

organischen Chemie, 2. verbesserte Auflage, derselbe, Elemente und Verbindungen²²⁴⁾; W. Hittorf, über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse (2. Auflage, T. II)²²⁵⁾; M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2. umgearb. Auflage, u. a. m.

Wien, im Juni 1905.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg in Sachsen.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. den 11./7. 1905.)

Schon vor längerer Zeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß der in üblicher Weise aus einem Gemische von Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff seinen eigentümlichen, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch nicht einem Gehalte an Chlor, wie man früher annahm, sondern an Ozon verdanke. Da auch der aus käuflichem Kaliumchlorat ohne Braunsteinzusatz dargestellte Sauerstoff sich stets als ozonhaltig erwies, wenn auch in weit geringerem Maße, nahm ich anfangs an, daß die die Ozonbildung begünstigende Wirkung des Braunsteins lediglich auf die Herabsetzung der Zersetzungstemperatur des Chlorats zurückzuführen sei. Die Sauerstoffatome treten zum Teil zu inaktiven Sauerstoffmolekülen, zum Teil aber auch zu Ozonmolekülen zusammen; diese letzteren zerfallen in Berührung mit den heißen Gefäßwänden wieder teilweise. Der Ozongehalt des Sauerstoffs wird daher um so größer sein, je niedriger die Temperatur des Entwicklungsgefäßes ist.

Weitere Versuche ergaben jedoch, daß absolut reines Kaliumchlorat einen völlig geruchlosen Sauerstoff lieferte, der Jodkaliumstärkelösung nicht mehr bläute. Fügte man demselben jedoch nur die geringste Spur Chlorid oder auch einer anderen, indifferenten Substanz zu, z. B. Kieselsäure, so trat sofort wieder der schwache Ozongeruch auf. Sehr kleine Mengen von Braunstein, die noch keine wesentliche Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des Chlorats bedingten, riefen schon eine beträchtliche Ozonbildung hervor, die mit Zunahme des Braunsteinzusatzes wuchs. Bei weiterer Verfolgung dieser Beobachtungen ergab sich dann die merkwürdige Tatsache, daß die Gegenwart von Sauerstoff im Status nascentis gar nicht so erforderlich ist, daß auch molekularer Sauerstoff beim Überleiten über erhitzten Braunstein kräftig ozonisiert wird, während doch bekanntlich die gleiche Substanz in der Kälte die Zerstörung des Ozonmoleküls bewirkt, daß ferner diese Reaktion nicht auf das Mangansuperoxyd beschränkt ist,

sondern auch zahlreichen anderen Metalloxyden und Peroxyden zukommt.

Heute, wo unsere Anschauungen über Oxydationsvorgänge hauptsächlich durch die grundlegenden Arbeiten Englers und seiner Schüler eine wesentliche Klärung erfahren haben, wissen wir, daß diese Ozonbildung auf Autoxydation beruht, wobei die Metalloxyde als Autoxydalkatalysatoren wirken. Als besonders wirksamer Katalysator erwies sich das schwarze Kobaltoxyd.

Clemens Winkler, der damals nach einem Ersatz für die zeitraubende und nicht absolut einwandfreie Eschka'sche Methode der Bestimmung des Schwefels in der Kohle suchte, schlug mir vor, zu probieren, ob sich diese Wirkung des Kobaltoxyds nicht verwenden lasse zur Verbrennung der organischen Substanz bei der Schwefelbestimmung. Und in der Tat waren schon die ersten Versuche sehr ermutigend. Mengt man feingepulverte Kohle mit Kobaltoxyd recht innig und erhitzt das Gemisch in einer Sauerstoffatmosphäre an einer Stelle ganz schwach, so tritt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, bevor teerige oder ölige Destillationsprodukte auftreten, Entzündung ein, und die Kohle verbrennt dann glatt ohne jede weitere Wärmezufuhr von außen. Setzt man dem Gemische gleichzeitig Natriumcarbonat zu, so wird die Verbrennung dadurch nicht im geringsten beeinträchtigt; nach Beendigung derselben findet sich der gesamte Schwefel der Kohle im Rückstande als Natriumsulfat und kann darin in der üblichen Weise bestimmt und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht werden.

Das Kobaltoxyd des Handels ist für diesen Zweck nicht geeignet, da es stets Schwefel enthält. Es standen mir für meine Versuche eine große Anzahl Proben der verschiedensten Marken Kobaltoxyd zur Verfügung; aber keine einzige war schwefelfrei. Man stellt sich daher das Oxyd am besten selbst dar durch Erhitzen des trockenen Nitrats. Kobaltblech wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf dem Sandbade zur Trockne gebracht. Die Krusten werden zerrieben und in einem geräumigen Porzellantiegel unter häufigem Umrühren erhitzt, solange noch Dämpfe von Stickstoffdioxid entweichen. Das Kobaltoxyd erweist sich um so wirksamer, bei je niedrigerer Temperatur es dargestellt wird. Ein Erhitzen bis zur Rotglut ist daher zu vermeiden, während ein geringer Gehalt an nicht zerstörtem Nitrat unschädlich ist. Aus diesem Grunde ist auch das auf diese Weise hergestellte Oxyd dem käuflichen überlegen, welches durch Erhitzen von Kobaltcarbonat bis zur dunklen Rotglut dargestellt wird.

Nach einer großen Anzahl von Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als die zweckmäßigste. Etwa 1 g der feingepulverten Kohle wird mit 2 g eines Gemenges von 2 T. Kobaltoxyd und 1 T. entwässerten Natriumcarbonat innig gemischt, am besten in einer gläsernen oder innen glasierten Porzellanreibschale. Das Gemisch wird in ein geräumiges Porzellan- oder Platinschiffchen übergeführt und dies in ein ca. 30 cm langes Stück Verbrennungsröhr eingeschoben, welches an einem Ende mit durchbohrtem Stopfen mit Glasrohr zum Ein-

²²⁴⁾ Faraday-Lecture, Royal Institution, London.

²²⁵⁾ Herausgegeben von W. Ostwald.

¹⁾ Berl. Berichte **26**, 1790 (1893); Z. anorg. Chem. **10**, 222 (1895).

leiten des Sauerstoffs verschlossen wird; das andere Ende der Röhre kann offen bleiben. Sollen die Verbrennungsgase auf einen eventuellen Schwefelgehalt geprüft werden, so schließt man an dieses Ende zwei Volhard-Fresenius'sche Absorptionsgefäße mit eingeschlifften Glasstöpseln an, von denen das erste mit einer salzsauren Bromlösung, das zweite mit einer hypobromithaltigen, verd. Lösung von Natriumcarbonat beschickt wird. Der Inhalt beider Gefäße wird nach beendigter Verbrennung gemischt und die schwach saure Lösung nach Verjagung des Broms mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Das Verbrennungsrohr kann an einem Ende frei in eine Klemme eingespannt werden. Sehr bequem als Unterlage ist das von C l e m e n s W i n k l e r ²⁾ bei der Verbrennung des Methans mit Kupferoxyd benutzte Eisengestell mit Tonkacheln.

Während man einen mäßigen Sauerstoffstrom durch die Röhre leitet, erhitzt man das demselben abgewendete Ende des Schiffchens mit ganz kleiner Flamme, bis der Inhalt an dieser Stelle zu glimmen beginnt. Dann entfernt man die Flamme und reguliert die Verbrennung lediglich durch Vermehrung oder Verminderung der Sauerstoffzufuhr. Die Kohle soll ganz ruhig abglimmen, ohne Funken sprühen oder Flammenbildung. Glüht der Inhalt des Schiffchens am Boden nur mehr ganz schwach, so kann man die Verbrennung der letzten Kohlentellen durch zwei untergestellte Schlitzbrenner mit ganz klein geschraubter Flamme beschleunigen. Der Sauerstoffstrom kann dann auch natürlich verlangsamt werden. Die ganze Operation ist in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde beendigt. Ein Aufhören des Glühens zeigt das Ende der Verbrennung an. Nach dem Erkalten laugt man den Inhalt des Schiffchens mit wenig warmem Wasser aus und filtriert. Es empfiehlt sich, ein dichtes Filter zu verwenden und dem Washwasser einige Tropfen einer Lösung von Natriumcarbonat zuzusetzen, da sonst das fein verteilte Oxyd leicht durchs Filter geht. Das alkalische Filtrat kann man zur Sicherheit, um etwa vorhandenes Sulfid zu oxydieren, mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxydlösung erwärmen. Alsdann säuert man mit Salzsäure schwach an und fällt die Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln. Es empfiehlt sich, eine Probe des abfiltrierten Kobaltoxyds in Salzsäure zu lösen und sich zu überzeugen, daß alle Kohle verbrannt ist, und die verd. Lösung sich auf Zusatz von Baryumchlorid nicht trübt. Während eine unvollständige Verbrennung in keinem Falle beobachtet werden konnte, hält bei der Verbrennung sehr schwefelreicher Kohlsorten das Kobaltoxyd leicht etwas Schwefelsäure zurück, vermutlich in Form basischen Sulfats. In solchen Fällen trocknet man den Niederschlag, löst nach Einäscherung des Filters denselben in wenig Salzsäure, filtriert und versetzt die verd. Lösung mit einigen Tropfen Baryumchlorid. Einen eventuell nach längerem Stehen sich zeigenden Niederschlag von Baryumsulfat fügt man nach Filtration der Hauptmenge zu.

Leider ist es nicht möglich, die Richtigkeit der auf diese Weise erhaltenen Resultate durch Analyse von Proben mit genau bekanntem Gehalt an dem zu bestimmenden Bestandteil zu kontrollieren, wie dies sonst bei der Ausarbeitung neuer analytischer Verfahren üblich ist. Zwar bietet die Möglichkeit, die Verbrennungsprodukte auf einen Schwefelgehalt zu prüfen, bei völligem Ausschluß einer Aufnahme von Schwefel aus den Flammgasen eine gewisse Sicherheit; immerhin erschien es wünschenswert, die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Werte mit den nach anderen gebräuchlichen Methoden gefundenen Resultaten zu vergleichen.

Weitaus am häufigsten wird der Schwefelgehalt der Kohle nach dem von E s c h k a angegebenen Verfahren bestimmt, wobei die Kohle mit Magnesiumoxyd und Natriumcarbonat gemengt in einem offenen Platintiegel verbrannt wird. Dasselbe zeichnet sich durch große Einfachheit aus, besitzt jedoch verschiedene Mängel. Der geringste ist die etwas lange Dauer der Verbrennung. Ferner nimmt der alkalische Tiegelinhalt leicht Schwefel aus den Flammgasen auf, auch wenn man die übliche Vorsichtsmaßregel anwendet, den Tiegel in den kreisförmigen Ausschnitt einer Platte aus Asbestpappe einzuhängen. C. B e n d e r ³⁾ beschrieb unlängst eine Modifikation der E s c h k a'schen Methode, wodurch dieser Fehler beseitigt wird. Er führt die Verbrennung in einem horizontal liegenden, einseitig geschlossenen weiten Rohre aus schwer schmelzbarem Glase aus. Diese Arbeitsweise macht es notwendig, das Rohr mit der Beschickung vorher in einem Luftbade scharf zu trocknen; trotzdem springt dasselbe nach beendigter Verbrennung in der Regel. Auch erfordert sie wesentlich mehr Zeit. Der Hauptmangel der E s c h k a'schen Methode liegt aber meines Erachtens in der Unmöglichkeit, sich davon zu überzeugen, daß nicht Schwefel in Form gasförmiger Verbindungen entweicht, was besonders bei der Analyse gasreicher Kohlen im Anfange des Erhitzens eintreten kann. Dieser Mangel haftet auch der B e n d e r'schen Arbeitsweise an.

Frei von diesen Fehlern und daher wesentlich zuverlässiger erscheint die Bestimmung des Schwefels im Anschluß an die Heizwertbestimmung durch Verbrennen der Kohle in der Bombe mit Sauerstoff unter Druck nach dem Vorgange von B e r t h e l o t. Da mir eine Bombe nicht zur Verfügung stand, wandte ich mich an Herrn Dr. H. L a n g b e i n in Nieder-Lößnitz, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiete der Brennstoffanalyse, mit der Bitte um Überlassung einiger Kohlenproben, deren Schwefelgehalt in der angegebenen Weise ermittelt war. Herr Dr. L a n g b e i n entsprach nicht nur mit großer Bereitwilligkeit meinem Wunsche, sondern hatte auch noch die Liebenswürdigkeit, in einigen vorher von mir analysierten Kohlen den Schwefelgehalt durch Verbrennen in der Bombe zu bestimmen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. L a n g b e i n meinen verbindlichsten Dank für seine mir so wertvolle Beihilfe auszusprechen. Wie mir der-

²⁾ C l e m e n s W i n k l e r, Lehrbuch der Technischen Gasanalyse, 3. Aufl., S. 193.

³⁾ Diese Z. 18, 293 (1905).

selbe mitteilte, wurde die Verbrennung in einer vollständig mit Platin ausgekleideten Bombe unter einem Sauerstoffdrucke von 25 Atm. in der von ihm früher⁴⁾ beschriebenen Weise ausgeführt. Jedoch erfolgte die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem Wege. Bemerken möchte ich noch, daß die Bestimmung auf beiden Seiten ohne Kenntnis des von dem Anderen gefundenen Wertes erfolgte; erst nachträglich wurden die Analysenergebnisse ausgetauscht.

Die von W. Hempel⁵⁾ beschriebene Methode der Bestimmung des Schwefels in der Kohle kommt im Prinzip auf die Verbrennung in der Bombe heraus und unterscheidet sich von dieser eigentlich nur durch die einfachere Apparatur.

Die Sauersehe⁶⁾ Methode kann zum Vergleiche nicht herangezogen werden, da sie nur den sogenannten verbrennlichen Schwefel und nicht den Gesamtschwefelgehalt der Kohle liefert. A. Gritter⁷⁾ hat schon darauf hingewiesen, daß es unmöglich sei, nach Sauer den gleichen Schwefelgehalt zu finden wie nach Eschka, wie dies von Rothe⁸⁾ behauptet wurde. Wenn nun neuerdings auch C. Bender (l. c.) erklärt, daß er nach dem von ihm etwas modifizierten Eschka'schen Verfahren Werte erhalten habe, welche mit den bei Anwendung der Sauersehe'schen Methode erhaltenen gut übereinstimmten, so ist dies nur dadurch erklärlich, daß entweder die eine oder die andere der beiden Methoden mit einem konstanten Fehler behaftet ist, oder daß die betreffenden Analytiker zufällig Kohlen unter den Händen hatten, die beim Verbrennen eine Asche lieferten, deren Schwefelgehalt, auf unverbrannte Kohle bezogen, nur minimal war.

Obwohl die Kobaltoxydmethode schon seit Jahren im hiesigen Laboratorium mit bestem Er-

folge angewendet wird, habe ich neuerdings nochmals eine Serie von Schwefelbestimmungen in Kohlen mit sehr wechselndem Schwefelgehalte einmal nach dieser Methode, das andere Mal nach Eschka ausgeführt und die Ergebnisse in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Die dritte Kolonne enthält die von Herrn Dr. Langbein durch Verbrennung in der Bombe erhaltenen Werte. Die Kohlensorten sind nach steigendem Schwefelgehalte geordnet.

Im allgemeinen stimmen die nach der Kobaltoxydmethode erhaltenen Werte gut mit denen nach Eschka überein. Nur bei 4 und 7 zeigt sich eine größere Differenz. In beiden Fällen spricht aber das durch Verbrennen der Kohle in der Bombe erhaltene Resultat zugunsten der ersteren. Das Gleiche ist der Fall bei 8, wenn auch hier die Differenz 0,1% kaum überschreitet. Als Vorzüge der Verbrennung mit Kobaltoxyd betrachte ich die wesentlich kürzere Zeitdauer gegenüber der mit dem Eschka'schen Gemische, ferner die Unmöglichkeit einer Aufnahme von Schwefel aus den Flammgasen, besonders aber die Möglichkeit, in zweifelhaften Fällen die Verbrennungsgase auf einen eventuellen Schwefelgehalt zu prüfen. Erwähnen möchte ich, daß diese Prüfung bei allen oben angeführten Analysen mit negativem Erfolge ausgeführt wurde. Man hat beim Arbeiten das Gefühl, sich auf einem sicheren Boden zu bewegen. Die Kosten stehen der Einführung der Methode in die Praxis nicht hindernd im Wege. Der Sauerstoffverbrauch ist gering; er beträgt etwa 3—4 l. Das für eine Analyse erforderliche Kobaltoxyd kostet 4 Pf; so groß ist aber nahezu die Ersparnis an Gas gegenüber der Methode von Eschka.

Ich bezweifle nicht, daß das Kobaltoxyd auch in anderen Fällen mit Vorteil zur Verbrennung sehr schwer verbrennlicher organischer Substanzen verwendet werden kann, und ich möchte nicht ermangeln, das Augenmerk der organischen Chemiker auf dasselbe als vorzüglichen Sauerstoffüberträger zu lenken. Ich habe nur einen diesbezüglichen Versuch gemacht zur Bestimmung des Schwefels in Keratin. Zwar erhielt ich Werte, die mit den Angaben der Literatur gut übereinstimmten; doch verlief die Verbrennung nicht so glatt wie bei der Kohle. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen dürfte sich aber auch hier ein befriedigender Erfolg erzielen lassen.

Über die Schwefelbestimmung im Pyrit.

Mitteilung aus dem chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

Von M. DENNSTEDT und F. HASSLER.

(Eingeg. 16./8. 1905.)

Obwohl Silberbergers¹⁾ Einwände gegen Lunge's Methode der Schwefelbestimmung im Pyrit durch die Arbeiten der Unterkommission IX der Internationalen Analysenkommission²⁾ schon

Nr.	Kohlensorte	Prozente S bei der Verbrennung		
		Nach Eschka	Mit Kobaltoxyd	In der Bombe
1.	Javanische Braunkohle	0,28	0,30	—
2.	Böhmische Braunkohle	0,59	0,59	—
3.	Anthracit von Brandau	0,60	0,59	—
4.	Schlesische Steinkohle Ia	1,17	1,51	—
	„ „ Ib	1,14	1,45	—
	„ „ Mittel	1,15	1,48	1,35
5.	Schlesische Steinkohle II	1,62	1,62	—
6.	Waschk. v. Zauckerode a	2,20	—	—
	„ „ b	2,12	—	—
	„ „ Mittel	2,16	2,17	2,28
7.	Kalkk. v. Zauckerode a	3,04	—	—
	„ „ b	2,95	—	—
	„ „ Mittel	2,99	2,86	2,87
8.	Flötz Marie a	4,88	4,93	—
	„ „ b	4,88	5,04	—
	„ „ Mittel	4,88	4,98	5,00
9.	Bayrische Kohle a	6,00	5,98	—
	„ „ b	6,17	6,07	—
	„ „ Mittel	6,08	6,03	6,09

⁴⁾ Diese Z. **13**, 1227 u. 1259 (1900).

⁵⁾ Walter Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1900.

⁶⁾ Z. anal. Chem. 1873, 12, 32.

⁷⁾ Diese Z. **15**, 170 (1892).

⁸⁾ M.-Vers., Berlin 1891, 107.

¹⁾ Berl. Berichte **36**, 2755, 3387 und 4259.

²⁾ Diese Z. **18**, 449 (1905).