

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 9.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden und in analogen Fällen.

Von

G. Lunge.

Während in Bezug auf die Bestimmung des Schwefels im frischen Schwefelkies und ähnlichen Fällen heut wohl ziemlich allgemein die Aufschliessung auf nassem Wege mit einem Gemenge von 3 Th. Salpetersäure auf 1 Th. Salzsäure ausgeübt wird, wie dieselbe im „Taschenbuch für Soda-fabrikation . . .“ S. 90 beschrieben ist, herrscht viel weniger Übereinstimmung in Bezug auf die Untersuchung der Röstrückstände (Pyritabbrände). A. a. O. S. 94 ist auch für diesen Zweck die Aufschliessung mit Königswasser und gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels mit Chlorbaryum vorgeschrieben; aber viele Fabrikanten wünschen hier, wo es nicht auf die äusserste Genauigkeit ankommt, eine schneller zum Ziel kommende Methode anzuwenden, wie sie sich nur durch Heranziehung der Maassanalyse erreichen lässt.

Eine der ältesten Methoden dieser Art ist diejenige von Pelouze¹⁾, wonach man die Substanz mit einer abgewogenen Menge von reiner Soda und Kaliumchlorat erhitzt und nach Beendigung der Oxydation die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt, so dass die verschwundene Soda auf Schwefel berechnet werden kann. Pelouze wollte diese Methode sogar auf die Bestimmung des Schwefels in frischem Schwefelkies anwenden, zu welchem Zwecke man nur noch, behufs Mässigung der Reaction, einen Zusatz von Chlornatrium machen sollte. Sie ist aber für diesen Zweck durchaus nicht anwendbar; selbst bei grosser Vorsicht gelingt es kaum, das Hinwegschleudern kleiner Theile der Mischung beim Erhitzen zu verhindern; auch sind principielle Fehler vorhanden und die Ergebnisse fallen stets zu niedrig aus. Der Berichterstatter, sowie eine Reihe von anderen Chemikern, namentlich Kolb, haben dies schon vor vielen Jahren festgestellt²⁾. Auch jetzt habe ich wieder einige Versuche in dieser Richtung (von Herrn H. Rey) anstellen lassen; aber mit

gleich ungünstigem Resultate. Ein sehr reiner Pyrit, welcher nach der Königswassermethode analysirt bei zwei Versuchen 52,02 bis 51,98 Proc. Schwefel zeigte, ergab nach der Methode von Pelouze trotz sorgfältigster Ausführung nur 49,21 bis 49,50 Proc. Für frischen Pyrit ist also diese Methode jedenfalls unbrauchbar, auch wenn man nach Pelouze als „constanten Fehler“ 1 bis 1½ Proc. zuschlägt.

Immerhin erschien es doch der Mühe werth, sie noch einer weiteren Prüfung für Abbrände zu unterziehen, wobei ja möglicherweise der Ballast von Eisenoxyd die Reaction mässigen und glatter machen konnte. In die Untersuchung wurden nun aber weiter hineingezogen die Methoden von Kolb (J. pharm. chem. (IV) 10,401; Fresenius a. a. O. S. 463) und von Watson (J. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 305; d. Z. 1888 S. 333).

Kolb erhitzt 5 bis 10 g Abbrände mit 50 g Kupferoxyd und 5 g Natriumcarbonat, wobei kein Schmelzen und Umherschleudern eintritt und bei der verhältnismässig niedrigen Reactionstemperatur auch keine Einwirkung der Kieselsäure auf Soda zu befürchten ist. Man erhitzt dabei etwa 15 Minuten in einer Eisenschale zur dunklen Rothglut, unter Umrühren, laugt dann die Masse mit Wasser aus und titriert. Bei der Ausführung zeigt sich von vornherein ein grosser Vortheil vor dem Verfahren von Pelouze darin, dass die Reaction richtig, ohne Verpuffen und Umherschleudern von Theilchen, verläuft. Man darf aber nicht zu lange erhitzen, weil dann doch Silicatbildung eintritt und die Resultate zu hoch ausfallen müssen. Auch ist das Auskochen und Auswaschen der grossen Masse von Kupfer- und Eisenoxyd lästig und zeitraubend, und endlich ist auch die Methode etwas kostspielig, da sie für jeden Versuch 50 g Kupferoxyd verlangt.

Bei der Methode von J. Watson werden einfach 2 bis 3 g Abbrände mit 1 bis 2 g Natriumbicarbonat von bekannter Alkalinität in einem Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel 5 bis 10 Minuten mit einer kleinen Bunsenflamme erhitzt, etwas umgerührt und noch etwa 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme weiter erhitzt, dann die Masse mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, der Rückstand aus-

¹⁾ Fresenius, Quant. Anal. (6. Aufl.) II. 462.

²⁾ Vgl. Fresenius a. a. O.

gewaschen und die Lösung mit Salzsäure und Methylorange titriert. Wegen der geringen Masse geht das Auswaschen leicht und schnell vor sich; die aus dem Bicarbonat entweichende Kohlensäure hält die Masse porös und ein Herumschleudern derselben findet durchaus nicht statt.

Die folgenden vergleichenden Versuche wurden zum Theil von Herrn A. Likiernik, zum Theil von Herrn H. Rey ausgeführt. Zu Grunde gelegt wurden drei verschiedene Muster von Kiesabbränden, deren Schwefelgehalt einerseits nach den genauen gewichtsanalytischen Methoden, d. h. mit Königs wasser, z. Th. auch auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, andererseits nach den Methoden von Pelouze, Kolb und Watson bestimmt wurde.

Muster I.
Gewichtsanalytisch

a mit Königs- wasser (Likiernik)	b mit Salpeter und Soda (Likiernik)	c nach Pelouze (Likiernik)	d nach Kolb (Likiernik)	e nach Watson (Rey)
4,69	4,80	3,37	3,36	4,50
4,65	4,72	3,66 3,71	3,25 3,21 3,40 3,17 3,23 (Rey) 3,20 3,40	4,51

Muster II.
(Likiernik)

a mit Königs- wasser	b nach Pelouze	c nach Kolb	d nach Watson
0,33	0,14	0,19	0,30
0,35	0,21	0,26	0,36

Muster III.
(Likiernik)

1,09	0,84	1,09	0,99
1,13	1,05	0,59 0,65	1,06 1,02

Der hieraus sich ergebende Schluss ist ebenso einfach wie sicher: Von allen untersuchten Methoden ist diejenige von Watson nicht nur die einzige genaue, sondern ist auch die einfachste, schnellst auszuführende und billigste, und kann demnach in jeder Beziehung vor allen anderen zur Schwefelbestimmung in den Pyritabbränden und ähnlichen Fällen (z. B. wohl auch in Dachschiefern) empfohlen werden. Wir haben zu derselben einen Nickeltiegel verwendet; jedenfalls geht es auch ebenso gut in einer kleinen Eisenschale.

Abgekürzte Methode zur Untersuchung
von Feuerungsanlagen.

Von
G. Lunge.

Die Beurtheilung des Wirkungsgrades von Feuerungsanlagen ist in F. Fischer's „Feuerungsanlagen für häusliche und gewerbliche Zwecke“ (Karlsruhe 1889) S. 5 bis 21 ausführlich besprochen, und werden die dort angegebenen Methoden und Formeln da maassgebend sein, wo man eine durchaus gründliche Untersuchung anstellen will (vgl. auch Bunte's Arbeiten in diesem Felde). Nachstehend sei eine, ebenfalls auf Untersuchung der Rauchgase beruhende Methode beschrieben, welche eine Vereinfachung derjenigen von Fischer darstellt und namentlich in denjenigen Fällen am Platze ist, wo es nicht angeht, eine zuverlässige Durchschnittsprobe des angewendeten Brennstoffes zu ziehen und zu analysiren, und wo man mit einem wenig wasserstoff- und wasserhaltigen Brennstoff, wie Koks oder magerer bis mittelfetter Steinkohle, arbeitet. Die Grundlagen der betreffenden Methode sind längst bekannt und werden oft angewendet; es handelt sich hier nur um eine einfache Art der Durchführung und Formulirung der Ergebnisse.

F. Fischer hat a. a. O. gezeigt, wie man durch Analyse des Brennstoffes und der Rauchgase dahin kommt, die in den Kamin ungenutzt abgehende Wärme bestimmen zu können. Man geht von dem Gehalt des Brennstoffes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und hygroscopischem Wasser, sowie von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft aus, ermittelt den theoretischen Brennwerth der Kohle, sodann die in Form von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefigsäure und Wasserdampf weggeföhrte Zahl von Wärme einheiten und setzt die letztere Zahl in Beziehung zu dem theoretischen Brennwerth der Kohle. Hierbei erfährt man natürlich nur den Verlust an Wärme durch die Rauchgase; die Verluste durch Ausstrahlung der Kesselwände und andere der Art können dabei nicht berücksichtigt werden und brauchen es auch nicht, da diese Grössen für Anlagen gleicher Art so gut wie constant sind, und für Beurtheilung der Leistung einer bestimmten Kesselconstruction sehr wenig, für diejenige des Heizers so zu sagen gar nicht in Betracht kommen.

Ich bin hiermit ganz einverstanden; in der Praxis kommt es nur darauf an zu beurtheilen, erstens, ob eine bestimmte Kessel construction und -Einmauerung gute Dienste leistet, zweitens, ob und wie der Heizer