

sellschaft Gebr. Nobel bereits seit Jahren angewendet wird.

Der Londoner Vortrag von B. Redwood<sup>128)</sup> über flüssige Brennstoffe sowie der nichts Neues bringende Artikel E. Pyhäläs<sup>129)</sup> über die Verbrennungsvorgänge bei der Rohölheizung mögen in Originalen nachgelesen werden. [A. 96.]

## Eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefel in Kiesen, Abbränden und Sulfaten.

Bericht aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik  
Friedrich Curtius, Duisburg.

Von A. ZEHETMAYR.

(Eingeg. 1.6. 1910.)

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Kiesen und Abbränden beruhen auf der Oxydation desselben und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure mittels Chlorbarium oder auf maßanalytischem Wege. Man könnte sie als Oxydationsmethoden bezeichnen.

Die am meisten angewandten sind wohl die Methoden von Lunge und von J. Watson. Beide sind sowohl für Kiese wie für Abbrände verwendbar, die letztere nach der Verbesserung von Lunge-Stierlin<sup>1)</sup>. Die meisten anderen Verfahren, wie die Benzidinmethode, die nach Friedheim und Nydegger<sup>2)</sup> auch für Pyrite verwendbar ist, unterscheiden sich von dem von Lunge angegebenen nur in der Art der Schwefelsäurebestimmung. Liefern auch die meisten der bekannten Methoden gute Resultate, so beansprucht ihre Ausführung stets ziemlich lange Zeit, und insbesondere für technische Analysen wäre es wünschenswert, ein Verfahren zu besitzen, das in kürzerer Zeit zum Ziele führt, ohne daß die Genauigkeit leidet.

An den Oxydationsmethoden dürfte eine wesentliche Verbesserung wohl kaum möglich sein. Gelingt es jedoch, den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei zu machen, so liegt schon in dem Umstande eine wesentliche Abkürzung, daß man das Resultat auf maßanalytischem Wege erfahren kann.

Diese Überlegung veranlaßte mich, einige Versuche anzustellen, und zwar zunächst mit Abbränden. Behandelt man einen Abbrand von Schwefelkies mit Salzsäure, so geht er um größten Teil in Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aber nur ein geringer Teil des Schwefels wird in dieser Form frei; die Lösung enthält nicht bloß noch die in Abbränden enthaltenen Sulfate, sondern auch freien Schwefel. Letzterer dürfte wohl sekundär durch Oxydation von Schwefelwasserstoff durch das gebildete Eisenchlorid entstehen. Verhindert man diese Oxydation durch Zusatz von etwas Zink oder Eisenpulver, wodurch das Eisenchlorid reduziert wird, so wird bedeutend mehr Schwefelwasserstoff frei. Die Sulfate werden natürlich auch auf

diese Weise nicht angegriffen. Wohl aber gelingt es, dieselben zu reduzieren, wenn man den Abbrand mit einem der genannten Metallpulver — am geeignetsten hat sich Eisenpulver erwiesen — mischt und glüht. Gleichzeitig wird auch das Eisenoxyd reduziert, und es liegt nach dem Glühen im wesentlichen ein Gemisch von Eisenoxydul, Eisensulfür und überschüssigem Eisenpulver vor.

Behandelt man jetzt mit Salzsäure, so wird aller Schwefel als Schwefelwasserstoff frei. Der Abbrand löst sich, abgesehen von der Gangart, vollständig auf; die Lösung ist klar und farblos und enthält keine Spur von Schwefelsäure oder Schwefel.

Der freigewordene Schwefelwasserstoff, der mit dem gleichzeitig gebildeten Wasserstoff entweicht, kann aufgefangen und nach einer der bekannten Methoden am besten wohl durch Titration mit Jodlösung bestimmt werden.

Behandelt man Schwefelkies in der angegebenen Weise, so wird er ebenfalls durch Salzsäure vollständig gelöst ohne Schwefelabscheidung. Offenbar findet auch hier eine Art Reduktion statt, indem den höheren Sulfiden des Eisens ein Teil ihres Schwefels entzogen wird.

Waren die in den Abbränden enthaltenen Sulfate durch die Behandlung mit metallischem Eisen reduziert worden, so war die Annahme naheliegend, daß es auch gelingen müßte, Sulfate auf diese Weise zu analysieren. Die Versuche nach dieser Richtung sind zwar noch nicht abgeschlossen, doch zeigen die unten angeführten Resultate, daß es in der Tat gelingt. Selbst Alkalisulfate lassen sich zu Sulfiden reduzieren.

Auch dürfte die Methode nicht bloß auf Schwefelkiese und Abbrände von solchen in ihrer Anwendung beschränkt sein, sondern auch für andere schwefelhaltige Mineralien und deren Röstprodukte, wie Zinnober, Kupferkies, Zinkblende verwendbar sein.

Ebenso scheint es nach einigen, allerdings nur qualitativ durchgeführten Versuchen zu schließen, nicht ausgeschlossen, daß es auch gelingt, in Steinkohlen, Kautschuk und anderen organischen Substanzen den Schwefelgehalt auf diese Weise zu ermitteln.

Zur Ausführung der Analysen verfuhr ich folgendermaßen: 0,5 g der fein gepulverten Substanz werden in ein einseitig geschlossenes Glasröhrchen von 60—70 mm Länge und 7—8 mm Weite gebracht, am bequemsten in der Weise, daß man auf einem Stückchen Glanzpapier abwägt und die Substanz in das Gläschen gleiten läßt. Dazu gibt man die gleiche bis doppelte Menge schwefelfreies Ferrum reductum, mischt mittels eines zu einem Häkchen gebogenen Platindrahtes, den man rasch dreht, alles gut durcheinander und überschichtet noch mit etwas Eisenpulver. Mit dem anderen Ende des Drahtes bohrt man einen Kanal durch das Gemisch an der Glaswand entlang, faßt das Gläschen am oberen Ende mit einer Zange und erhitzt es kurze Zeit zur schwachen Rotglut. Man wirft es dann noch heiß, jedoch nicht glühend, in ein 200 ccm fassendes Kölbchen, in welchem sich 20—30 ccm Wasser befinden, wodurch es zum Zerspringen gebracht wird. Darauf setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Trichterrohr und Ableitungsröhr auf. Letzteres enthält eine Vorrichtung zum

<sup>128)</sup> Petroleum 4, 1102.

<sup>129)</sup> Ibid. 1229.

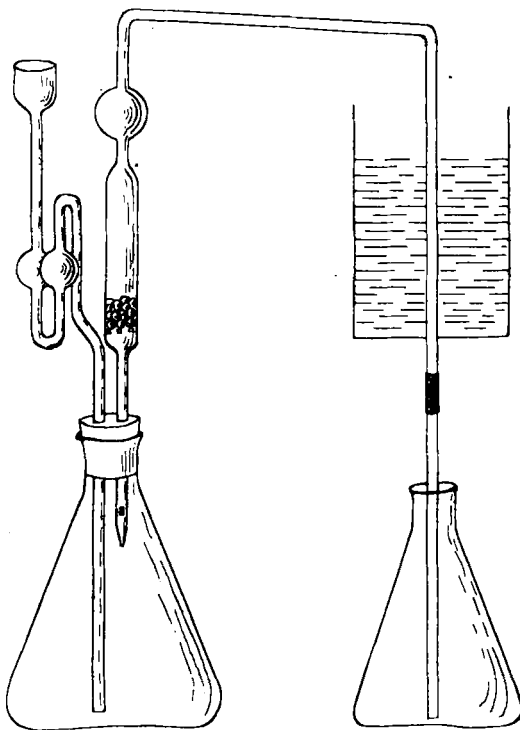
<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 21 (1906).

<sup>2)</sup> Diese Z. 20, 9 (1907).

Auffangen mitgerissener Tröpfchen und ist mit einem kurzen Kühler verbunden, dessen Ende in verd. Kalilauge taucht.

Durch das Trichterrohr gießt man ca. 20 ccm konz. Salzsäure. Ist die einsetzende Gasentwicklung langsamer geworden, so erwärmt man mit einer kleinen Flamme, die man allmählich vergrößert. Schließlich kocht man so lange, bis aller Schwefelwasserstoff übergetrieben ist. Man kann sich davon überzeugen, indem man einen Tropfen des kondensierten Wassers an einer Unterbrechung des Einleitungsrohres auffängt und mit Bleipapier prüft.

Das Destillat spült man in ein Gefäß mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurück, oder man füllt zu 0,5 l auf, läßt 50 ccm in einem Überschuß von  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung fließen,



die mit Essigsäure angesäuert ist, und titriert mit  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung zurück. In beiden Fällen entspricht 1 ccm verbrauchter Jodlösung 0,0016 g Schwefel. Bei Anwendung von 0,5 g Substanz hat man also nur die Zahl der Kubikzentimeter Jodlösung mit 0,32 zu multiplizieren, um den Schwefelgehalt in Prozenten zu erhalten.

Zum Schluß seien einige der gefundenen Zahlen angegeben. Die Kontrollanalysen wurden nach den Angaben von Lunge ausgeführt.

## Abbrände.

Probe 1		Probe 2	
Nach der neuen Methode	Nach Lunge	Nach der neuen Methode	Nach Lunge
4,58% Schwefel	4,59% S	5,06% S	4,82% S
4,54%	4,77%	5,06%	4,93%
4,51%	4,54%	5,01%	4,75%
4,61%		4,95%	4,81%
4,58%		4,90%	
4,56%	Mittel 4,63%	4,98%	Mittel 4,83%

## Schwefelkiese.

Rio Tinto Kies		Foldal Kies	
Nach der neuen Methode	Nach Lunge	Nach der neuen Methode	Nach Lunge
49,08% Schwefel	49,10% S	44,68% S	44,99% S
49,28%	49,24%	44,93%	44,73%
49,26%		44,93%	
		45,05%	

Als Beispiel einer Sulfatanalyse führe ich nur die von chemisch reinem Eisenvitriol an. Der Schwefelgehalt für  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ist 11,51%.

Neue Methode	Nach Lunge mit $\text{BaCl}_2$
11,55%	11,54%
11,44%	11,48%
11,48%	11,39%
11,55%	11,50%
Mittelwerte 11,50% S	11,48% S

Wie man sieht, stimmen die Resultate sowohl unter sich, wie auch mit den auf anderem Wege gefundenen gut überein. Der Hauptvorteil bei Anwendung dieses Verfahrens liegt jedoch in der großen Material- und Zeitersparnis. In der gleichen Zeit läßt sich bequem die doppelte bis dreifache Anzahl von Analysen ausführen. Fehler können kaum gemacht werden. Dazu ist es nicht nötig, komplizierte Apparate anzuwenden. Die Zeichnung zeigt den von mir benutzten Apparat und ist ohne weitere Erklärung verständlich. Der Kühler ist nur schematisch angedeutet. Als solchen benutzte ich das Kühlgefäß eines Stickstoffbestimmungsapparates, wodurch es möglich war, eine größere Anzahl von Apparaten nebeneinander aufzustellen unter Benutzung eines gemeinsamen Kühlers. Der Tropfenfänger ist teilweise mit Glasperlen gefüllt, jede andere Konstruktion würde vielleicht dieselben Dienste tun. Für Fabriklaboratorien, die oft Dutzende von Schwefelbestimmungen pro Tag zu bewältigen haben, dürfte sich ein Versuch mit dieser Methode ganz besonders empfehlen.

[A. 127.]