

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 14.

## Ein neues Vorkommen von kupferhaltigem Schwefelkies.

Von

E. Bänziger und G. Lunge.

Durch die Maatschappij voor Zwavelzuurbereiding vorheen G. T. Ketjen & Co. in Amsterdam erhielten wir ein Muster von Flugstaub aus den Zügen über einem Pyritofen zur Untersuchung und bekamen später auf unser Ansuchen auch Muster des Schwefelkieses; welcher in jenem Ofen gebrannt worden war. Mit freundlicher Genehmigung der obigen Firma geben wir im Folgenden die Ergebnisse unserer Untersuchung wieder.

Der Schwefelkies stammt von einer neu erschlossenen spanischen Grube und wird bezeichnet als Pyrit St. Mardy Tinto Santarossa. Ein Durchschnittsmuster (aus einer ganzen Ladung gezogen) zeigte folgende Zusammensetzung:

	a	b	Mittel
Feuchtigkeit	0,85	0,84	0,85
Unlösliches	5,24	5,16	5,20
Schwefel	43,82	43,92	43,87
Eisen	42,27	41,98	42,12
Arsen	1,12	1,06	1,09
Antimon	2,07	2,23	2,15
Kupfer	3,05	3,29	3,17

98,45

Blei	Spuren
Zink	-
Quecksilber	-
Kobalt	-

Der daraus entstandene Flugstaub (der augenscheinlich schon ein wenig mit Producten aus dem Mauerwerk verunreinigt war) zeigte bei der qualitativen Analyse Eisen, Arsen, Antimon, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Kobalt, Zink, Magnesium, Aluminium, Calcium, Schwefel (frei, als Sulfid und Sulfat), Sand, spectroscopisch auch noch Strontium, Natrium, Kalium, Thallium; dagegen konnte Selen nicht nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse wurde nach folgenden Methoden vorgenommen. Zur Bestimmung von Schwefel in allen drei Formen wurde aus einer mit Soda neutralisirten und ausgetrockneten Probe mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff der freie Schwefel ausgezogen. Der Rückstand wurde mit Soda

Ch. 96.

und Salpeter geschmolzen und darin der als Sulfid und Sulfat gebundene Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Der Sulfatschwefel für sich allein wurde durch Extraction mit heisser Salzsäure, Verdünnung und Fällung mit Chlorbaryum bestimmt; dieses Verfahren konnte angewendet werden, da vom Blei nur quantitativ unbestimmbare Spuren vorhanden waren.

Zur Bestimmung von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen und Sand (die übrigen Bestandtheile waren in quantitativ nicht bestimmbaren Mengen vorhanden) wurde eine Probe mit Kaliumhydrat und Salzsäure zwei Tage kalt digerirt, das Chlorgas entfernt, der unlösliche Rückstand abfiltrirt und als „Sand“ in Rechnung gezogen. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, 11 Stunden auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff eingeleitet, die gefällten Sulfide mit frischer Schwefelnatriumlösung erwärmt und wieder filtrirt. Aus dem Filtrat wurde das Arsen- und Antimonsulfid wieder ausgefällt, in Natronlauge aufgelöst, mit Chlor oxydirt und die Trennung von Arsen und Antimon nach Neher (Zsch. f. analyt. Chem. 32, 45) ausgeführt. Das gefällte rohe Arsenpentasulfid wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt und das Arsen als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Das Antimon wurde aus dem Filtrat nach Entfernung der meisten Salzsäure in Verdünnung als Trisulfid gefällt und dieses durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in reines  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  umgewandelt<sup>1)</sup>.

Ergebnisse der Analyse des Flugstaubs:

	a	b	Mittel
Schwefel (frei)	0,16	0,10	0,13
- (als Sulfid)	1,53	1,42	1,48
$\text{SO}_3$ (als freie Schwefelsäure und Sulfate)	16,12	16,50	16,31
Arsentrioxyd	69,16	68,97	69,07
Antimontrioxyd	1,86	1,50	1,68
Kupferoxyd	0,14	0,14	0,14
Eisensesquioxyd	2,11	1,96	2,03
Sand	2,56	2,74	2,65
Wasser, Spuren anderer Körper und Verlust			6,51
			100,00

<sup>1)</sup> Wir führen diese Einzelheiten an, weil bekanntlich je nach der zur Trennung von Arsen und Antimon angewendeten Methode recht verschiedene Resultate herauskommen.

Der in Schwefelnatrium unlösliche Theil der Sulfide wurde oxydirt, mit Schwefelsäure eingedampft, das Kupfer durch Natronhydrat ausgefällt. Im Filtrat von der Schwefelwasserstoffgruppe wurde das Eisen durch Reduction und Titirung mit Chamäleon bestimmt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## Verfahren zur Bestimmung von Senföl in Futterkuchen.

Von

M. Passon.

Mittheilung von der Versuchsstation Posen.

Die bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung des Senföls in Futterkuchen sind das von O. Förster<sup>1)</sup>, der das Senföl in Thiosinamin überführt und aus der Menge dieses Körpers, dessen Schwefel und Stickstoff bestimmbar sind, das Senföl berechnet; weiter die von Dirks und Schlicht<sup>2)</sup>, die das Senföl in eine alkalische Permanganatlösung mit Wasserdämpfen hineindestilliren, so den Schwefel desselben zu Schwefelsäure oxydiren und diese bestimmen. Alle diese Methoden geben gute Werthe, sind nur etwas umständlich. Ich suchte daher nach einem kürzeren Verfahren, und versuchte, das Senföl lediglich aus seinem Stickstoffgehalt zu bestimmen.

Senföl allein lässt sich direct nach Kjeldahl verbrennen und erhält man hinlänglich genaue Resultate, denn die Analyse einer als reines Allylsenföl garantirten Waare, bezogen von E. Merck aus Darmstadt, ergab 99,82 und 99,89 Proc. Allylsenföl. Das Senföl wurde in bekannter Weise in kleinen Glaskugeln abgewogen und diese im Kjeldahlkolben unter Schwefelsäure zertrümmert.

Die Eigenschaft, dass Senföl sich in Eisessig löst, brachte mich dahin, zu erforschen, ob Senföl in solcher Lösung sich gleichfalls nach Kjeldahl quantitativ verbrennen liesse und Versuche bestätigten meine Annahme, dass dieses zuträfe.

Es wurden in dem einen Falle 1,3480 g Allylsenföl, im zweiten Falle 4,2100 g Allylsenföl in je 100 cc Eisessig gelöst und von jeder Lösung 25 cc mit 20 cc Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber bis zur Farblosigkeit gekocht, nacher alkalisch gemacht, destillirt und das entstandene Ammoniak titirt, es wurden gefunden:

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstat. 1888, (35), 209.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstat. 1883, (28), 179; Z. f. anal. Ch. 1891, 661.

Fall I 99,90 Proc. Allylsenföl

Fall II 99,76 - - -

Ich wiederholte nun den Versuch in einer Form, wie er sich zur Bestimmung des Senföls in Futterkuchen eignet, indem ich Senföl abwog, in einen Kolben mit Wasser *a* (Fig. 125), aus diesem, nachdem ich ihn mit

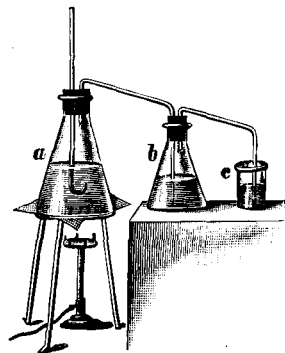


Fig. 125.

einem Sicherheitsrohr versehen hatte, das Senföl in einen zweiten Kolben *b*, der mit 50 bis 75 cc Eisessig und etwas Zink und Eisenstaub beschickt war, zur theilweisen Reduction des Senföls zu Amin, hineindestillirte und diesen Kolben *b* noch mit einer Vorlage *c*, die 20 cc Schwefelsäure enthielt, verband, um etwa entweichendes Senföl zu absorbiren, wie es die Zeichnung veranschaulicht. Kolben *a* wurde 1 Stunde langsam erwärmt, bis die Flüssigkeit in *b* mässig kochte, ich liess nochmal erkalten und erwärmte ein zweites Mal rasch, um alles Senföl hinüberzutreiben, alsdann liess ich erkalten, goss Inhalt von *b* und *c* zusammen in einen Kjeldahlkolben, spülte die Verbindungsrohre zunächst mit etwas Eisessig, dann mit Wasser aus, fügte diese Flüssigkeit hinzu, versetzte mit einem Tropfen Quecksilber und unterwarf weiter den bekannten Operationen. Ich fand wieder 99,87 und 99,52 Proc. der abgewogenen Senfölmengen, die 0,5 g nicht überschritten; ich bemerke hier gleich, dass bei grösseren Mengen die quantitative Destillation nicht zu gelingen scheint, ein Fall, der aber bei der Anwendung der Methode auf Futterkuchen nicht von Belang ist.

Alle diese Versuche waren schon früher mit einem minderwerthigen Senföl ausgeführt und wurden nur mit dem reinen Senföl wiederholt, um volle Gewissheit zu erlangen. Dieses erste Präparat, hier gekauft, ergab:

1. bei directer Verbrennung nach Kjeldahl:	2. nach Destillation in Eisessig:
95,68 Proc. Allylsenföl	95,82 Proc. Allylsenföl
95,83 - - -	95,94 - - -
96,01 - - -	95,98 - - -