

J. Schwefelsäure.

1) Bestimmung der Dichte durch das Aräometer.

Zur Bestimmung der Dichte der technischen Säure verwendet man Aräometer, die in 0,001 Einheiten der Dichte eingeteilt sind. Das Aräometer wird vorsichtig in die Säure eingesenkt, worauf nach einiger Zeit von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels abgelesen wird. Gleichzeitig wird die Temperatur der Säure bei der Ablesung gemessen.

Aus der nachstehenden Tabelle (Nr. 1) ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Dichte (bei 15° bezogen auf Wasser von 4°), den Graden Baumé und dem Prozentgehalt an Schwefelsäure. Da man in der Praxis die Dichte nur ausnahmsweise gerade bei 15° beobachten kann, so muß man die Beobachtungen bei niedrigeren oder höheren Temperaturen auf 15° reduzieren (s. Tab. Nr. 2).

Da Schwefelsäure bei niedriger Temperatur eine größere und bei höherer Temperatur eine geringere Dichte als bei 15° hat, so sind die Korrekturen bei Spindelungen über 15° C zu der gefundenen Dichte zu addieren, im umgekehrten Fall zu subtrahieren. Man reduziert demnach für je 1° Abweichung von 15° C den gefundenen Wert für die Dichte um den Korrekturfaktor K (Tab. II, Spalte 1), der der ermittelten Dichte s entspricht (Spalte 2).

Beispiel: Gefunden:

Dichte bei 18° = 1,685 = 58,7° Bé.

Korrektur für 1° Abweichung von 15° = 0,001

Daher: 1,685 + 0,003 = 1,688 = 58,8° Bé.

Dichte bei 15° = 1,688 = 58,8° Bé. = 76,20 % H₂SO₄

Die in der Tabelle 1 angeführten Zahlen sind dem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation von Lunge-Waaser 1930 I, 545 entnommen, wobei die 0,001 Einheiten der Dichte interpoliert wurden. Die Werte sind nur für chemisch reine Säure gültig, können daher auf die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, die immer Verunreinigungen enthält, nicht ohne weiteres übertragen werden. Die Verunreinigungen der Säure bedingen gewöhnlich eine Steigerung der Dichte. (vgl. Lunge-Waaser a.a.O. S. 550 ff).

Die Differenzen zwischen den an Hand von Dichtebestimmungen und Tabellen ermittelten H₂SO₄-Gehalten und den durch die Analyse gefundenen können bis zu 1,5 % betragen (Lunge-Waesser a.a.O. S. 553).

Zur genauen Bestimmung des Prozentgehaltes ist es erforderlich, eine der beiden nachstehend angeführten titrimetrischen Methoden anzuschließen.

2) Gehaltsbestimmung durch Titration mit n/1 Natronlauge.

Zum Abwägen der Schwefelsäure dient eine dünnwandige, an einer Stelle zu einem dünnen Röhrchen ausgezogene Glaskugel von etwa folgenden Dimensionen: Gewicht: ca 1,2 g
Kugel Ø ca 15-20 mm

Inhalt der Kugel ca 3 ccm

Länge des Röhrchens ca 60 -70 mm

Röhrchen Ø an der Kugel ca 2 mm, am Ende ca 1 mm

Das Glaskügelchen wird durch gelindes Erwärmen, Eintauchen in die zu untersuchende Säure sowie Abkühlen mit etwa 2 g Säure gefüllt, worauf das Röhrchen zugeschmolzen wird. Durch Wägen der Kugel vor und nach dem Füllen erfährt man die angewandte Menge der Säure. Nach dem Zertrümmern des Kügelchens in einer mit etwa 150-200 ccm dest. Wasser gefüllten dickwandigen Pulverflasche von 250 ccm Inhalt mit einem an einem Ende breit gedrückten Glasstab wird die verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Methylorange als Indikator mit n/1 Natronlauge bis zum Farbumschlag titriert. Bei dem Zertrümmern des Kügelchens ist vor allem darauf zu achten, daß das Kapillarröhrchen vollständig zerstoßen wird. Zwei Parallelbestimmungen müssen auf 0,1 % übereinstimmen.

Berechnung: 1 ccm n/1 NaOH = 0,04904 g H₂SO₄

$$H_2SO_4 = \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 0,04904 \cdot 100}{\text{Einwage } H_2SO_4} \%$$

Beispiel:

Kugel mit H ₂ SO ₄	=	2,9306 g
" tariert	=	1,0894 g
Einwage H ₂ SO ₄	=	1,8412 g

Verbraucht: 28,37 ccm n/1 NaOH

$$H_2SO_4 = \frac{28,37 \cdot 0,04904 \cdot 100}{1,8412} = 75,56 \%$$

$$\underline{\underline{H_2SO_4 = 75,56 \text{ Gew. } \%}}$$

3) Gehaltsbestimmung durch Titration mit Soda:

In einem tarierten Wägegläschen mit Deckel werden etwa 40 g der zu untersuchenden Säure genau abgewogen und mit dest. Wasser in einen 500 ccm fassenden Meßkolben gespült, der dann mit Wasser bis zur Marke gefüllt wird. Man wägt nun zweimal je 2 g völlig trockene Soda (genau gewogen) in mit Deckeln verschließbaren Wägegläschen ab, spült die Soda in einen 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, verdünnt mit etwas dest. Wasser und titriert mit der oben hergestellten verdünnten Schwefelsäure aus einer Bürette unter Zusatz von Methylorange als Indikator bis zum Farbumschlag. Die beiden Resultate müssen auf 0,1 % übereinstimmen.

Infolge der ausserordentlichen Hygroskopizität der calcinierten Soda ist es unerlässlich, eine kleine Menge der Soda vor jeder Bestimmung durch einstündiges Trocknen im Trockenschrank bei 105-110° absolut wasserfrei zu machen, da selbst eine calc. Soda von E. Merck (p.a.) noch etwa 0,5 % H₂O enthalten kann.

Berechnung: a = Angewandte Menge H₂SO₄
b = angewandte Menge Soda
c = verbrauchte ccm H₂SO₄-lösung.

$$1 \text{ ccm } H_2SO_4 = \frac{a}{500} \text{ g } H_2SO_4$$

(Lösg.)

$$c \text{ ccm " } = \frac{a \cdot c}{500} \text{ g } H_2SO_4$$

$$b \text{ g Soda } = \frac{49,04 \cdot b}{52,997} \text{ g } H_2SO_4$$

Der Prozentgehalt der technischen Säure an reiner H₂SO₄ ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$\frac{a \cdot c}{500} : \frac{49,04 \cdot b}{52,997} = 100 : x \text{ oder}$$

$$x = \frac{49,04 \cdot 100 \cdot 500 \cdot b}{52,997 \cdot a \cdot c} \% H_2SO_4, \text{ d.h.}$$

+) Faktor $\frac{49,04 \cdot 100 \cdot 500}{52,997} = 46267$; log Faktor: 4,66527

$H_2SO_4 = \frac{49,04 \cdot 100 \cdot 500 \cdot \text{Sodaeinwage}}{52,997 \cdot H_2SO_4\text{-einwage} \cdot \text{verbr. ccm } H_2SO_4\text{-lsg.}}$ %

+) Beispiel:

- a = 35,2762 g Schwefelsäure angewandt
- b = 2,0602 g calc. Soda angewandt
- c 35,81 ccm H_2SO_4 -Lösung verbraucht

$H_2SO_4 = \frac{\text{Faktor} \cdot 2,0604}{35,2762 \cdot 35,81} = 75,46$

$H_2SO_4 = 75,46 \%$

Durch eine Überschlagsrechnung unter Einsetzung des bei der Dichtebestimmung ermittelten Gehaltes berechnet man sich vorher etwa die Mengen der Schwefelsäure und Soda, die anzuwenden sind. Es sollen bei der Titration mindestens 30 ccm und keinesfalls mehr als 50 ccm der verdünnten Schwefelsäurelösung verbraucht werden.

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Säure mit Natronlauge und Soda müssen auf 0,1 - 0,2 % übereinstimmen. Im obigen Beispiel wurde ein Gehalt von 75,56 % (mit n/1 NaOH) und 75,46 % (mit Soda) ermittelt. (Im Durchschnitt 75,51 %) Demnach beträgt die Differenz zwischen dem aus der Dichtebestimmung ermittelten und dem durch die Analyse gefundenen H_2SO_4 -gehalt $76,20 - 75,51 = 0,69 \%$

4) Bestimmung des Arsengehaltes.

In einem 800 ccm fassenden Becherglas verdünnt man 50 g der zu untersuchenden Säure mit dest. Wasser auf etwa 300-400 ccm, setzt 50 ccm arsenfreie, konz. Salzsäure hinzu und leitet in die mäßig erwärmte, stark saure Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis alles Arsen als Sulfid gefällt ist, was nach etwa 1/2-1 Stunde der Fall ist. Bei dieser Säurekonzentration scheidet sich Blei noch nicht als Sulfid ab.

Darauf filtriert man den aus Arsentri- und Arsenpenta-sulfid bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit salzsäurehaltigem Wasser aus und bringt ihn nun auf dem Filter mit verd. Ammoniakwasser unter Zusatz von einigen ccm Perhydrol wieder in Lösung.

Nach dem Auswaschen des Filters mit Wasser verdünnt man das Filtrat, das jetzt das Arsen als Ammoniumarseniat gelöst enthält, mit Wasser auf etwa 200-250 ccm, zerstört das überschüssige Perhydrolyt durch Erwärmen auf dem Wasserbad und fällt nun in der wieder erkalteten Lösung das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat, $(NH_4)MgAsO_4$, indem man tropfenweise (am besten aus einer Pipette) etwa 20-25 ccm Magnesiamixtur zugibt.

Herstellung der Magnesiamixtur:

55 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ + 70 g NH_4Cl in 650 ccm dest. Wasser lösen und mit 25 %igem Ammoniakwasser auf 1 Liter auffüllen.

Nach beendigter Fällung setzt man noch einige ccm konz. Ammoniakwasser hinzu, läßt 2 Stunden stehen und filtriert ab. Der Niederschlag wird mit etwa 2 %igem Ammoniakwasser ausgewaschen, dann im Porzellantiegel vorsichtig verascht und schließlich bei allmählich gesteigerter Temperatur etwa 10 Minuten lang ~~mit~~ ⁱⁿ ~~dem~~ ^{der} ~~Erkalten~~ ^{Exsikkator} geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird das Arsen als Magnesiumpyroarseniat gewonnen.

Berechnung:

$Mg_2As_2O_7$	=	310,56
2 As	=	149,92

Arsen = $\frac{149,92 \cdot \text{gef. } Mg_2As_2O_7 \cdot 100}{310,56 \cdot 50}$ %

Faktor: $\frac{149,92}{310,56} = 0,48273$; \log Faktor = 0,68371-1

Beispiel: Angewandt: 50,0 g Schwefelsäure
 Gefunden : 0,1375 g $Mg_2As_2O_7$

Arsen = $\frac{149,92 \cdot 0,1375 \cdot 100}{310,56 \cdot 50} = 0,1331$

Arsen = 0,13 %
 =====

Anm. Bei sehr geringen Arsengehalten (unter 0,05-0,1 %) muß man von einer entsprechend größeren Menge Schwefelsäure ausgehen.

5) Bestimmung des Gehalts an Bleisulfat.

100 g der gut umgeschüttelten Durchschnittsprobe der Säure werden etwa 20 Minuten lang zentrifugiert, wobei sich

das spezifisch schwere Bleisulfat auf dem Boden der Schleudergefäße absetzt, so daß man die darüber stehende, praktisch bleifreie Säure dekanieren kann. Man verdünnt nun mit etwas Wasser, setzt das doppelte Volumen reinen 95 %igen Alkohols hinzu und läßt etwa 2-3 Stunden stehen. Darauf filtriert man ab, wäscht das Bleisulfat mit einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Alkohol, der etwas verd. Schwefelsäure zugesetzt ist, aus und deckt mit einigen ccm Alkohol, worauf das Filter unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen im Porzellantiegel mittels Platinspirale verascht wird. Zuletzt wird der Tiegel schwach geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Berechnung: Die ausgewogene Menge Bleisulfat entspricht direkt dem Prozentgehalt der Säure an Bleisulfat.

Beispiel: Angewandt: 100,0 g Schwefelsäure

Gefunden : 0,1662 g PbSO_4

$$\frac{\text{PbSO}_4}{\text{-----}} = 0,17 \%$$

Ann. Enthält die Säure mechanische oder sonstige, nicht gelöste Verunreinigungen, so digeriert man den Niederschlag von Bleisulfat nach dem Auswaschen $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad mit einer schwach ammoniakalischen, konz. Lösung von Ammoniumacetat und filtriert nochmals. Nach dem Auswaschen (zunächst mit Ammonacetatlösung, dann mit Wasser) dampft man die bleihaltige Lösung unter Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein, spült in einen gewogenen Porzellantiegel über, verjagt die Ammonsalze durch vorsichtiges Erhitzen und glüht dann schwach bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird das Bleisulfat gewogen.

Tabelle 1

Schwefelsäure

(Spez.Gew. bei 15°C, bezogen auf Wasser von 4°C)

spez.Gew. s 15/4	Grad Baumé °Bé	H ₂ SO ₄ %	spez.Gew. s 15/4	Grad Baumé °Bé	H ₂ SO ₄ %
1,650	56,9	72,96	1,686	58,7	76,03
1,651	56,9	73,05	1,687	58,8	76,12
1,652	57,0	73,14	1,688	58,8	76,20
1,653	57,0	73,22	1,689	58,9	76,29
1,654	57,1	73,31	1,690	58,9	76,38
1,655	57,1	73,40	1,691	59,0	76,46
1,656	57,2	73,48	1,692	59,0	76,53
1,657	57,2	73,56	1,693	59,1	76,61
1,658	57,3	73,65	1,694	59,1	76,68
1,659	57,3	73,73	1,695	59,2	76,76
1,660	57,4	73,81	1,696	59,3	76,84
1,661	57,5	73,90	1,697	59,3	76,92
1,662	57,5	73,98	1,698	59,4	77,01
1,663	57,6	74,08	1,699	59,4	77,09
1,664	57,6	74,15	1,700	59,5	77,17
1,665	57,7	74,24	1,701	59,5	77,26
1,666	57,7	74,32	1,702	59,6	77,34
1,667	57,8	74,41	1,703	59,6	77,43
1,668	57,8	74,49	1,704	59,7	77,51
1,669	57,9	74,58	1,705	59,7	77,60
1,670	57,9	74,66	1,706	59,8	77,69
1,671	58,0	74,74	1,707	59,8	77,78
1,672	58,0	74,83	1,708	59,9	77,86
1,673	58,1	74,91	1,709	59,9	77,95
1,674	58,1	75,00	1,710	60,0	78,04
1,675	58,2	75,08	1,711	60,0	78,13
1,676	58,2	75,16	1,712	60,1	78,22
1,677	58,3	75,25	1,713	60,1	78,30
1,678	58,3	75,33	1,714	60,2	78,39
1,679	58,4	75,42	1,715	60,2	78,48
1,680	58,4	75,50	1,716	60,2	78,57
1,681	58,5	75,59	1,717	60,3	78,66
1,682	58,5	75,68	1,718	60,3	78,74
1,683	58,6	75,76	1,719	60,4	78,83
1,684	58,6	75,85	1,720	60,4	78,92
1,685	58,7	75,94	1,721	60,5	79,01

Tabelle 2

Reduktion der Dichte von Schwefelsäure auf 15°C

<u>k</u>	<u>s</u>
0,00020	1,01
0,00030	1,04
0,00040	1,07
0,00050	1,11
0,00060	1,15
0,00070	1,22
0,00080	1,42
0,00090	1,56
0,00100	1,70
0,00110	1,77
0,00120	1,84

k = Korrektur für je 1° Abweichung von 15°C
in Einheiten der Dichte.

s = Dichte.
