

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 8.

Über die Bestimmung der Kohle in Pyrit.

Von F. P. Treadwell und A. A. Koch.

(Mitteilung aus dem Chemisch-analytischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Zürich.)

Im September v. J. wurde an Einen von uns, seitens eines russischen Schwefelsäurefabrikanten, die Anfrage gestellt, ob es nicht, außer der allgemein bekannten Verbrennungsmethode im Rohr, eine rasche aber zugleich sichere Methode gäbe, um in Pyriten den Kohlenstoff, bez. organische Substanzen, zu bestimmen.

Da in der dortigen Schwefelsäurefabrik Pyrite aus Kohlengruben, sogenannte „coal-brasses“ verwendet werden, so sei die Bestimmung der Kohle von besonderer Wichtigkeit, um die bei der Schwefelsäurefabrikation auftretenden Unregelmäßigkeiten zu erklären.

Zur Beantwortung dieser Frage war es notwendig, Versuche mit „coal-brasses“ anzustellen. Das Material, welches wir hierzu verwendeten, erhielten wir durch gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. G. Lunge von Herrn Pattinson in Newcastle on Tyne, wofür wir beiden Herren an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Das uns durch Herrn Pattinson zugesetzte Handstück stellte ein inniges Gemenge von Kohle und Pyrit dar. Die qualitative Analyse des Materials ergab die Anwesenheit von: Eisen, Schwefel, Schwefelsäure, Kohle, Wasser, Kieselsäure, Calcium, Magnesium, Natrium, Chlor, sehr wenig Kupfer und unbestimmbaren Mengen von Kohlendioxyd.

Die quantitative Analyse geschah wie folgt:

1. Der Gesamtschwefel wurde nach der Methode von G. Lunge¹⁾ bestimmt.

2. Schwefelsäure. Zur Ermittlung der Schwefelsäure wurde eine Probe der Substanz in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Salzsäure (1:3) ausgekocht, nach dem Erkalten filtriert und die Schwefelsäure in üblicher Weise aus dem Filtrat als Bariumsulfat abgeschieden und gewogen. Zieht man die so gefundene Schwefelmenge vom Gesamtschwefel ab, so erhält man den Sulfidschwefel.

3. Kieselsäure, Kupfer, Eisen, Cal-

cium und Magnesium wurden in üblicher Weise bestimmt.

4. Natriumchlorid. Zur Bestimmung des Natriumchlorids wurde eine größere Probe der Substanz mit Königswasser in einer Porzellanschale zersetzt, das Kupfer, Eisen, Calcium und Magnesium in üblicher Weise entfernt und das Chlornatrium, nach Verjagung der Ammonsalze, gewogen.

5. Feuchtigkeit. Diese Bestimmung geschah durch Erhitzen einer Probe des fein pulverisierten Pyrites auf 110° C. im Kohlendioxydstrom und Auffangen des Wassers in einer Chlorcalciumröhre. Als alles Wasser ausgetrieben war, ließ man die Probe im Kohlendioxydstrom erkalten, verdrängte hierauf das Kohlendioxyd aus dem Apparat durch trockene Luft und wog erst dann das Chlorcalciumrohr.

6. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Kjeldahl²⁾ bestimmt.

7. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Elementaranalyse bestimmt und die Verbrennungsröhre wie folgt beschickt: Zuerst kam die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz, hierauf folgte eine 30 cm lange grobkörnige Schicht Kupferoxyd und zuletzt eine 25 cm lange Schicht scharf getrockneten Bleiperoxyds. Bleiperoxyd eignet sich viel besser, große Quantitäten Schwefeldioxyd zurück zu halten, als Bleichromat. Mischt man die Substanz nach dem Vorschlag Pattinsons mit Magnesia, so wird lange nicht so viel Schwefeldioxyd entwickelt, sodaß die Anwendung von Bleichromat sicher die letzten Spuren Schwefeldioxyd zurückhält. Trotzdem ziehen wir vor, ohne Magnesiazusatz und Vorschalten von Bleiperoxyd zu arbeiten, weil wir so mit einem Reagens weniger auskommen.

8. Das Ferrooxyd wurde durch Abziehen des Pyriteisens (aus dem Sulfidschwefel berechnet) vom Gesamteisen ermittelt. Ferrieisen war nicht in meßbarer Menge zugegen; die im Kohlendioxydstrom mit Salzsäure (1:3) ausgekochte Pyritprobe ergab eine Lösung, die mit Rhodankalium nur eine äußerst schwache Rotfärbung, mit Ferricyankalium dagegen eine intensive Färbung von Turnbulls Blau gab.

¹⁾ Taschenbuch, III. Aufl., S. 140.

²⁾ Ch. Zentr.-Bl. (3 F) 16, S. 17 u. 113.

Das Resultat der Analyse war wie folgt:

	I	II	Mittel	
S	34,37	34,57	34,47	
SO ₃	0,25	0,22	0,24	
Fe	30,14	30,08	30,11	
FeO	1,72	1,72	1,72	
CaO	1,15	1,25	1,20	
MgO	0,35	0,34	0,34	
Cu	0,01	0,01	0,01	
SiO ₂	1,35	1,31	1,33	
C	26,29	26,23	26,26	$= 29,49 \text{ Proz.}$
H	1,65	1,71	1,68	Kohle mit
N	0,49	0,49	0,49	89,01 Proz.
O	1,15*	0,99*	1,07*	Kohlenstoff.
NaCl	0,56	0,56	0,56	
H ₂ O	0,52	0,52	0,52	
	100,00	100,00	100,00	

Da nun die Zusammensetzung des Materials einwandsfrei ermittelt war, schritten wir zur Bestimmung des Kohlenstoffs nach anderen Methoden. Zunächst versuchten wir, den Kohlenstoff durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure zu bestimmen, und verwendeten dabei den Apparat von Corleis^{3).}

Die Ausführung der Verbrennung geschah genau nach der Vorschrift von Corleis (vgl. auch Treadwell, Analyt. Chemie, II. Aufl., Bd. II, S. 276), nur leiteten wir das Gas nach dem Verlassen des Zersetzungskolbens zuerst durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch eine ebenso lange Röhre mit festem Chromtrioxyd, hierauf durch zwei kleine, mit je 3 ccm einer konzentrierten Lösung von Chromtrioxyd in konzentrierter Schwefelsäure beschickte U-Röhren. Von hier ging das Gas durch ein Rohr, das mit konzentrierten Schwefelsäure benetzten Glasperlen beschickt war, hierauf durch zwei Chlorcalciumröhren und schließlich durch zwei gewogene Natronkalkröhren. Nach dieser Methode erhielten wir in zwei Versuchen:

Pyrit	CO ₂	C
I. 0,0585 g	gaben 0,0564 g, entsprech. 26,29 Proz.	
II. 0,1071 -	0,1030 -	26,24 -
	Mittel = 26,26	

also dieselbe Zahl, die nach der Verbrennungsmethode im Rohr erhalten wurde.

Berechnung der Kohle aus dem Glühverlust.

Wir fanden in zwei Versuchen den Glühverlust zu:

I	II	Mittel
51,22	51,21	51,21 Proz.

Diese Zahl ist aber um soviel zu klein, wie der zur Oxydation des Eisens und Eisen-

oxyduls zu Eisenoxyd aufgenommene Sauerstoff beträgt.

Diese Sauerstoffmenge ist:

$$\begin{array}{rcl} \text{für } 30,11 \text{ Proz. Fe} & = & 12,90 \text{ Proz. O} \\ - 1,72 & - & \text{FeO} = 0,19 - \\ & & 13,09 \text{ Proz.} \end{array}$$

Der wirkliche Glühverlust ist demnach: $51,21 + 13,09 = 64,30 \text{ Proz.}$

Diese Zahl muß also gleich sein der Summe von:

$$\begin{array}{rcl} 1. \text{ S} & = & 34,47 \text{ Proz.} \\ 2. \text{ SO}_3 & = & 0,24 - \\ 3. \text{ H}_2\text{O} & = & 0,52 - \\ 4. \text{ Kohle} & = & 29,49 - \\ & & 64,72 \text{ Proz.} \end{array}$$

was fast zutrifft. Die kleine Differenz von 0,42 Proz. erklärt sich leicht, indem ein Teil des Schwefels als Calciumsulfat im Glührückstand zurückbleibt; wir konnten in beiden Fällen in dem Glührückstand Schwefelsäure qualitativ deutlich nachweisen. Da man in der Praxis meist nur Gesamtschwefel, Gesamteisen und Feuchtigkeit bestimmt, so würde man die wasser- und aschenfreie Kohle unter Zugrundelegung dieser Daten berechnen müssen.

In unserem Fall würden wir gefunden haben:

	Proz.
Scheinbarer Glühverlust	51,21
Sauerstoff zur Oxydation von 31,44 Proz. Fe	13,47
Glühverlust	64,68

Dieser Glühverlust besteht aus Gesamtschwefel + Feuchtigkeit + wasser- und aschenfreier Kohle. Ziehen wir daher die Summe des Schwefels + Feuchtigkeit vom Glühverlust ab, so erhalten wir die Kohle:

$$\begin{array}{rcl} \text{Schwefel} & = & 34,56 \text{ Proz.} \\ \text{Feuchtigkeit} & = & 0,52 - \\ & & 35,08 \text{ Proz.} \end{array} \quad 35,08 \text{ Proz.} \quad 29,60$$

bleibt wasser- und aschenfreie Kohle = 29,60 also eine recht befriedigende Übereinstimmung.

Nimmt man den Kohlenstoffgehalt der Kohle zu 89 Proz. an, so erhält man den Kohlenstoff durch Multiplikation der wasser- und aschenfreien Kohle mit 0,89, also:

$$29,60 \cdot 0,89 = 26,34, \text{ statt } 26,26 \text{ Proz.}$$

Da aber der Kohlenstoffgehalt der wasser- und aschenfreien Kohle mit dem Vorkommen variiert, so müßte man, entsprechend der vorhandenen Kohlensorte (Braun- und Steinkohle) und dem Vorkommen derselben, einen passenden Faktor finden, mit dem man die gefundene wasser- und aschenfreie Kohle zu multiplizieren hätte, um den Kohlenstoffgehalt zu erhalten. Für böhmische Braunkohlen würde der Faktor 0,74, für west-

^{*)} Aus der Differenz von 100 bestimmt.

³⁾ Stahl und Eisen 1894, S. 581.

fälische Steinkohle 0,88 und für englische Steinkohle 0,89 zu setzen sein.

Bei Gegenwart von größeren Mengen von Carbonaten müßte selbstverständlich auch die Kohlensäure bestimmt und bei der Berechnung der Kohle berücksichtigt werden. Dabei ist zu erwähnen, daß mit steigendem Calciumgehalt auch die Menge des zurückgehaltenen Schwefels steigt, was unter Umständen das Resultat recht zweifelhaft, wenn nicht ganz unbrauchbar machen könnte. Bei der Mehrzahl der Pyrite aber ist der Kalkgehalt klein, sodaß man diese Methode recht wohl zu rohen Bestimmungen verwenden kann.

Da man aber den Kohlenstoff leicht und sicher nach der bequemen Methode von Corleis bestimmen kann, so wird man in allen Fällen gut tun sich derselben bei Pyriten zu bedienen. Um den Gehalt der wasser- und aschenfreien Kohle zu ermitteln, müßte man den so gefundenen Wert für Kohlenstoff⁴⁾ durch 0,74, beziehungsweise 0,88, oder 0,89 dividieren, je nachdem es sich um die Bestimmung von Braun- oder Steinkohle handelt.

Borsaures Manganoxydul.

Von H. Endemann und John W. Paisley.

Borsaures Manganoxydul ist ein Handelsartikel, welcher in ziemlich ausgedehntem Maße als Siccativ für Öle Verwendung findet, und zwar in den Vereinigten Staaten wohl mehr als sonstwo, infolge der ausgedehnten Verwendung des Holzes für die Verschalung der Häuser, was ein häufiges Anstreichen mit Ölfarben erheischt.

Man sollte unter diesen Umständen erwarten, daß die als borsaures Manganoxydul verkauften Waren eine gewisse Gleichförmigkeit in der Zusammensetzung aufweisen würden. Wie wenig dieses wirklich der Fall ist, wollen wir später erläutern.

Die Reaktion, auf der die Herstellung des Produktes beruht, wird gewöhnlich wie folgt ausgedrückt:



Es ist jedoch bekannt, daß dieses Salz außerordentlich unbeständig ist (Dammers Handbuch 3, 285), da es sich durch Waschen mit Wasser in seine Bestandteile zersetzt. Wie wir fanden, erfolgt diese Dissoziation auch in weingeistiger Lösung. Die Herstellung dieses Salzes bietet daher große Schwierigkeiten.

⁴⁾ Bei Anwesenheit von Carbonaten muß von dem bei der Verbrennung gefundenen Kohlendioxyd das des Carbonates in Abzug gebracht werden.

Es ist allerdings nur das Mangan, welches wir ausnützen, wenn das Material zur Verwendung kommt. Das Mangan soll aber in diesem Falle in dem Zustande des Oxyduls vorhanden sein. Wenn wir versuchen, einen derartigen Niederschlag auszuwaschen, so zeigt es sich, daß das Produkt nicht nur während des Auswaschens, sondern ganz sicher beim späteren Trocknen braun wird, herbeigeführt durch die Oxydation des Oxyduls, wenn die Borsäure verschwindet. Derartige Produkte sind in Amerika unverkäuflich.

Die Fabrikanten haben sich daher meist damit beholfen, daß sie die betreffenden Substanzen einfach mischen, und zwar, ohne auszuwaschen; höchstens lassen sie etwas abtropfen. Auch wird meistenteils in diesen Fällen ein großer Überschuß von Borax verwendet (vgl. unter 1 und 2).

Es wurde ein gewaschenes Präparat untersucht, dem die weiße Farbe durch Zusatz von schwefligsaurem Natron wieder verliehen war (3). Ein weiteres Präparat enthielt Harz (4). Wieviel diese Präparate von der Zusammensetzung $\text{MnO} : 2\text{B}_2\text{O}_3 = 71 : 139,7$ abweichen, ist aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

	Borsäure B_2O_3	Manganoxydul MnO
1	39,36	12,00
2	40,88	16,19
3	37,38	31,06
4	11,09	6,43

Obgleich No. 3 das manganreichste Material ist, so wird es im allgemeinen den anderen nicht vorgezogen, da die Gegenwart der Schwefelverbindungen wahrscheinlich zur Bildung von Schwefelwasserstoff führt.

Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, daß wir wohl kaum einen zweiten Fall finden können, wo unter derselben Benennung Substanzen von so verschiedener Zusammensetzung verkauft werden.

Unsere Versuche, ein gleichmäßiges Präparat herzustellen, zeigten zunächst, daß das Chlormangan dem schwefelsauren Manganoxydul vorzuziehen ist, da die schwefelsauren Salze, welche bei der Umsetzung erzielt werden, zu gute Lösungsmittel für das gebildete borsaure Manganoxydul sind. Die klar ablaufende Mutterlauge enthält immer neben der Borsäure bedeutende Mengen von Mangan und färbt rotes Lackmuspapier blau, selbst bei längstem Waschen. Während bei Benutzung von schwefelsaurem Mangan nur etwa 54 Proz. Ausbeute erhalten wurden, steigerte dieselbe sich bei Benutzung von Chlormangan auf 68 Proz. Die Zusammensetzung der Niederschläge nach dem Waschen ist in beiden Fällen dieselbe. Die Produkte enthalten immer mehr Mangan, als der vor-