. Der Sicherheit halber kann man auch noch nach Cl. Winkler's Vorschlag einen Reagirzylinder dazwischen schalten, in welchen man etwas krystallisirte Soda füllt. Man taucht nun den längeren Schenkel

durch den Flaschenhals in die betreffende, vollständig flüssige und vorher gut umgeschüttelte Probe ein und setzt das Saugen so lange fort, bis das Oleum oder Anhydrid in die Kugel zu steigen beginnt und die über demselben lagernden, schweren, weissen Anhydriddämpfe noch nicht in den kurzen Schenkel eintreten;¹⁾ man hat auf diese Weise durchaus keinen Verlust zu befürchten. Alsdann hebt man das Kugelhörchen aus der Flüssigkeit, wendet die beiden Schenkel nach oben und klopft mit dem Ballen derjenigen Hand, mit welcher man das Hörchen hält, einige Mal ganz gelinde auf die Tischplatte. Dadurch fliesst das Oleum zum grössten Theile aus dem längeren Schenkel in die Kugel. Man reinigt nun mittelst kleiner, mehrfach zusammengelegter Stückchen Filtrirpapier diesen von dem äusserlich anhaftenden Oleum auf's Gründlichste, fasst alsdann mit einem ebenfalls mehrfach zusammengelegten Stückchen Filtrirpapier diesen Schenkel mit zwei Fingern fest an, entfernt den bis dahin noch über dem kürzeren Schenkel befindlichen gewesenen capillaren Gummischlauch und reinigt auch diesen Theil in gleicher Weise. Der ganze, in der Beschreibung etwas umständliche Vorgang ist in ein bis zwei Minuten leicht auszuführen. Die gefüllten Kugelhörchen legt man nun der Reihe nach quer über eine Pappschachtel²⁾, deren Längswände mit einer entsprechenden Anzahl nummerirter Ausschnitte versehen sind, in denen die Hörchen völlig sicher liegen. Zur Abwägung kann man nun nach *Lunge's* Vorschlag sich eines auf der Wagschale stehenden Tiegels bedienen, über welchen man die Hörchen einzeln legt, oder aber man bringt gleich — und das ist das Beste, wenn täglich viele Proben zu machen sind — aus nicht zu schwachem Messingdraht zwischen den Bügeln der Wagschale ein leichtes Gestell an, etwa in der in nebenstehender Figur 11 ge-

Fig. 11.



¹⁾ Man könnte dies auch nur allein durch Eintauchen bewerkstelligen, oder umgekehrt wie oben stehend angegeben verfahren, indem man die die Probe enthaltende Flasche mit einem nicht zu dicken Gummistöpsel verschliesst, welcher mit zwei Bohrungen versehen ist. Durch die eine Bohrung führt man alsdann den langen Schenkel des Kugelhörchens ein, während man durch die andere mittelst einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre und eines Stückes Gummischlauch durch Einblasen einen Druck auf das in der Flasche befindliche Oleum ausübt und so dieses in das Kugelhörchen hineintreibt.

²⁾ Von etwa 10 cm Länge, 6 cm Breite und 3 cm Tiefe.

gebenen Anordnung, in welches die Röhren mit der Pincette oder mittelst eines mehrfach zusammengelegten Stückchens Filtrirpapier gelegt werden und in dem sie während des Abwägens ruhig und sicher liegen. Das Gewicht des Drahtgestelles gleicht man ein für alle Mal durch ein Taragewicht auf der anderen Schale aus.

Die oben angegebene Weite der capillaren Theile der Kugelhörchen genügt völlig um während der Zeit der Vorbereitung und des Abwägens, selbst bei reinen Anhydridproben, eine Wasseranziehung oder Verdunstung der Probesubstanz zu vermeiden. Natürlich dürfen die Röhren weder vor noch nach dem Wägen direct mit den Fingern angegriffen werden, weil durch die dadurch bewirkte rasche Erwärmung und Ausdehnung der eingeschlossenen Dämpfe und der Luft jene aus dem Röhren heraustreten und so einen Verlust verursachen könnten, was bei Beachtung der vorstehend angegebenen Arbeitsweise nie eintreten wird. Die abgewogene Oleumprobe mag auch während des Abwiegens ganz oder theilweise in dem Kugelhörchen erstarren, was in der kälteren Jahreszeit leicht vorkommt, dies berührt die Genauigkeit des Resultates in keiner Weise.

Nachdem man die Röhren der Reihe nach abgewogen und sie wieder in die entsprechenden Ausschnitte gelegt hat, beginnt die Ueberführung ihres Inhalts in eine wässrige Lösung. Dies wurde früher auf folgende Weise bewerkstelligt:

Man gab in ein enges, hohes Becherglas einige Cubikcentimeter destillirtes Wasser, in welches man das Kugelhörchen mit dem längeren Schenkel hineinstellte, indem man den kürzeren Schenkel mit dem Finger, wie bei dem Arbeiten mit einer Pipette, verschlossen hielt. Zu diesem Zwecke mussten natürlich die capillaren Schenkel des Kugelhörchens eine grössere Länge besitzen, wodurch sie sehr leicht zerbrechlich wurden und auch beim Wägen grosse Neigung zum Umkippen zeigten, da die Schenkel bedeutend schwerer waren als die Kugel. Nachdem das Röhren in das Wasser gestellt war, wurde durch Lüften des Fingers dem Oleum ein allmähliches Ausfliessen gestattet, indem man schliesslich durch Anhauchen oder Besprengen mit heissem Wasser mittelst der Spritzflasche, das heisst durch Erwärmen der eingeschlossenen Luft und die daraus folgende Ausdehnung derselben, den Rest von Oleum aus dem Röhren trieb. Bei hochprocentigen Oleumsorten, die leicht fest werden, nahm man auch etwas heisses Wasser in das Becherglas. Nach vollständig erfolgtem Ausfliessen des Inhaltes wurde dann das Röhren

mit einem feinen Strahl destillirten Wassers, den man mit der Spritzflasche in die Oeffnung des kurzen Schenkels einführt, so lange ausgewaschen, bis die Dämpfe sich in der Kugel condensirt hatten und dieselbe völlig klar geworden war.

Dieses ganz allmähliche Ausfliessenlassen musste mit der grössten Vorsicht geschehen und nahm bei höhergrädigen Oleumsorten eine beträchtliche Zeit in Anspruch; auch kam es vor, dass trotz aller Vorsicht bei dem Zusammentreffen von Oleum und Wasser unter Detonation kleine Mengen von Anhydriddämpfen entwichen, oder dass bei zu früh unterbrochenem Anhauchen oder Besprengen mit heissem Wasser, in Folge der eintretenden Abkühlung und Zusammenziehung der Luft im Innern des Röhrchens, das Wasser aus dem Becherglase in das Kugelröhrchen plötzlich zurückschlug und durch die alsdann erfolgende, heftige Erhitzung den Rest des Inhaltes mit Gewalt herausschleuderte, wobei reichliche Mengen von Anhydriddämpfen verloren gingen.

Jetzt verfährt man nach meinen Angaben folgendermaassen:

Man benöthigt zur Ueberführung der Oleum-, respective Anhydridproben in die wässrige Lösung eine Anzahl Glasflaschen (das heisst für jede Probe eine) aus möglichst farblosem Glase mit gut eingeschlifftem Glasstopfen einer Höhe von etwa 15 *cm* und einem Durchmesser von 6—7 *cm*, entsprechend einem Inhalt von 250—300 *cc*. In diese Flaschen füllt man etwa 20—30 *cc* destillirtes Wasser von der gerade herrschenden Zimmertemperatur und etwa 10 Tropfen Indicatorlösung — ich bevorzuge Paranitrophenol, 1 : 1000 —. Nachdem man die gleichfalls mit Nummern versehenen Flaschen entsprechend der Anzahl der zu untersuchenden Proben in jener Weise vorbereitet hat, fasst man die Kugelröhrchen wieder mit einem Stückchen mehrfach zusammengelegten Filtrirpapiers an dem kurzen Schenkel, und zwar an dessen äusserstem Ende, mit der rechten Hand, während man mit der linken eine jener Flaschen nahezu wagrecht hält und führt das Kugelröhrchen durch den Flaschenhals ein, indem man es dabei bis zum letzten Augenblicke noch so hält, dass das Oleum nicht ausfliessen kann. Ist das Kugelröhrchen ganz in die Flasche eingeführt, so lässt man es los, setzt behende den bereit gestellten Glasstöpsel wieder auf und neigt die Flasche so weit, dass der Glasstöpsel von dem flüssigen Inhalte benetzt und dadurch ein sicherer, dichter Abschluss erzielt wird.

Während dieser ganzen Zeit bleibt das Röhrchen in der Flasche in nahezu wagrechter Lage, so dass ein Ausfliessen seines Inhaltes nur

in den seltensten Fällen stattfindet, was man auch daraus ersehen kann, dass der Indicator seine Farbe unverändert beibehält.¹⁾

Nachdem man den gut eingesetzten Glasstopfen wie angegeben benetzt hat, fasst man die Flasche mit beiden Händen am Boden und am Halse, hält mit der rechten Hand zugleich den Glasstopfen fest angedrückt, damit er nicht lose werden kann, und bringt durch einige kurze, ruckweise Schüttelbewegungen die Kugel des Röhrchens zur gänzlichen oder theilweisen Zertrümmerung. Im Augenblicke wo dies geschieht, verschwindet die Farbe des Indicators und die Flasche erfüllt sich mit weissen Nebeln. Ist die kleine Kugel nicht ganz zerbrochen, so dass sich die beiden Schenkel des Kugelröhrchens noch in ihrer ursprünglichen, gegenseitigen Lage befinden, so schüttelt man noch einige Male in gleicher Weise wie oben angegeben, bis auch der letzte Zusammenhang zerstört ist und das Röhrchen in zwei Theilen auf den Boden der Flasche fällt. Nachdem dies geschehen, richtet man die Flasche wieder in ihre verticale Stellung auf und schüttelt mit Unterbrechung noch einige Zeit gelinde, bis alle weissen Dämpfe von dem Wasser aufgenommen sind und die Luft in der Flasche völlig klar und durchsichtig geworden ist. Dann lüftet man den Stopfen, spritzt ihn vorsichtig mit der Spritzflasche in die Flasche hinein ab und spült auch den Flaschenhals etwas mit destillirtem Wasser nach.

Man nimmt nun einen nicht zu schwachen, an den Enden etwas abgerundeten Glasstab und zerdrückt die auf dem Boden der Flasche liegenden, capillaren Theile des Kugelröhrchens, was sich leicht bewerkstelligen lässt, nimmt den Glasstab heraus, spritzt ihn in die Flasche ab und kann nun zum Titriren schreiten.

Das Zertrümmern der capillaren Theile mittelst des Glasstabes ist zwar nicht unumgänglich nöthig, weil das beim Titriren erforderliche Schütteln und Schwenken deren Inhalt auch mit der Titerflüssigkeit in Berührung bringt, doch erfolgt die Titrirung schneller und man ist sicher, dass keine Theile der Probesubstanz sich der Einwirkung der Titerflüssigkeit entziehen können.

Das Titriren durch den Flaschenhals geht ohne jede Schwierigkeit und die enge Oeffnung bietet auch gegen Verspritzen der zu titirenden Lösung bedeutenden Schutz.

¹⁾ Es ist somit auch hier ein Entweichen von Anhydriddämpfen in dem kurzen Zeitraume, welcher zwischen dem Loslassen des Kugelröhrchens und dem Aufsetzen des Glasstöpsels vergeht, wie eine grosse Anzahl von Proben ergeben haben, nicht zu befürchten.

Die Differenzen in den nach dieser Weise ausgeführten Proben bewegen sich bei einigermaßen sorgfältigem Arbeiten innerhalb weniger Hundertstel Procente und betragen selbst bei sehr schnellem Arbeiten und bei geringerer Sorgfalt selten mehr als 0,15 %.

Muldenhütten, den 15. November 1897.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration.

(Mittheilung aus der landwirthschaftlichen Versuchsstation Marburg.)

von

Dr. A. Hebebrand, I. Assistent.

Von den bislang veröffentlichten Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration hat sich anscheinend noch keines bei uns eingebürgert. Die darauf bezüglichen Veröffentlichungen haben so wenig Beachtung gefunden, dass sie bei den seit mehreren Jahren gepflogenen eingehenden Verhandlungen des Verbandes deutscher Versuchstationen, über die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln nicht erwähnt und bei den gemeinschaftlichen Untersuchungen nicht mit inbegriffen wurden. Der Grund zu diesem ablehnenden Verhalten mag theils auf die den titrimetrischen Methoden anhaftenden Ungenauigkeiten zurückzuführen, theils in der Umständlichkeit und nicht allgemeinen Anwendbarkeit der Verfahren zu suchen sein.

Gelegentlich der Prüfung der Methode von Böttcher, welche durch Umgehung der Molybdänfällung einen wesentlichen Fortschritt in der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure bedeutet, versuchte ich auch, das nach den verschiedenen Methoden erhaltene Ammonium-Magnesiumphosphat titrimetrisch zu bestimmen.

Zu diesem Behufe musste zunächst ein Mittel gefunden werden, das dem Niederschlage und dem Filter anhaftende freie Ammoniak zu entfernen. Auswaschen mit Salzlösungen führte nicht zum Ziele, indem die Filtrate in allen Fällen starke Reaction auf Phosphorsäure ergaben. Als sehr geeignet dagegen erwiesen sich Methyl- und Aethylalkohol, welche das Ammoniak schnell verdrängen und dabei nur eine sehr geringe Spur Phosphorsäure aufnehmen.

In dem vom überschüssigen Ammoniak befreiten Ammonium-Magnesiumphosphat versuchte ich anfangs die Phosphorsäure durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und Titration des in $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks zu bestimmen. Die Versuche er-