

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 15.

Über die Bestimmung des Schwefels in Pyrit-Abbränden.

Von

G. Lunge.

Die Bestimmung des bei der Fabrikation von Schwefigsäure aus Pyrit in den Abbränden zurückbleibenden Schwefels ist bekanntlich eine Arbeit, die einerseits in den Schwefelsäure- und Sulfitecellulose-Fabriken, andererseits in den als Abnehmer solcher Abbrände auftretenden Kupferextractions-Anstalten sehr häufig vorgenommen werden muss, und bei der es selbstverständlich von Wichtigkeit ist, eine bei genügender Genauigkeit schnell auszuführende Methode zu besitzen. Nach eingehender Prüfung der wichtigeren für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden in meinem Laboratorium war ich zu dem Urtheil gekommen, dass die Methode von Watson, nämlich Erhitzung der Abbrände mit Natriumbicarbonat und Rücktitratur des nicht zu Na_2SO_4 umgewandelten Alkalis, die schnellste, einfachste und genaueste der einschlägigen Methoden sei (d. Z. 1889, 239).

Es war mithin nur natürlich, dass ich bei der Ausarbeitung einer neuen Ausgabe des „Taschenbuches für Sodaerzeugung u. s. w.“, welche fast gleichzeitig mit dieser Mittheilung erscheinen wird, die Watsonsche Methode zur Schwefelbestimmung in Pyritabbränden einführen wollte. Da aber, wie das erste Mal, die Bearbeitung dieses Werkes unter Mitwirkung hervorragender Vertreter aller Zweige der chemischen Grossindustrie geschah, so stellte es sich heraus, dass die die Abbrände übernehmende Kupferhütte das Watson'sche Verfahren nicht einführen und an dem früheren, der Aufschliessung mit Königswasser und gewichtsanalytischen Bestimmung des Schwefels, festhalten wollte, weil sie mit dem ersten nicht genügend übereinstimmende Resultate bekam. Dies veranlasste mich, der Sache wieder näher zu treten, die Bicarbonatmethode genau zu untersuchen und sie auf ihre Fehlerquellen zu prüfen.

Solche Fehlerquellen können hauptsächlich in Folgendem bestehen. Der Schwefel kann abbrennen, ehe er sich in Schwefelsäure umgewandelt und als Natriumsulfat

fixirt hat. Andererseits kann Schwefel aus dem Leuchtgase aufgenommen werden. Beim Umrühren der Masse kann durch Verstäuben im Gasstrome Verlust entstehen; selbst ohne Umrühren kann bei offenem Tiegel das entweichende Kohlensäuregas kleine Verluste durch Verstäuben veranlassen. Beim Auflösen der gebrühten Masse kann, wenn sie zu stark (bis zum Schmelzen) erhitzt war, Soda der Auslaugung entgehen. Beim Filtern der Lösung kann Eisen- oder Kupferoxyd wegen höchst feiner Vertheilung durch das Filter gehen und die Titration stören.

Alle zuerst erwähnten Fehlerquellen sind entweder abwesend oder unmerklich klein, wenn man genau nach der früheren Vorschrift verfährt, d. h. erst 10 Minuten ganz gelinde erhitzt, wobei das Bicarbonat in ganz poröses normales Carbonat übergeht, und dann 10 bis 15 Minuten stark, aber nicht bis zum Schmelzen, erhitzt, wo dann der Schwefel in der porösen Masse verbrennt und in Natriumsulfat übergeht. Es hat sich gezeigt, dass es hierbei nicht nur unnütz, sondern sogar schädlich ist, wenn man während des Erhitzens umröhrt, was stets Verluste an Substanz durch Verstäuben (also ein zu hohes Resultat) hervorbringt. Ebenso ist es besser, den Tiegel bedeckt zu erhalten, wobei sowohl das Verstäuben, als auch die Einwirkung der schwefeligen Säure aus dem Leuchtgase fortfallen.

Dagegen wollte es bei stricter Einhaltung der Watson'schen Vorschrift nur sehr selten gelingen, ein klares (von Eisenoxyd u. dgl. freies) Filtrat zu erhalten, und kamen dadurch allerdings solche Unsicherheiten in die Titration, dass mir die ungenügenden, anderwärts erhaltenen Resultate vollkommen begreiflich erscheinen.

Ich habe nun aber auch diesen letzten Übelstand vollständig durch eine einfache Abänderung beseitigt, die darin besteht, dass man beim Auskochen der gebrühten Masse (welches, um Aufnahme von Alkali aus dem Glase zu vermeiden, am besten in einer Porzellanschale geschieht) eine concentrirte neutrale Chlornatriumlösung verwendet. In diesem Falle, mag man die Kochsalzlösung gleich oder später zusetzen, geht das Filtrat vollkommen klar durch und werden die Ergebnisse übereinstimmend und richtig.

Die Methode ist durch diese Abänderung zu einer vollkommen genügenden für den praktischen Gebrauch geworden.

Die ersten Controlversuche für die neue Methode liess ich durch Herrn J. Lewentis anstellen. Er verwendete einen Abbrand von kupferhaltigem Pyrit, der nach der von mir früher beschriebenen gewichtsanalytischen Methode einen Schwefelgehalt von 5,20 bis 5,15, also im Mittel 5,17 Proc. besass. Hiervon wurden je 3,200 g mit 2,000 g eines Natriumbicarbonats im genau festgestellten Titer in 30 cc fassenden Nickeltiegeln zuerst 10 Minuten mit einer kleinen (9 cm langen) Bunsenflamme erhitzt, deren Spitze eben bis zum Tiegelboden reichte, dann 15 Minuten mit einer grossen Flamme bis zur Rothglut erhitzt, 10 Minuten mit concentrirter, neutraler Kochsalzlösung ausgekocht, filtrirt, mit verdünnter Kochsalzlösung ausgewaschen und nach dem Erkalten mit Methylorange und $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure titriert. Bei den beiden letzten Versuchen wurde, um die Feuergase ganz auszuschliessen, der Tiegel nicht durch ein Dreieck, sondern durch eine durchlöcherte Asbestplatte getragen. Ergebnisse von 6 Einzelversuchen:

5,20 — 5,21 — 5,12 — 5,05 — 5,08, — 5,21 Proc. S.

Mittel: 5,14 Proc., grösste Abweichung vom Mittel 0,09 Proc., Abweichung von der Gewichtsanalyse 0,03 Proc.

Eine weitere, sehr gründliche Untersuchung dieser Sache hat Herr Dr. Ernst Schmid ausgeführt. Das angewendete Material waren Abbrände von kupferhaltigem, spanischem Kies, und zwar nahm ich dazu absichtlich ziemlich schlecht abgeröstete Abbrände, da jedenfalls die Fehler um so grösser sein können, je mehr Schwefel vorhanden ist. Schon bei der vorgängigen gewichtsanalytischen Ermittelung des Schwefels machte Herr Dr. Schmid einige wichtige Beobachtungen. Es ist (wie bei Abbränden überhaupt) nicht statthaft, das von mir für Aufschliessung von frischem Schwefelkies vorgeschriebene Gemisch von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. mit 1 Volum Salzsäure von 1,16 sp. Gew. zu verwenden, da in Folge der Anwesenheit von Fe S leicht Schwefelwasserstoff entweicht. Man häuft am besten die Substanz in einer Ecke des Becherglases oder Erlenmeyers an, übergiesst sie rasch und vollständig mit Salpetersäure von 1,4 und fügt erst später einige Tropfen Salzsäure zu. Nachdem wie gewöhnlich durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure die Salpetersäure zerstört und das Unlösliche abfiltrirt worden war, wurde in einigen Fällen ohne vorgängige Ausfällung

des Eisens direct mit Chlorbaryum gefällt und dabei 5,68 — 5,66, im Mittel 5,57 Proc. Schwefel gefunden, d. h. 0,74 Proc. weniger als der wirkliche, später ermittelte Gehalt. Man begeht also einen sehr erheblichen Fehler, wenn man etwa zur Vereinfachung die von mir schon im Jahre 1881 vorgeschriebene vorherige Ausfällung des Eisens mit Ammoniak unterlässt. Das Baryumsulfat war in der That lachsroth gefärbt (vgl. Jannasch u. Richards J. pr. Ch. 39, 321 und Lunge, d. Z. 1889, 473).

Bei den nächsten Versuchen fällt Schmid das Eisen mit Ammoniak in möglichst geringem Überschusse aus und verfuhr beim Auswaschen ganz nach meinen 1881 und 1889 gegebenen Vorschriften. Trotzdem erhielt er kein schwefelsäurefreies Eisenoxyd; im Filtrat bekam er nur 5,78 — 5,98 — 5,89 Proc. Schwefel, durch Schmelzen des Eisenniederschlages mit Soda aber so viel mehr, dass der Gesamtschwefelgehalt auf 6,38 — 6,40 — 6,44 Proc. stieg; bei Anwendung von ziemlich viel überschüssigem Ammoniak dagegen kam er im Filtrat sofort auf 6,21 Proc., im Rückstand war auch dann noch 0,21 Proc., zusammen 6,43 Proc. Der wirkliche Schwefelgehalt der Abbrände betrug also im Mittel 6,41 Proc.

Schmid's Versuche bestätigen die Richtigkeit der von mir im Jahre 1889 für die Pyritanalyse gegebenen Vorschrift, dass man beim Fällen des Eisens einen nicht zu geringen Überschuss an Ammoniak anwenden müsse, um nicht Schwefel dabei zu verlieren. Die Furcht, dass dadurch Eisen in ammoniakalische Lösung übergehen könnte, ist, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, vollkommen unbegründet. Wenn man von frischem Pyrit, wie gewöhnlich, etwa 0,5 g zur Analyse nimmt, so ist, wie ich 1889 gezeigt habe, bei Anwendung meiner Vorschriften in dem Eisenniederschlage nach dem Schmelzen mit Soda und Untersuchen der Schmelze mit Chlorbarium auch nach 12 stg. Stehen keine Spur Schwefel nachzuweisen, während die bei Abbränden zur Analyse verwendete grössere Menge von Eisenhydroxyd (1 bis 2 g) sich allerdings nur schwer vollkommen auswaschen lässt, wie Schmid's Versuche zeigen. Da nun die directe Fällung der sauren Lösung erst recht ungenaue Zahlen gibt, wie wir gesehen haben, so verliert die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels in den Abbränden durch Aufschliessen mit Salpetersäure viel von ihrer vermeintlichen Genauigkeit.

Zur Prüfung der von mir modifizierten Bicarbonatmethode mischte Schmid immer etwa 3,2 g Abbrände mit 2,0 g Bicarbonat

von bekanntem Titer innigst in gewöhnlichen Nickeltiegeln von etwa 20 g Inhalt (38 mm obere Weite, 30 mm Höhe). Diese etwas dickwandigen Tiegel sind für unseren Zweck viel besser als Platin-tiegel, da in den letzteren die Masse leicht unten schon zum Schmelzen kommt, ehe sie oben vollständig glüht, was bei den

gleichung eine ebenso gefärbte Lösung daneben zu stellen.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine Salzsäure gebraucht, von der 1 cc = 0,015413 g Na₂CO₃ sättigte, und ein Bicarbonat, das 62,91 Proc. Na₂CO₃ entsprach. In vier Einzelversuchen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

	Angew. Abbrände g	Angew. Bicarbonat g	Entsprechend Na ₂ CO ₃ g	Verbrauchte Salzsäure cc	Unverbrauchtes Bicarbonat = g Na ₂ CO ₃	Verbrauchtes Bicarbonat = g Na ₂ CO ₃	Schwefel Proc.
1.	3,2032	2,0056	1,2617	37,45	0,5772	0,6845	6,46
2.	3,2007	2,0064	1,2622	37,40	0,5765	0,6858	6,47
3.	3,2031	2,0140	1,2670	39,00	0,6001	0,6659	6,30
4.	3,2080	2,0084	1,2635	37,30	0,5749	0,6886	6,48

Nickeltiegeln nicht eintritt. Zuerst erhitzt man 10 bis 15 Minuten so, dass die Flamme nur mit ihrer Spitze den Tiegelboden berührt und nur das Bicarbonat zersetzt wird, dann 15 Minuten mit starker Flamme, bis die Masse gut glüht; ein Schmelzen der Masse tritt bei Nickeltiegeln nicht leicht ein, muss aber unbedingt vermieden werden. Vorsätzlich eignen sich hierzu die Teclu'schen Brenner, die man mit voller (15 bis 20 cm hoher) Flamme brennen lässt, indem man den Luftzutritt so regelt, dass die Flamme ruhig brennt und keinen rauschenden grünen Kern zeigt. Es ist unbedingt nötig, den Tiegel während der ganzen Operation bedeckt zu erhalten, da sonst mechanische Verluste durch die entweichende Kohlensäure verursacht werden können; Umrühren ist ganz zu unterlassen. Die Masse muss zuletzt bis oben deutlich rothglühend sein. Nach dem Erkalten entleert man den Tiegel in eine Porzellanschale. Bei richtig geleiteter Operation ist die Masse schwarz und porös, bei zu gelindem Glühen braunrot; bei zu starkem Glühen bildet sie einen glasharten, schwarzen, kaum löslichen Kuchen. Man kocht sie mit Wasser aus, setzt eine nötigenfalls mit Methylorange und Salzsäure genau neutralisierte Kochsalzlösung zu und filtrirt durch ein mit Kochsalzlösung angefeuchtetes Filter, wobei man absichtlich den Niederschlag aufwirbelt, damit sich die Poren des Filters gleich verstopfen. Wenn trotzdem das erste Filtrat etwas grünlichgelb gefärbt durchläuft, so giesst man es wieder auf; jedenfalls kommt es bald (meist sofort) ganz klar und nur durch das Methylorange schwach gelblich gefärbt durch. Man setzt das Auskochen mehrmals fort, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung aus und titrirt die vereinigten Filtrate mit $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure zurück, wie gewöhnlich mit möglichst schwacher Färbung durch den Indicator. Wessen Auge im Erkennen des Umschlages in's Röthliche noch wenig geübt ist, der wird gut thun, zur Ver-

Das Mittel aller vier Versuche ist 6,43 Proc. gegenüber 6,41 bei der Gewichtsanalyse. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 0,13 Proc. Dies ist sicher ein durchaus befriedigendes Ergebniss und erweist, dass die Methode in ihrer jetzigen Gestalt nicht nur brauchbar, sondern gut ist.

Es seien hier nun absichtlich einige fehlerhafte Versuche angeführt, die unter anderen als den beschriebenen Bedingungen angestellt waren und zeigen, wie man es nicht thun soll.

a) Bei zwei Versuchen wurde das Gemisch von 3,2 g Abbränden mit 2 g Bicarbonat noch mit 1 g Bicarbonat bedeckt, im offenen Nickeltiegel 15 Minuten schwach, dann 10 Minuten stark unter Umrühren erhitzt. Ergebniss 6,77 bez. 7,03 Proc., also zu hoch, jedenfalls durch mechanisches Verstäuben an Alkali, vielleicht auch durch Aufnahme von Schwefel aus dem Gase.

b) Bei zwei anderen Versuchen wurde sonst nach Vorschrift erfahren, aber nicht genügend stark geglüht. Ergebniss 6,26 bez. 6,22 Proc., also etwa 0,2 Proc. zu niedrig.

c) Bei zwei anderen Versuchen wurde im Platintiegel gearbeitet, wo aber am Boden eine geschmolzene, glasharte, nicht gut auslaugbare Masse erfolgte; daher Ergebnisse viel zu hoch: 8,77 bez. 9,32 Proc.

d) Bei den folgenden Versuchen wurde im offenen Nickeltiegel gearbeitet, aber nur bis zu dunkler Rothglut, also zu wenig erhitzt. Ergebnisse zu niedrig: 6,10—6,04—5,73—5,99—5,81—5,70—6,08—6,10.

Dunkle Rothglut genügt also nicht; die Masse muss bis oben hin vollkommen glühen, wie es bei bedecktem Tiegel leichter zu erreichen ist, aber nicht bis zum Schmelzen kommen, was bei Nickeltiegeln nicht leicht eintritt, bei Platintiegeln um so leichter.