

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung im Luftstrom.

Von Dr. J. SIELISCH und Dr. R. SANDKE.

Zentral-Laboratorium der Rügtgerswerke A.-G., Charlottenburg.

(Eingeg. 15. Oktober 1931.)

Trotz der mannigfachen zur Bestimmung des Schwefels vorgeschlagenen Methoden stellt es sich häufig heraus, daß diese oder jene Methode versagt, wenn sie für das Material nicht geeignet ist. Auch bei der neuerdings angegebenen Verbrennungsmethode nach Helsinga<sup>1)</sup> sowie ihrer Abänderung durch Seiden-schnur und Jäppelt<sup>2)</sup> hatten wir oft Versager, indem nach der vorgeschriebenen Arbeitsweise keine vollständige Verbrennung erzielt werden konnte. Dies veranlaßte uns, ein Verfahren zu entwickeln, das gestattet, den Schwefelgehalt organischer Materialien flüssiger und fester Beschaffenheit, wie z. B. Heizöle, Bitumen, Kohle, Teer, Pech, Asphalt, Kautschuk, Leder, Eiweiß, mit einfachen Hilfsmitteln in kurzer Zeit und auf billige Weise mit einer Genauigkeit von einigen hundertstel

einem Tropftrichter zugetropft, während feste und halbfeste Substanzen in einem geräumigen Schiffchen zur Verbrennung gelangen.

#### 1. Bestimmung im flüssigen Material.

Das Verbrennungsrohr (s. Abb. 1) besteht aus schwer schmelzbarem Glas<sup>3)</sup> mit einer lichten Weite von etwa 23 bis 25 mm und trägt einen etwas engeren seitlichen Ansatz für die Zuführung des sekundären Luftstromes. Es ist unerlässlich, mit der Weite des Reaktionsrohres über das Maß des gewöhnlichen Verbrennungsrohres auf die angegebene lichte Weite hinaufzugehen, da sonst der Reaktionsraum zu klein und die Verbrennung leicht unvollständig wird. Die zweite Luftzuführung soll den infolge etwaiger zu starker Verflüchtigung der Substanz auftretenden Luftmangel beseitigen. Der vordere Teil des Rohres ist nach oben gebogen und nimmt mit Hilfe eines T-Stückes, das gleichzeitig zur Zuführung des primären Luftstromes dient, einen Tropftrichter mit etwa 10—20 cm<sup>3</sup> Inhalt auf. Das Ablauftrohr des Tropftrichters ist zu einer Capillare ausgezogen, um die Dosierung der Substanz in Form möglichst kleiner Tropfen zu ermöglichen. Um den oberen Teil des Tropftrichters ist ein Draht mit

einer Öse als Aufhängevorrichtung für die Wägung geschlungen. Die angesaugte Luft, die frei von sauren Dämpfen sein muß, wird zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeiten durch zwei mit wenig Wasser beschickte Waschflaschen geleitet. An das hintere Ende des Verbrennungsrohres werden hintereinander zwei Absorptionsgefäße, ein Strömungsmesser und eine Sicherheitsflasche mit einem Glashahn geschaltet und letztere mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. An Stelle der beiden verschiedenen, in Abb. 1 a dargestellten Absorptionsgefäße können auch solche der gleichen Bauart verwendet werden.

Das Untersuchungsmaterial wird in den Tropftrichter eingefüllt und das Bruttogewicht ermittelt. Der Tropftrichter mit Inhalt wird dann mit Hilfe eines Stopfens in das T-Rohr eingesetzt, die beiden Absorptionsgefäße werden mit je 100 cm<sup>3</sup> 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt, und nach Zusammensetzung der Apparatur wird die Wasserstrahlpumpe angestellt. Der Luftstrom wird so reguliert, daß der primäre Strom eine Geschwindigkeit von etwa 3 l in der Minute, der sekundäre Strom eine solche von etwa ½ l in der Minute besitzt. Um diese Verteilung zu erzielen, muß man zuvor die Blasengeschwindigkeit des Luftstromes von etwa ½ l in der Minute an einer Waschflasche für sich ausprobiert und sich eingeprägt haben. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe wird dann der mit dem Strömungsmesser gemessene Gesamluftstrom von etwa 3½ l in der Minute auf die beiden Luftzuführungen verteilt. Hierbei reguliert man den Luftstrom von etwa ½ l in der Minute mit Hilfe einer Klemmschraube ein, was sich mit ausreichender Genauigkeit nach dem Erinnerungsbild der vorher angestellten Probe erreichen läßt. Fehlerhaft wäre es, die Wasserstrahlpumpe stärker als nötig in Tätigkeit zu setzen und den dadurch übermäßig angesaugten Luftstrom durch Drosselung des primären Luftstromes auf die vorgeschriebene Menge herabzumindern, da dann im Verbrennungsrohr ein derartiger Unterdruck auftreten könnte, daß das rotglühende Verbrennungsrohr zusammengedrückt würde.

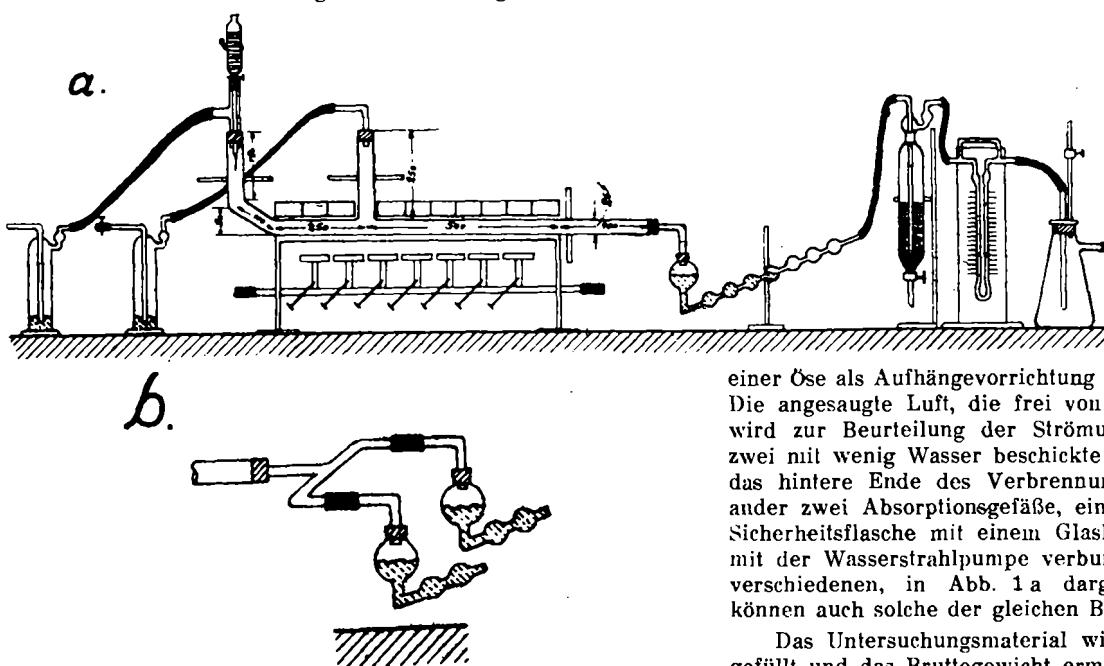


Abb. 1.

Prozenten zu bestimmen. Selbst bei schwefelarmen Materialien läßt sich die genannte hohe Genauigkeit erreichen, da beliebig große Substanzmengen zur Untersuchung gelangen können. Dementsprechend schwankt die Dauer der Bestimmung je nach Art und Menge des zur Untersuchung kommenden Materials zwischen einer halben Stunde und mehreren Stunden.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß das Untersuchungsmaterial unter vorsichtiger Dosierung in einem weiten, leeren, schwer schmelzbaren Glasrohr, das mit einer zweifachen Luftzuführung versehen ist, auf einem Verbrennungsfeuer bei Rotglut im Luftstrom verbrannt wird. Die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase werden in geeigneten Absorptionsgefäßen durch eine 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung geleitet, und die gebildete Schwefelsäure wird titrimetrisch oder unter Umständen gravimetrisch bestimmt. Flüssige Substanzen werden aus

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. 1925, 98.

<sup>2)</sup> Braunkohlenarch. 1930, Heft 31, S. 44.

<sup>3)</sup> Z. B. Supremaxglas der Firma Schott & Gen., Jena.

Statt hintereinander kann man die Absorptionsgefäße, die man dann gleichartig wählen wird, auch nebeneinander schalten. Hierdurch wird die Strömungsgeschwindigkeit in den Absorptionsgefäßen auf die Hälfte herabgesetzt, so daß man die Luftmenge über das oben angegebene Maß von etwa 3½ l hinaus verstärken kann. Das bedeutet weiter eine wesentliche Abkürzung der Zeitdauer der Bestimmung, so daß der mit dem Verfahren vertraute Analytiker diese Art der Schaltung bevorzugen wird. Bei dieser Schaltung läßt man die Gase aus dem Verbrennungsrohr durch ein geeignetes T-Stück und sich eng daran anschließende (Glas an Glas) rechtwinklig gebogene Glasrohre in die beiden Absorptionsgefäße, z. B. zwei 10-Kugel-Rohre, treten, wie dieses in Abb. 1 b skizziert ist, um sie nach dem Durchgang mit Hilfe zweier mit Klemmischrauben verschlossener Gummischläuche wiederum durch ein T-Stück zu vereinigen, das nunmehr mit dem Strömungsmesser verbunden wird. Die Klemmischrauben ermöglichen notfalls ein Einregulieren der gleichen Geschwindigkeit der beiden Gasströme.

Ist nun das Rohr auf Rotglut erhitzt, wobei die Stopfen durch Asbestplatten geschützt werden, so beginnt man mit dem Zutropfen des Untersuchungsmaterials. Die Tropfgeschwindigkeit wird der Verbrennlichkeit der Flüssigkeit angepaßt. Beim Verbrennen tritt meist unmittelbar hinter dem Beginn der Glühzone eine Flamme auf. Bei sorgfältig eingefettetem Hahn des Tropfrichters läßt sich die für eine vollständige Verbrennung der Substanz erforderliche nicht zu schnelle Tropfgeschwindigkeit einhalten. Sollten einmal infolge zu großer Tropfgeschwindigkeit einige Tropfen nicht restlos verbrennen und Rußbildung auftreten, so ist dieses auf das Analysenergebnis ohne Einfluß. Mitunter lässt die Tropfgeschwindigkeit bei manchen Substanzen mit der Zeit etwas nach, so daß von Zeit zu Zeit ein neues Einstellen der Tropfgeschwindigkeit erforderlich wird. Im allgemeinen kann man jedoch die Verbrennung sich selbst überlassen. Die Vergasung des Untersuchungsmaterials auf dem Wege von der Auftröpfstelle bis zur Verbrennungszone ist bei niedrig siedendem Material bereits vollkommen. Bei höher siedendem Material verkrustet und verkohlt

häufig ein Teil im Rohr, ehe er in die Verbrennungszone gelangt. Dieser Anteil wird nach Beendigung des Zutropfens vorsichtig mit der Flamme eines Teclubrenners verbrannt, indem man bei der Verbrennungszone mit kleiner Flamme beginnt, letztere allmählich vergrößert und sie dann langsam nach der Auftröpfstelle hin verschiebt. Nach der Verbrennung der je nach dem Schwefelgehalt des Untersuchungsmaterials benötigten kleineren oder größeren Mengen (man wird in der Regel mit Mengen von 0,5 bis 5 g auskommen können) öffnet man vorsichtig den Hahn der Sicherheitsflasche und stellt die Wasserstrahlpumpe ab. Die Wasserstoffsuperoxydlösungen werden quantitativ in einen Erlenmeyerkolben von etwa 750 cm<sup>3</sup> Inhalt übergeführt. Falls sie feinverteilten Ruß enthalten, werden sie hierbei filtriert. Die Lösung in dem Erlenmeyerkolben wird dann zur Entfernung der gelösten Kohlensäure aufgekocht, und nach dem Abkühlen wird die gebildete Schwefelsäure mittels  $\text{NaOH}$  und Phenolphthalein bis zur eben beginnenden Rosafärbung titriert. Statt die beiden Wasserstoffsuperoxydlösungen zu vereinigen, kann man sie natürlich auch getrennt titrieren. Zeigt dann nach Anwendung hintereinander geschalteter Absorptionsgefäße die Titration der zweiten Lösung keinen Schwefelsäuregehalt an, wie dieses in der Regel der Fall ist, so hat man dadurch die Bestätigung, daß die Absorption der gebildeten schwefeligen Säure quantitativ erfolgt ist. Durch Rückwägung des Tropfrichters ermittelt man die zur Verbrennung gelangte Menge des Untersuchungsmaterials.

Die Berechnung des Schwefelgehaltes erfolgt nach der Gleichung:

$$\% \text{S} = \frac{v \cdot 0,08}{E}$$

wobei E die verbrauchte Substanzmenge in Gramm und v die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter  $\text{NaOH}$  nach Abzug der dem Säuregehalt von 200 cm<sup>3</sup> 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung entsprechenden Kubikzentimeter (durch Blindversuch zu ermitteln) bedeuten.

## 2. Bestimmung im festen und halbfesten Material.

Die Abweichungen der in Frage kommenden Apparatur von der für flüssiges Material verwendeten sind aus der Abbildung 2 ersichtlich.

Das Untersuchungsmaterial wird in ein Porzellanschiffchen von bekanntem Gewicht eingewogen. Das Schiffchen wird zunächst in den vorderen, aus dem Ofen herausragenden Teil des Verbrennungsrohres hineingebracht, wobei man es zweckmäßig auf eine an einem Ende mit einem Bohrloch versehene Tonunterlage setzt, um ein etwaiges Anbacken in der Glühzone mit Sicherheit zu vermeiden. Das Rohr wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschlossen. Durch die eine Bohrung des Stopfens ist die primäre Luftzuführung geleitet, durch die andere Bohrung ein Glasstab, der an seinem in das Rohr hineinragenden Ende in einen spitzen Haken ausläuft. Die Einregulierung der Luftströme erfolgt auch hier wie bereits beschrieben. Mit Hilfe des Glasstabes, dessen Haken in das Loch der Tonunterlage eingeführt wird, nähert man das Schiffchen allmählich der Brennbarkeit des Materials entsprechend, der rotglühenden Verbrennungszone und schiebt es schrittweise in sie hinein. Sollte hierbei einmal infolge zu starker Verbrennung die Substanz z. T. entflanzen, wodurch meist Rußabscheidung eintritt, so ziehe man das Schiffchen mit Hilfe des Glashakens sofort zurück, worauf die Flamme erlischt, und verfahren entsprechend vorsichtiger. Ist der Inhalt des Schiffchens verbrannt, so kann man grundsätzlich noch weitere Füllungen des Schiffchens bei einer derselben Bestimmung verbrennen.

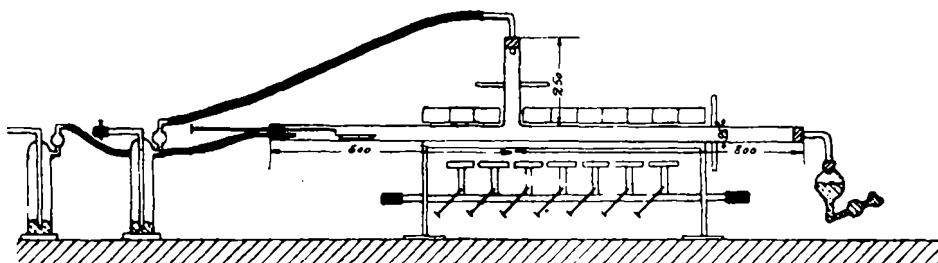


Abb. 2.

Die Aufarbeitung erfolgt in der Weise, wie es in der Vorschrift für flüssiges Material beschrieben ist. Rückwägung des Schiffchens nach der Verbrennung ergibt den Aschegehalt.

Bei einigen Asche hinterlassenden Substanzen, z. B. Kohle, wird nach diesem Verfahren nur der flüchtige Schwefel bestimmt; der nichtflüchtige Schwefel bleibt in der Asche zurück und kann hierin für sich gravimetrisch als Sulfat bestimmt werden. Man ist somit in der Lage, den schädlichen, in die Abgase gehenden Schwefel getrennt von dem unschädlichen, in der Asche zurückbleibenden zu erfassen.

Für zähe Flüssigkeiten verwendet man eine dem Material angepaßte erweiterte Capillare oder verbrennt manche überhaupt besser im Schiffchen, z. B. Teere.

Bei Substanzen mit höherem Schwefelgehalt (mit mehreren Prozenten) wird man, sofern man eine größere Substanzmenge verbrannt hat, zweckmäßigerweise eine stärkere Kalilauge als die angegebene  $\text{NaOH}$  benutzen, um nicht so eine unnötig große Anzahl von Kubikzentimetern einer schwachen Lauge verwenden zu müssen. Die Berechnungsformel ändert sich dann, z. B. bei Verwendung einer  $\text{Na}_2\text{O}$ , in:

$$\% \text{S} = \frac{v \cdot 1,6}{E}$$

Bei der Titration der Wasserstoffsuperoxydlösung wurde vorgeschrieben, nur bis zur eben beginnenden Rosafärbung zu titrieren. Dieses hat seinen Grund darin, daß, wie wir durch Blindversuche feststellen konnten, bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd die Neutralisation einer Säure schon bei der eben beginnenden Rosafärbung erreicht ist, während zur Erzielung der üblichen

ausgeprägten Rotfärbung noch ein die Bestimmung fälschender Überschuß an Alkali notwendig ist.

Neuerdings sprechen Fischer und Heß<sup>4)</sup> die Ansicht aus, daß sich bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen stets auch etwas SO<sub>3</sub> bildet, das von der wäßrigen Absorptionslösung nicht quantitativ absorbiert wird, wodurch nach diesen Autoren unter Umständen ein geringer Fehler auftreten kann. Bei den bislang von uns untersuchten Materialien haben wir eine derartige Beeinträchtigung nicht feststellen können. Jedenfalls ergibt sich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens aus der guten Übereinstimmung der erhaltenen Werte der sowohl nach der neuen Methode als auch in der Stahlbombe untersuchten Materialien. Sollte bei bestimmten Verbindungstypen die SO<sub>3</sub>-Bildung ein stärkeres Ausmaß annehmen, so läßt sich dennoch, wie dieses Fischer und Heß (l. c.) zeigen, die Absorption des SO<sub>3</sub> durch Einschaltung feuchter Glasfilter vollständig machen. Jedenfalls muß dann auch die Glasapparatur hinter der Verbrennungszone, in der sich Schwefelsäure kondensieren kann, ausgespült und diese Waschflüssigkeit mit zur Bestimmung herangezogen werden.

Enthält das Untersuchungsmaterial nur geringe Mengen an Stickstoff in einer Bindungsform, wie es z. B. in Heizölen, Kohle, Teer, Pech, Asphalt der Fall ist, so wird hierdurch, wie die Praxis zeigt, die maßanalytische Erfassung der Schwefelsäure nicht beeinträchtigt. Erfolgt doch die Abgabe des Stickstoffs aus vielen organischen Verbindungen bei der Verbrennung in elementarer Form. Bei gewissen Verbindungen tritt jedoch der Stickstoff bei der Verbrennung in Form von Salpetersäure, aber bisweilen auch in Form von Ammoniak auf. Liegen also wesentliche Beimengungen solcher Verbindungstypen vor, oder will man den Schwefel in Verbindungen bestimmen, die gleichzeitig Stickstoff im Molekül enthalten, so kann der genannte Fall eintreten, daß Salpetersäure bzw. auch Ammoniak in den Verbrennungsgasen vorhanden sind, so daß die titrimetrische Bestimmung der Schwefelsäure unzuverlässig wird. In diesem Falle kann trotzdem die neue Methode zur Anwendung kommen, nur muß dann die Erfassung der Schwefelsäure gravimetrisch erfolgen. In Zweifelsfällen zweigt man einen aliquoten Teil der Absorptionslösung ab und prüft auf

<sup>4)</sup> Erdöl u. Teer 1929, 83.

### Zur Frage der Kieselsäurebestimmung in Mineralwässern\*).

Von Dr. L. Fresenius.

Chemisches Laboratorium Fresenius, Wiesbaden.

Die von mancher Seite mit angeblich abnorm hohen Kieselsäuregehalten von Mineralwässern betriebene Reklame hatte F. W. Sieber auf der Tagung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes in Badenweiler zu einer im Interesse der reellen Bäder besonders dankenswerten Warnung veranlaßt<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang damit hatte sich Sieber auch mit der Zuverlässigkeit der Kieselsäurebestimmung in Mineralwässern überhaupt beschäftigt und eine Reihe von Fehlerquellen hierfür zusammengestellt. Zwei davon sind rein analytischer Natur, nämlich einmal die Möglichkeit, daß durch mangelhafte Abscheidung der Kieselsäure zu niedrige oder durch Unterlassen des Fluorierens der gewogenen Kieselsäure zu hohe Werte gefunden werden können, zum anderen die Gefahr, daß infolge des Herauslösens von Silicaten aus dem Flaschenglas zu hohe Kieselsäurewerte erhalten werden. Beide Fehlerquellen spielen zweifellos eine gewisse Rolle. Da aber, namentlich aus dem Schlußsatz der Mitteilung von Hundeshagen und

\* Eingegangen am 22. August 1931.

<sup>1)</sup> Vgl. Hundeshagen u. Sieber, diese Ztschr. 44, 683 [1931].

Salpetersäure und Ammoniak. Je nach dem Ausfall entscheidet es sich, ob die Bestimmung titrimetrisch oder gravimetrisch zu Ende geführt wird.

Auch bei halogenhaltigen Substanzen ist die Methode anwendbar, sofern die Aufarbeitung gravimetrisch erfolgt.

Die gravimetrische Aufarbeitung erlaubt ferner die Anwendung der Methode auch bei der Anwesenheit flüchtiger anorganischer Bestandteile im Untersuchungsmaterial, die eine titrimetrische Bestimmung ausschließen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die Anwendbarkeit auch auf Gemenge von organischem und anorganischem Material, wie Moor, Schlamm u. a., erstreckt.

### Analytische Belege.

Schwefelgehalt in	Neue Methode %	Lampe- methode %	Bomben- methode %
Treiböl X . . . . .	0,65	0,65	0,61 0,56
Treiböl Y . . . . .	1,13	1,13	1,08 1,12
Benzol „Kahlbaum“ . . . . .	0,0	0,0	0,0 0,0
90er Benzol . . . . .	0,29	0,30	0,30
Lösungsbenzol I . . . . .	0,05	0,03	
Lösungsbenzol II . . . . .	0,07	0,08	
Schwerbenzol . . . . .	0,25	0,23	
Abgetropftes Schweröl . . . . .	0,74	0,76	0,69 0,78 } Unter Zusatz von Alkohol
Acenaphthenfraktion . . . . .	0,59	0,58	0,43
Rhoer Steinkohlenteer . . . . .	0,80	0,80	versagt 0,82
Entwässerter Stein- kohlenteer . . . . .	0,96	0,94	versagt
Steinkohlenteerpech . . . . .	0,67		0,74
Erdölasphalt, mexikanisch . . . . .	6,20	6,12	6,04
Fettfußkohle . . . . .	1,78		1,82
Entwässerte Braunkohle a) Flüchtiger S . . . . .	0,27	0,25	
b) S in der Asche . . . . .		0,70	
		0,95	0,90
Kautschuk a) Flüchtiger S . . . . .	4,01	3,99	
b) S in der Asche . . . . .	0,39		
		4,40	
Chromleder a) Flüchtiger S . . . . .	0,38	(gravimetrisch bestimmt)	
b) S in der Asche . . . . .	1,86		
		2,24	
Weißes Hühnereiweiß . . . . .	0,09	(gravimetrisch bestimmt)	

[A. 176.]

Sieber<sup>1)</sup>, der Eindruck hervorgerufen werden könnte, daß besonders in älteren Mineralwasseranalysen häufiger mit ihnen zu rechnen wäre, so möchte ich doch darauf hinweisen, daß auf beide Fehlerquellen schon in der Anleitung zur quantitativen Analyse von R. Fresenius Rücksicht genommen wird. Die Notwendigkeit vollständigen Trocknens wird bereits in der ersten Auflage (1845) deutlich erwähnt. Ein Hinweis auf das Fluorieren findet sich zuerst in der III. Auflage, S. 243 (1853). Die seit mehr als 50 Jahren übliche Analysenvorschrift steht in der VI. Auflage, Bd. II, S. 185 (1877–1887). Es heißt dort selbst bezüglich der Kieselsäure „Man verdampft völlig zur Trockne... Nach dem Wägen wird sie mit reinem Fluorammonium oder reiner Fluß- und Schwefelsäure erhitzt. Etwa nicht verflüchtigte Anteile werden in Abzug gebracht.“ Dabei wird noch auf den Abschnitt über die Bestimmung der Kieselsäure, in dem sich weitere Angaben bezüglich der vollständigen Abscheidung durch wiederholtes Eindampfen und über das Fluorieren finden, verwiesen. Als Flaschen für die Entnahme der Wasserproben werden in der allgemeinen Anleitung besondere weiße Flaschen gefordert, bei denen, was allerdings nicht ausdrücklich bemerkt ist, ein Auflösen der Glassubstanz durch das Mineralwasser innerhalb der kurzen Zeit, die zwischen Probenahme und Beginn der Analyse liegt, wohl kaum in Frage kommt.

Die von R. Fresenius stammenden Vorschriften für die Analyse der Mineralwässer sind dann später von L. Grün-