

in der Aufarbeitung der recht armen nitrosen Gase zu Salpetersäure oder anderen marktfähigen Produkten. Trotzdem glaube ich, daß auch in der Erzeugung des Stickoxyds selbst Verbesserungen noch erwünscht sind. Denn die wertvollste Form der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen ist die freie Salpetersäure. Die ist aber einer der für den Transport unbequemsten Stoffe; kann man sie daher mit etwas teurerer Kraft am Verbrauchsseite produzieren, so ist sie wertvoller, als mit billiger Kraft in schwer zugänglicher Gebirgsgegend erzeugt. Und deswegen sollte man noch eine Verringerung des Kraftbedarfs anstreben, zu dem man natürlich nur durch Vorwärmung der Gase auf Kosten der Abwärme der umgesetzten Gase gelangen kann. Daß man dabei mit der fundamentalen Forderung der plötzlichen Abkühlung kollidieren wird, ist selbstverständlich, aber ich halte es nicht für unmöglich, beiden Forderungen gerecht zu werden.

M. H.! Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß das anscheinend recht komplizierte Problem der Luftverbrennung auf Grund der in den letzten Jahren publizierten physikalisch-chemischen Arbeiten sich in sehr übersichtlicher Weise behandeln läßt. Ich glaube daher, daß in Zukunft die technische Ausgestaltung des Problems nicht mehr, wie das Herr Neuburg er in seinem oft zitierten Aufsatz für die bisherige Entwicklung mit Recht betont, „unter der ungenügenden wissenschaftlichen Klärung der Frage wird zu leiden haben“. Freilich gilt das vorläufig nur für die Erzeugung des Stickoxydes selbst; nach welchen Grundsätzen sich die glatte Überführung des nitrosen Gasgemisches in Salpetersäure vollziehen wird, das ist eine heute wohl noch ungelöste Frage, an der Wissenschaft und Technik hoffentlich in gleicher Weise erfolgreich arbeiten werden, damit wir der bevorstehenden Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager mit Ruhe entgegensehen können.

Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen.

Von G. LUNGE und R. STIERLIN.

(Eingeg. d. 5./11. 1905.)

Für die Bestimmung des Schwefels in Abbränden von Pyrit, Blende usw. besitzt man neben den umständlichen und langwierigen Methoden der Aufschließung mit Königswasser oder durch Schmelzen mit einem oxydierenden Mittel und darauf folgen-

de Gewichtsanalyse (vgl. Lunge's Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl. I, 294ff.) auch kürzere Methoden, die für den praktischen Betrieb geeignet und bestimmt sind. Am meisten von diesen wird wohl die von Watson (Journ. Soc. Ind. 1888, 305) zuerst angegebene und von einem von uns brauchbarer gestaltete Methode (Lunge, diese Z. 1892, 447) verwendet, die als die Watson-Lunge'sche bekannt ist, und wofür in Lunge's „Taschenbuch für Soda-fabrikation“ 3. Aufl., S. 143 und dessen „Chem. techn. Untersuchungsmethoden“ 5. Aufl. I, 295 eine genaue Vorschrift gegeben ist. Sie besteht im Prinzip darin, daß man das Material mit einer gewogenen Menge von Natriumbikarbonat von bekanntem Titer mäßig, jedenfalls nicht bis zum Schmelzen, glüht, so daß die Masse porös bleibt, und der Schwefel durch den Luftsauerstoff verbrennt. Gleichviel ob sich dabei direkt Natriumsulfat bildet, oder das zuerst gebildete Metallsulfat mit dem Natriumcarbonat in Reaktion tritt, wird jedenfalls der Titer des letzteren im Verhältnis des verbrannten Schwefels verringert, und der letztere kann daher durch Rücktitrieren bestimmt werden, indem je 1 At. S immer 1 Mol. Na_2CO_3 oder 2HCl entspricht, also je ein ccm $\frac{1}{1-n}$. Säure = $\frac{1}{2}$ (0,03206) g S. Wenn also A die Zahl der für ein bestimmtes Gewicht, sage 2 g Natriumbikarbonat und B die beim Rücktitrieren verbrauchten ccm solcher Säure bedeutet, so zeigt der Ausdruck

$$\frac{A-B}{2} \times 0,03206 \text{ das Gewicht des Schwefels;} \\ \text{bei Anwendung von } 3,206 \text{ g Ausgangsmaterial gibt } \frac{A-B}{2} \text{ direkt den Prozentgehalt an letzterem an. Bei Anwendung von } \frac{1}{5}-n. \text{ Säure wird der Ausdruck } \frac{A-B}{10} \text{ usw.}$$

Während bei normalen, auch bei kupferhaltigen, aber zinkfreien Pyritabbränden diese Methode durchaus brauchbar ist, indem ihre Ergebnisse sich bei einiger Übung kaum um mehr als $\pm 0,1\%$ S im Abbrand von denen der Königswassermethode entfernen, ist es schon lange bemerkt und im „Taschenbuch“ S. 146, sowie in den „Untersuchungsmethoden“ S. 296 ausdrücklich erwähnt worden, daß bei zinkhaltigen Pyritabbränden, also vor allem denen vom westfälischen Kies, der Schwefelgehalt viel zu klein herauskommt. Noch viel weniger natürlich ist die Watson-Lunge'sche Methode für Abbrände von Blende brauchbar, und daher ist für diese Fälle in den obigen Werken die Königswassermethode

vorgeschrieben, die hier eher noch umständlicher als für frisches Erz ist.

Um das Prinzip der Watson-Lungeschen Methode auch für zinkhaltige Materialien zu verwerten, waren schon vor Jahren von dem einen von uns (L.) im hiesigen Laboratorium mit dem Beistande verschiedener Praktikanten Versuche angestellt worden, die, wie es sich jetzt gezeigt hat, auf dem richtigen Wege waren, aber aus äußeren Gründen nicht zu Ende geführt werden konnten. Die vorliegende Aufgabe ist von uns nun durch Erforschung aller in Betracht kommenden Umstände durchgeführt und gelöst worden.

I. Versuche mit zinkhaltigen Abbränden unter alleiniger Anwendung von Bicarbonat.

Diese Versuche wurden mit einer „totgerösteten Blende“ unbekannter Provenienz angestellt, die bei der Analyse 3,33% S, 29,32% Fe, 49,64% Zn und 2,94% unlösliches zeigte. Die maßgebende Bestimmung des Schwefels erfolgte gewichtsanalytisch durch Aufschließung mit Königswasser, Ausfällung des Eisens mit großem Ammoniaküberschusse (noch mehr als nötig, um alles Zink wieder zu lösen) und Fällung mit Chlorbaryum.

Dieses Material wurde nun zunächst nach der Methode Watson-Lunge, ganz wie sie im „Taschenbuch“ beschrieben ist, untersucht und ergab nur 2,53—2,47% S, also viel zu wenig. Als statt Methylorange zum Titrieren Phenolphthalein angewendet wurde, kam wieder dasselbe heraus, nämlich 2,52—2,51%. Die Kontrolle dieser Bestimmungen durch Ausfällung der titrierten und wieder angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum gab 2,42—2,40% S, zeigte also, daß durch die Titration aller aufgeschlossener Schwefel wirklich angezeigt wurde.

Nicht viel besser kam der Gehalt heraus, als man die Zeit des Erhitzens auf das Doppelte verlängerte, nämlich eine Stunde. Beim Titrieren erhielt man dann

mit Methylorange	mit Phenolphthalein
2,79	2,57% S
2,74	2,83% S
2,76	2,44% S

Die Schuld an diesen ungenügenden Resultaten liegt einfach daran, daß bei zinkhaltigen Abbränden durch Natriumbicarbonat beim Glühen nicht aller Schwefel oxydiert wird. Erwiesen wurde dies schon qualitativ durch Erwärmen des von den Alkalosalzen abfiltrierten Eisenoxydrückstandes mit Salzsäure, wobei H_2S entwich, und noch sicherer

quantitativ durch 9 hier nicht erst im einzelnen anzuführende Versuche, wobei direkt nur 2,37—2,76% S erhalten wurden, wozu aber nach Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter und Ausfällung der Lösung mit Chlorbaryum stets noch so viel Schwefel kam, daß im ganzen 3,31—3,35% also der richtige Gehalt herauskam¹⁾. Bei mehreren dieser Versuche wurde eine ganze Stunde erhitzt, bei anderen wurde die doppelte Menge Bicarbonat (4 g) angewendet, aber, wie man sieht, ohne allen Erfolg.

Es war also hier nochmals erwiesen, daß bei zinkhaltigen Abbränden durch Glühen mit Bicarbonat allein der Schwefel nicht bestimmt werden kann, sowie auch, daß der Fehler nicht etwa durch Entweichen von flüchtigen Schwefelverbindungen entsteht, da ja der beim Titrieren fehlende, also nicht in Na_2SO_4 übergegangene Schwefel im Eisenoxydrückstande quantitativ nachgewiesen ist.

II. Versuche mit ungerösteter Zinkblende.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war zunächst der Wunsch einer Aufklärung darüber, ob die bei der Behandlung von zinkhaltigen Pyritabbränden nach Watson-Lunge's Methode gefundenen Unregelmäßigkeiten wirklich nur auf den Zinkgehalt zurückzuführen seien. Dies ist allerdings nach folgendem so gut wie gewiß.

Eine ganz reine Blende mit 32,69% Schwefel ergab nach der Methode Watson-Lunge, genau wie für Pyritabbrände vorgeschrieben, nur 4,71—2,93—3,48—2,02, 1,49% S; im Rückstande fand sich in den beiden letzten Fällen noch 30,43—31,04% S. Durch Verlängerung der Erhitzungsdauer kam man auf 8—10% S, also immer noch weit entfernt von der Wahrheit. Der Rückstand entwickelte mit Salzsäure große Mengen von H_2S . Mithin ist es auch in den Abbränden jedenfalls der an Zink gebundene Schwefel, der sich durch das Glühen mit Bicarbonat allein nicht aufschließen läßt. Der Luftsauerstoff wirkt also hier zu wenig oxydierend.

Die Erkennung dieses Umstandes hatte schon vor Jahren, wie oben angedeutet, den einen von uns dazu geführt, die Oxydation durch ein kräftigeres Mittel zu befördern. Bei sonstiger Beibehaltung des Prinzipes der Bicarbonatmethode, die ja auf Veränderungen des alkalimetrischen Titers fußt, konnte natürlich nur ein Oxydationsmittel

¹⁾ Die Fehler, welche bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nach unserer früheren Arbeit (diese Z. 18. 1921 [1905]) auftreten, sind bei so geringen Mengen von Niederschlag verschwindend klein.

in Frage kommen, das diesen Titer auch nach dem Glühen nicht ändert, also faktisch nur Kaliumchlorat. Ein Vorversuch zeigte, wie erwartet, daß ein Gemisch von Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat beim Erhitzen selbst bis zum Schmelzen seinen Titer nicht ändert. Ebenso zeigte es sich, daß die Erhitzung dieses Gemenges mit Zinkblende eine ganz ruhige, keine Verluste verursachende Reaktion gibt.

Weitere Vorversuche zeigten, daß man bei Zinkblende genügend Chlorat zusetzen muß, um Sauerstoff für die ganze Oxydation zu liefern, daß also der Luftsauerstoff hier überhaupt gar keine Rolle spielt. Bei Anwendung von 2 g NaHCO_3 und 2 g KClO_3 auf 0,3206 ZnS, Erhitzen 10 Minuten lang mit ganz kleinem Flämmchen und 30 Minuten lang bei allmählich steigender Hitze, bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens, erhielt man in der Tat statt 32,69% : 32,35 — 31,85 — 32,51 — 31,14% S. Dies ist aber doch noch nicht genau genug, und das Schmelzen der Masse ist nachher lästig beim Auslaugen des Tiegelinhaltens. Dem suchten wir durch Hinzufügung einer inerten Substanz zu begegnen, die das Schmelzen verhindert und stärkere Erhitzung ermöglicht, und zwar mit gutem Erfolge. Zuerst nahmen wir hierzu schwefelfreies Zinkoxyd und erhielten dann 32,51 — 32,46% S, aber dies führt zur Ausscheidung von lästigen Trübungen bei der Titration. Vollständig bewährte sich dagegen ein Zusatz von (natürlich schwefelfreiem) Eisenoxyd. Wir erhielten damit 32,57—32,62, im Mittel 32,59% S, statt 32,69%.

Man kann mithin auf diesem Wege, d. h. durch mäßiges, 40 Minuten lang dauerndes Erhitzen eines Gemenges von Zinkblende mit einem bestimmten Gewichte von Natriumbicarbonat (statt dessen man hier auch Soda nehmen könnte), Kaliumchlorat (2 g auf 0,32 ZnS) und Eisenoxyd den Schwefel der Zinkblende durch Rücktitrieren der geglühten Masse quantitativ bestimmen. Dies wird selbst bei der Analyse von grüner Blende neben der Königswassermethode zur raschen Orientierung von Nutzen sein, führte aber zunächst natürlich sofort zur Anwendung auf die Untersuchung von Abbränden.

Der Vollständigkeit wegen sei darauf verwiesen, daß schon Böckmann (vgl. Chem. Techn. Untersuchungsmethoden 5. A. I, 295) Chlorat neben Soda zur Aufschließung von Abbränden verwendet hat, aber in ganz anderer Weise, nämlich erstens unter voll-

ständigem Schmelzen vor dem Gebläse, zweitens, was natürlich viel wesentlicher ist, nur behufs gewichtsanalytischer Bestimmung durch Fällung mit Chlorbaryum, nicht auf dem Wege der Titrieranalyse. Bei ihm tritt eben das Chlorat nur den sonst (z. B. von R. Fresenius) angewendeten Salpeter der älteren, gewichtsanalytischen Methoden.

III. Anwendung der neuen Methode auf Abbrände von Zinkblende.

Das unter II beschriebene Verfahren konnte voraussichtlich hier ohne Zusatz von Eisenoxyd angewendet werden, da ja in solchen Abbränden genügend inerte Substanz in Form von Zinkoxyd und Eisenoxyd vorhanden ist. Wir untersuchten zu diesem Zwecke zunächst die bei No. I erwähnte „totgeröstete Zinkblende“ mit 3,33% S und 49,64% Zn. Davon wurde 3,206 g gemischt mit 2,000 g NaHCO_3 und 2 g KClO_3 und gebrannt wie bei No. II beschrieben. Ein Schmelzen trat dabei nicht ein; der beim Auflösen verbleibende Rückstand von Eisenoxyd usw. gab beim Kochen mit verd. Salzsäure keine Reaktion auf H_2S . Die Rücktitrierung ergab als Schwefelgehalt : 3,27 — 3,24 — 3,26, im Mittel 3,26% S, das Verfahren gibt also durchaus genügend richtige Resultate.

Eine gewisse Unannehmlichkeit entsteht beim Titrieren durch Trübung von ausgeschiedenem Zinkoxyd, wenn auch nicht so stark als bei No. II in dem Falle, wo zur Verhütung des Schmelzens Zinkoxyd zugesetzt worden war. Augenscheinlich entsteht etwas Zinkoxyd-Natron, das beim Titrieren in NaCl und ZnO übergeht. Die Trübung nimmt mit dem Zinkgehalt des Gemisches zu, ebenso, wie besondere Versuche zeigten, bei zu starker Erhitzung, ohne übrigens einen merklichen Fehler im Resultat zu ergeben. Es ist durchaus nicht zu raten, sie etwa durch geringeres Erhitzen vermeiden zu wollen, da in diesem Falle viel Schwefel im unlöslichen Rückstand bleibt. Wir werden unter No. IX sehen, wie sich diese Trübung unschädlich machen läßt, nämlich durch Titrierung mit Methylorange auf deutliches Rot.

Zur Bestätigung des Obigen wurden noch zwei andere Abbrände untersucht. Der erste, als „geröstete Waschblende“ in unserer Sammlung bezeichnet, gab nach der Königswassermethode 46,1% Zn und 3,01% S; nach der neuen Methode : 2,99 — 3,05 — 2,94 — 3,10 — 3,08, im Mittel 3,05% S. Der zweite, „geröstete Stuffblende“, mit

53,3% Zn und 1,40% S nach der Königswassermethode, gab nach der neuen Methode: 1,35 — 1,37 — 1,36 — 1,35, im Mittel 1,36% S. In keinem Falle zeigte der Rückstand eine Reaktion auf H_2S . Das Verfahren gibt also in allen Fällen gleichmäßige und richtige Resultate.

Der von einem von uns (L.) beim Auslaugen der mit Bicarbonat erhitzten Pyritabbrände für nötig befundene Zusatz von Chlornatrium (behufs Verhütung des Durchgehnens von kolloidalem Eisenoxyd) ist hier für das erste Auslaugen nicht unbedingt nötig, da aus dem $KClO_3$ genügend KCl entsteht, aber nur dann, wenn man die Lösung bis zur Ausscheidung von Chlorkaliumkristallen einengt. Das Auswaschen des Rückstandes muß jedoch stets mit neutraler Kochsalzlösung geschehen.

IV. Anwendung der neuen Methode auf Abbrände von zinkfreiem Pyrit.

Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob die neue Methode mit der älteren Watson-Lunge'schen gleiche Ergebnisse liefert, was in der Tat der Fall ist.

1. Rio Tinto-Kiesabbrand mit 1,29% S und 1,4% Cu gab beim Glühen mit Bicarbonat ohne Kaliumchlorat: 1,27 — 1,24% mit Kaliumchlorat: 1,28 — 1,30% S.

2. Aguas Teñidas-Kiesabbrand mit 1,74% S ergab ohne Kaliumchlorat: 1,68 — 1,69%, mit Kaliumchlorat 1,70 — 1,72% S.

Die Rückstände waren stets schwefelfrei, und die gravimetrische Kontrolle stimmte mit der Titrierung.

V. Anwendung der neuen Methode auf zinkhaltige Pyritabbrände.

Daß solche Abbrände, z. B. die von westfälischem Pyrit, nach dem Verfahren von Watson-Lunge nicht untersucht werden können, ist längst bekannt und in den Veröffentlichungen des einen von uns (L.) stets hervorgehoben worden. In der Tat hat gerade das Verhalten dieses Materials schon zu den früheren Versuchen in unserem Laboratorium und dann wieder zu der jetzigen Untersuchung geführt.

Zunächst operierten wir mit zu diesem Zwecke besonders bezogenen, außerordentlich schlecht gerösteten Abbränden von Meggener Kies, die 5,63% Zn und 8,14% S (Königswassermethode) enthielten. Beim Erhitzen mit Bicarbonat allein nach der Vorschrift im „Taschenbuch“ kamen nur 4,14 — 3,89% S heraus, also ganz ungenügend. Es wurde nun auch hier der Zusatz

von Kaliumchlorat gemacht, aber 2 g davon reichten für die vorschriftsmäßig verwendeten 3,206 g Abbrand nicht aus; die Titration gab dann nur 6,6 — 6,9% S, während der Rest des Schwefels sich quantitativ im Rückstande nachweisen ließ. Dies ist freilich bei so hohem Schwefelgehalte leicht erklärliech, da die 2 g Bicarbonat hier einfach nicht zur Aufschließung ausreichten, aber auch nicht 2 g Kaliumchlorat zur Oxydation. Als dagegen folgendes Gemisch angewendet wurde: 1,603 g Abbrand, 2 g $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$, kam der Schwefelgehalt auf 8,08 — 8,16%, also richtig, heraus, doch kam die Masse dabei ins Schmelzen, was ihre Auflösung sehr erschwerte. Wir kamen schließlich auf folgendes Gemisch: 1,603 g Abbrand, 2,000 $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$, 3 g reines Fe_2O_3 , wobei man bis zum Rotglühen des Tiegelbodens erhitzen konnte, ohne daß eine Schmelzung eingetreten wäre. Der Schwefel kam dann = 8,25 — 8,20 — 8,26, im Mittel 8,26% heraus; der Rückstand war völlig schwefelfrei. Dieser Weg führte also vollständig zum Ziele.

Nun schritten wir zur Untersuchung frischer zinkhaltiger Kiesabbrände verschiedener Provenienz. Durch die Gefälligkeit der Firma G. Schuy, Nachf. von A. J. Barthel, Nürnberg-Doos, erhielten wir ein Muster von „normal ausgebranntem Abbrand aus westfälischem Kies“, das uns nach der Königswassermethode 9,3% Zn und im Mittel 4,47% S ergab. Die Aufschließung nach Fresenius mit Soda und Salpeter (Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl., I, 276) gab etwas mehr Schwefel, nämlich 4,69%, wonach etwas unlösliche Sulfate vorhanden sein müssen. Beim Glühen von 3,206 g mit 2 g $NaHCO_3$ und 2 g $KClO_3$ kam der Schwefelgehalt immer ein wenig zu niedrig heraus, wenn man nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzte, aber bei einstündigem Erhitzen erfolgten schwefelfreie Eisenoxydrückstände, und die Titration ergab: 4,65 — 4,65 — 4,68 — 4,66% S, im Mittel 4,66%.

Von der gleichen Firma erhielten wir auf unser besonderes Ersuchen ein Muster eines zufällig ganz schlecht ausgebrennten westfälischen Pyrites; im Inneren der Stücke fanden sich öfters ganz unveränderte Kerne von Schwefelkies. Die Königswassermethode zeigte im Durchschnittsmuster 9,7% Zn und 10,18% S, die Watson-Lunge'sche Methode (ohne Chlorat) ergab 3,97 — 4,01% S durch Titrierung und massenhaft Schwefel im Rückstande. Bei diesem hohen Schwefelgehalte mußten wir ähnlich wie bei den oben er-

wähnten Abbränden verfahren, um vollständige Oxydation zu erzielen und Schmelzen zu verhindern. Wir erhitzten daher wieder nur die Hälfte der sonst vorgeschriebenen Menge, also 1,603 g Abbrand mit 2,000 g NaHCO₃, 3 g KClO₃ und 2 g Fe₂O₃ und erhielten nun 10,08 — 10,25, im Mittel 10,16% S. (Bei Anwendung von nur 2 g Kaliumchlorat kam etwas zu wenig, nämlich nur 9,94 — 9,99% S heraus). Die Erhitzung dauerte im ganzen eine Stunde, nämlich 30 Minuten mit einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt war, 20 Minuten mit etwas größerer Flamme, die den Tiegelboden eben berührte, und 10 Minuten etwas stärker, so daß der Tiegelboden deutlich dunkelrot glühte.

Endlich wurde auch ein zinkhaltiger Kiesabbrand unbekannter Provenienz untersucht, der uns aus Malmö eingesandt worden war in dem von zwei anderen Laboratorien unter einander stark differierende Schwefelgehalte gefunden worden waren, was sich vermutlich schon daraus erklären läßt, daß noch unverbrannter Kies darin vorhanden war, und die verschiedenen Muster wohl nicht ganz genau gleichförmig ausgefallen waren. Die Königswassermethode ergab, neben etwas Kupfer, 2,1% Zn und 6,33 — 6,42, im Mittel 6,38% S, die Watson-Lunge-sche Methode, wie begreiflich, zu wenig Schwefel, nämlich nur 4,67 — 4,72%, während das rückständige Eisenoxyd noch Schwefel enthielt. Bei Untersuchung nach der neuen Methode, d. h. mit Zusatz von 2 g Kaliumchlorat, kam nun 6,41 — 6,26, im Mittel 6,34% S heraus, und die Rückstände waren ganz schwefelfrei. Der Grund davon, daß selbst bei so geringem Zinkgehalt (2%) die Watson-Lunge-sche Methode hier schon versagte, lag wohl darin, daß der mechanisch beigemengte unverbrannte Pyrit durch Luftsauerstoff allein sich nicht vollständig zu Sulfat oxydiert (s. unter No. VI).

VI. Anwendung der neuen Methode auf frischen Pyrit.

Es war von Interesse, sich davon zu überzeugen, ob die neue Methode sogar auf frischen (grünen) Pyrit anwendbar sei. Dies geschah genau nach der unter No. IX ausführlich gegebenen Vorschrift und zwar wurde stets verwendet: 0,3206 g Pyrit, 2,000 g Natriumbicarbonat, etwa 2 g Kaliumchlorat, 2—3 g Eisenoxyd.

Zur Prüfung des Verfahrens dienten zwei vor kurzem auf das genaueste nach der Königswassermethode untersuchte Muster von schwedischem Pyrit, die wir mit A und B bezeichnen wollen. Die Ergebnisse waren:

Methode	Lunge	A	B
Stierlin . . .	44,24	45,56%	S
	44,20	45,69%	S
Mittel	44,34	45,62%	S

Königswassermethode . 44,31 45,78% S

Die neue Methode ist also sogar zur Untersuchung von frischem Pyrit ganz gut anwendbar und wird zur schnellen Orientierung, sowie auch für Betriebsanalysen gute Dienste leisten, obwohl natürlich nicht daran zu denken ist, daß sie die Königswassermethode (Lunge-sche Methode, mit der von Hintz und Weber eingeführten Abänderung in der Art des Chlorbaryumzusatzes, vgl. unsere vorige Mitteilung, diese Z. 18, 1921 [1905]) ersetzen oder verdrängen wird.

Ein Versuch, noch radikaler zu verfahren, nämlich unter Weglassung des Chlorats den grünen Pyrit direkt nach Watson-Lunge zu behandeln, mißlang, wie vorauszusehen, durchaus. Obiges Pyritmuster B ergab dabei statt 45,78 nur 32,23% Schwefel. Dies erklärt auch, warum der am Schlusse von No. V erwähnte, noch frischen Pyrit beigemengt enthaltende Abbrand trotz ziemlich geringen Zinkgehaltes für die Watson-Lunge-sche Methode nicht geeignet war.

VII. Versuche zur Ersetzung des Natriumbicarbonats durch Soda.

Die Anwendung des Natriumbicarbonats in der Watson-Lunge-schen Methode hat den Zweck, die Masse poröser und für den Luftsauerstoff, der ja hier die Oxydation des Schwefels zu besorgen hat, durchdringlicher zu machen. Es lag nahe, zu versuchen, ob dies auch noch Geltung habe, wenn die Oxydation auf Kosten von Kaliumchlorat vor sich geht, um so mehr, als ja auch dieses beim Übergange in KCl sein Volumen verringert und die Porosität auch noch weiterhin durch das in ärmeren Abbränden schon genügend vorhandene, bei schwefelreicherem Abbrand, bei frischer Blende und Kies absichtlich zugesetzte Eisenoxyd erzielt wird. Sollte man nicht dann statt des Bicarbonats mit Soda arbeiten können?

Dies geht in der Tat wirklich an. Das früher untersuchte Muster von gerösteter Waschblende, das mit Bicarbonat nach Lunge-Stierlin 3,05%, nach der Königswassermethode 3,11% S gezeigt hatte, ergab bei Ersetzung des Bicarbonats durch Soda (2,000 g Soda und 2 g KClO₃ auf 3,206 g Abbrand) 3,11 — 3,08, im Mittel 3,09% S. Ein analoger Versuch mit Abbrand von westfälischem Kies, der nach Lunge-Stierlin 4,56% S zeigte, ergab bei Ersatz

des Bicarbonats durch Soda 4,65%. Auch das unter No. VI sub B angeführte Muster von frischem Pyrit, der 45,78% S enthielt, zeigte nach Lunge-Stierlin, unter Ersatz des Bicarbonats durch Soda, 45,68%.

Auch in den Fällen, wo man ohne Chloratzusatz arbeitet, also bei normalen Pyritabbränden, kann man unter Umständen das Bicarbonat durch Soda ersetzen. Ein Abbrand von Aguas Tefidas-Kies, der nach Lunge-Watson, also mit Bicarbonat allein, 1,69% S enthielt, zeigte beim Glühen mit Soda 1,76%. Aber bei schwefelreichen Abbränden, die mit Bicarbonat allein noch ganz gut gehen, versagte die Soda wegen zu geringer Porosität.

Hier nach könnte man also statt des Bicarbonats in fast allen Fällen Soda verwenden. Wir können dies aber nicht anraten und müssen vielmehr bei der Vorschrift verbleiben, mit Bicarbonat zu arbeiten, weil sich bei der Anwendung der Soda folgender Überstand gezeigt hat. Die Masse ist dann doch zu wenig porös für bequemes Ausschaben. Man muß also erheblich länger waschen und bekommt erheblich mehr Flüssigkeit zum Titrieren, was um so lästiger ist, als man auch hier immer mit gesättigter Kochsalzlösung waschen muß. Wir bleiben also beim Bicarbonat und gewinnen dadurch für die Praxis noch den Vorteil, daß ein Vorrat des letzteren bei Aufbewahren in einem gut verschlossenen Gefäß seinen Titer beibehält²⁾, während man die Soda immer wieder frisch einstellen müsste.

In der Mehrzahl der Fälle wurde das Resultat der Rücktitrierung, wobei also die infolge der Bildung von Sulfat eintretende Verminderung des alkalimetrischen Titers den Schwefelgehalt anzeigen, kontrolliert durch Fällung des Sulfats mit Chlorbaryum aus der angesäuerten Lösung. Die Übereinstimmung war dabei stets eine sehr befriedigende; es kamen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung fast immer Werte heraus, die, auf das Erz als Einheit berechnet,

²⁾ Es liegt hierin kein Widerspruch gegen das, was ich in dieser Z. 18, 1528 (1905) über Bicarbonat gesagt habe. Dort rede ich von wasserfreiem Bicarbonat, das als chemisch reines NaHCO_3 als Ursubstanz für Normalsäuren dienen soll, und das allerdings bei 6-wöchentlicher Aufbewahrung in gut verschlossenen Gläsern durch Abgabe von Kohlensäure Änderungen von ca. 1/4% im Titer zeigte. Im vorliegenden Falle aber, zur Untersuchung von Pyritabbränden usw. verwendet man ja gewöhnliches, nicht völlig getrocknetes Bicarbonat, das nicht so empfindlich zu sein scheint, und das sich jedenfalls bei richtiger Art der Aufbewahrung mehrere Wochen hält. G. L.

einige Hundertstel % weniger Schwefel als die Titrierung, d. h. entsprechend zu wenig ergaben, infolge der Mitfällung gewisser Mengen von Alkalisulfat aus den so stark natriumhaltigen Lösungen. Eine Korrektion des rohen Baryumsuflatniederschlages in der von uns früher ausgeübten Art (vgl. Lunge und Stierlin, l. c.) hier auszuführen, hätte bei diesen kleinen Mengen gar keinen Zweck gehabt.

In einigen Fällen kam der Schwefelgehalt nach der neuen Methode höher als nach der Königswassermethode heraus. Dies liegt daran, daß in diesen Fällen das Erz etwas Schwefel in Form von in Königswasser unlöslichen Sulfaten (meist wohl von Baryumsulfat) enthält, wo dann beim Erhitzen mit Chlorat auch dieser Schwefel oxydiert wird und mit dem Bicarbonat in Reaktion tritt. In der Tat zeigten direkte Versuche, daß beim Erhitzen von überschüssigem Baryumsulfat mit Natriumbicarbonat in der bei unseren Versuchen innegehaltenen Art, d. h. nicht bis zum Schmelzen, das letztere nur etwa zur Hälfte in Sulfat übergeführt wurde, während bei Zusatz von Chlorat die Umwandlung eine vollständige wurde. Ein Beleg für obiges findet sich unter No. V, wo die normalen Abbrände aus Doos ergaben: Gesamtschwefel nach der Methode von R. Fresenius 4,69%, Königswasserschwefel nach der Lunge-schen Methode 4,47%, neue Methode mit Chloratzusatz 4,66%. Vgl. über ähnliche Differenzen auch Jene (Chem.-Ztg. 1905, 362) und Gottlieb (ebend. S. 688).

IX. Schlüssefolgerungen.

Es hat sich wie schon früher gezeigt, daß die Watson-Lunge-sche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden, bestehend in Erhitzung mit Natriumbicarbonat von genau bekanntem Titer und Rücktitrierung, wobei durch den Luftsauerstoff der Schwefel in Sulfat übergeht und den alkalimetrischen Titer entsprechend vermindert, in dieser Gestalt bei zinkhaltigen Abbränden keine brauchbaren Ergebnisse liefert und auch im Falle von zinkfreien Abbränden bei sehr hohem Schwefelgehalte jedenfalls nicht mehr zu verwenden ist (I).

Dagegen kommt man auch in diesen Fällen durch die von uns neu ausgearbeitete Methode zum Ziele, die man kurz als die Lunge-Stierlin-sche bezeichnen kann, und die darin besteht, daß man die Substanz mit Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat mäßig, aber nicht bis zum Schmelzen, er-

hitzt, wobei der Schwefel durch das Chlorat oxydiert und ebenfalls durch Rücktitrierung auf alkalimetrischem Wege bestimmt wird (V).

In ihrer Anwendung auf normale, d. h. etwa bis 5% Schwefel haltende Kiesabbrände nimmt diese Methode folgende Form an.

Genau 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem alkalimetrischem Titer werden in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst gemischt mit 3,206 g des analysenfein gepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes und mit etwa 2 g fein zerriebenem Kaliumchlorat 30 Minuten erhitzt über einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, und schließlich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht zum Schmelzen kommt, sondern nur sinternt. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein; es darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichendes Kohlendioxyd und Sauerstoff ein Verstäuben veranlassen würden. Der Inhalt des Tiegels wird nun in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, gekocht unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter, völlig neutraler und von Chlormagnesium völlig freier Kochsalzlösung (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, dann das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll No. 590“ abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kochsalzhaltigem (neutral reagierendem) Wasser ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes ccm 0,05305 g Na_2CO_3 = 0,01603 g S anzeigt) titriert.

Wenn 2,000 g Bicarbonat A ccm und die Lösung der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure brauchen, so ist der Prozentgehalt an Schwefel = $\frac{A-B}{2}$. Verwendet man $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure, so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Dieses Verfahren gibt bei zinkfreien Abbränden genau dasselbe Resultat wie das ursprüngliche von Watson-Lunge, das man also bei solchen Abbränden nach wie vor anwenden kann (IV).

Es gibt ebenfalls ganz richtige Schwefelgehalte bei Abbränden von wirklicher Zinkblende und kann ohne weiteres für diese empfohlen werden (III).

Bei hohem Zinkgehalt kommt es oft vor, daß infolge der Ausscheidung von Zinkoxyd und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der braunroten „Übergangsfarbe“ oder „Mischfarbe“ des Methylorange erschwert. Bei solchen Materialien wird besser sowohl der Titer des reinen Bicarbonats wie derjenige der am Schlusse erhaltenen Lösung auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen.

Bei hochschwefelhaltigen Abbränden, d. h. 6% S und darüber, wird die Mischung wie folgt gemacht, um erstens die Oxydation vollständig zu machen und zweitens ein Schmelzen zu verhüten: 1,603 g Abbrand, 2,000 g Natriumbicarbonat, 4 g Kaliumchlorat und 2—3 g schwefelfreies Eisenoxyd (V). Das Verfahren ist im übrigen dasselbe wie vorher; der Prozentgehalt an Schwefel ist dann = A—B.

(Nach dieser Vorschrift von Praktikanten unseres Laboratoriums ausgeführte Schwefelbestimmungen in den früher erwähnten, abnorm schwefelreichen Abbränden aus Doos ergaben 10,25 — 10,16% S, gegenüber dem von uns nach der neuen Methode gefundenen Werte 10,16 oder nach der Königswasser-methode 10,16%, also sehr gut damit stimmend, woraus sich ergibt, daß die Vorschrift in obiger Gestalt genügend eingehend ist. Ganz dasselbe gilt auch von den übrigen Vorschriften, die selbst in den Händen von weniger geübten Praktikanten unseres Laboratoriums stets durchaus gute Resultate ergeben haben.)

Auch für ungeröstete (grüne) Zinkblende gibt das neue Verfahren hinreichend genaue Resultate, wenn man solche Verhältnisse anwendet, daß eine vollständige Oxydation des Schwefels eintreten muß (II). Hierzu verwendet man folgende Verhältnisse: 0,3206 g Blende, 2,000 g Natriumbicarbonat, 2 g Kaliumchlorat, 2 g schwefelfreies Eisenoxyd. Die Erhitzung usw. erfolgt wie bei den Abbränden; der Schwefelgehalt entspricht der Formel 5 (A—B) bei Anwendung von $\frac{1}{1}$ -n. Säure oder A—B bei Anwendung von $\frac{1}{5}$ -n. Säure.

Genau ebenso kann man auch ungeröstete (grüne) Schwefelkies untersuchen (VI), für den dieselben Mischungsverhältnisse wie für Zinkblende und dieselben Berechnungsformeln gelten.