

# Über die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten

Von Dr. HANS SENF u. Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL

Aus dem Laboratorium der Fa. G. Schuy Nachf.

in Nürnberg-Doos

und dem chemischen Institut der Universität Würzburg

Eingeg. 22. März 1937

Wie S. 334 gezeigt worden ist, lieferte die Überprüfung der von *Grote* und *Krekeler*<sup>1)</sup> im Jahre 1933 zur Bestimmung von Schwefel in festen und flüssigen Brennstoffen entwickelten Apparatur auf ihre allgemeine Verwendbarkeit für die Zwecke des organischen Chemikers so günstige Ergebnisse, daß sie allgemein an Stelle der umständlichen und kostspieligen *Carius*-Bestimmung empfohlen werden konnte<sup>2), 3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde nun untersucht, ob man die *Grote*-Apparatur auch zur Bestimmung von Schwefel in geeigneten anorganischen Verbindungen benutzen könne.

Die neue Methode beruht auf der rückschlagsicheren Verbrennung von Substanzen in einem Quarzrohr im Luftstrom und der Absorption des entstehenden Schwefeltrioxyds in einer besonders konstruierten Vorlage mit eingeschmolzenem Glasfilter. Die Vorlage ist so beschaffen, daß auch bei einem lebhaften Luftstrom die hydratisierten Schwefeltrioxydteilchen völlig aggregiert werden. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Natronlauge titriert.

Die Schwefelsäure- und Zellstoffindustrie Deutschlands verarbeitet jährlich einige hunderttausend Tonnen Schwefel in Form von Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz<sup>4)</sup>. An bestimmmbaren anorganischen Verbindungen kamen daher in erster Linie die leicht abröstbaren Sulfide wie Schwefeleisen und die Schwefelkiese in Frage. Der natürliche Schwefelkies enthält an Sulfiden im wesentlichen Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) als Hauptbestandteil, dann Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ), Kupferglanz ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) und Spuren von Arsenkies ( $\text{FeAsS}$ ). Wegen der Betriebskontrolle in Schwefelsäurefabriken wichtig war vor allem die Einbeziehung von Schwefelkiesabbränden, die neben geringen Mengen unverrosteter Sulfide stets auch Sulfate ( $\text{FeSO}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) enthalten. Letztere entstehen im wesentlichen durch Sulfatierung beim Abrösten<sup>5)</sup>. Es zeigte sich, daß in der *Grote*-Apparatur die Sulfide und die sulfidischen Erze ohne jede Schwierigkeit quantitativ abgeröstet und die Abbrände quantitativ fertig geröstet werden konnten.

Daß auch die Bestimmung von Sulfaten möglich sein mußte, war zu erwarten. Denn man weiß ja längst, daß Sulfate schwach positiver Metalle beim Glühen  $\text{SO}_3$  abgeben und in Oxyd übergehen. Ebenso selbstverständlich dabei ist die von der Temperatur abhängige Dissoziation des primär gebildeten Schwefeltrioxyds in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Die thermische Zersetzung erfolgt bei recht verschiedenen Temperaturen; Eisen(II)-sulfat ist am leichtesten, Zinksulfat am schwierigsten zu spalten. Von Gips, der erst bei über 1200° aufgespalten wird, soll in diesem Zusammenhang abgesehen werden; eine solch hohe Temperatur ist im Laboratorium nicht ohne weiteres erreichbar, und außerdem enthält Gips einen für die Schwefelsäuredarstellung nicht verwertbaren Schwefel. Eisen(II)-sulfat dissoziert schon unter 600°<sup>6)</sup> Kupfersulfat über 700°<sup>7, 8)</sup> und Zinksulfat erst über

800°<sup>9, 10)</sup>. Alle diese Zersetzungstemperaturen lassen sich mit einem Gebläse leicht erreichen.

Die an den erwähnten Substanzklassen durchgeführten Bestimmungen lieferten recht günstige Ergebnisse. Für die Praxis besonders wichtig erscheint die Möglichkeit der Vermeidung der zeitraubenden gravimetrischen Sulfatbestimmung. Eine rasche Durchführung der Analysen bedeutet für manche Fragen der Betriebskontrolle aus naheliegenden Gründen einen Fortschritt. In dieser Beziehung ist die neue Methode auch klar den auf ähnlicher Grundlage aufbauenden Verfahren von *Dennstedt* und *Haßler*<sup>11)</sup> und von *Heczkó*<sup>12)</sup> überlegen. Dies gilt besonders auch in bezug auf Einfachheit der Apparatur und quantitative Absorption des Schwefeltrioxyds.

Die Apparatur, deren Handhabung recht einfach ist, besteht in der Hauptsache aus einem Quarzrohr, in das eine durchlöcherte Klarscheibe und zwei Quarzfritten eingeschmolzen sind und einer mittels Schleiß anschließbaren Vorlage mit Tropfenfänger<sup>13)</sup>. Die Vorlage füllt man mit 3%igem, säurefreiem Wasserstoffsperoxyd (aus Perhydrol-Merck zur Analyse) und schließt sie durch schwaches ineinanderdrehen der Schlitte spannungsfrei an das Quarzrohr an. Die fein gepulverte Substanz kommt in einem Porzellanschliffchen bis auf etwa 20 mm vor die durchlöcherte Klarscheibe des Rohres. Mittlerweile kann man den Breitbrenner unter dem Ofenaufsatz, der das Rohr zwischen den beiden Quarzfritten umschließt, entzünden. Man erhitzt diesen Rohrteil so, daß nur die erste Quarzfritte auf schwache Rotglut kommt; im übrigen soll aber die Temperatur 400° nicht wesentlich übersteigen<sup>14)</sup>. Mittels einer Wasserstrahlpumpe, die man an den Tropfenfänger auf der Vorlage anschließt, saugt man einen Luftstrom in flotter Blasenfolge durch die Apparatur. Der Luftstrom wird durch Waschen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und starker KOH gereinigt und mit  $\text{CaCl}_2$  in einem Trockenturm getrocknet. Nun kann mit dem Erhitzen der Substanz begonnen werden. Die Schnelligkeit des Erhitzens hängt ganz von der zu analysierenden Verbindung ab. Sulfate und Abbrände kann man rascher, Sulfide und Kiese muß man dagegen vorsichtig erhitzen und auf die notwendige Temperatur bringen<sup>15)</sup>. Gegen Ende der Bestimmung kann mit voller Gebläseflamme gearbeitet werden. Das bei der thermischen Zersetzung bzw. Verbrennung des Schwefels sich bildende  $\text{SO}_2$  oxydiert sich zum größten Teil an den Quarzfritten und den Wänden des Rohres zu  $\text{SO}_3$ , welches als dichter Nebel in die Vorlage übertritt. Wenn keine  $\text{SO}_3$ -Nebel mehr sichtbar sind, werden Schiffchen und Rohr noch etwa 15 min stark durchgeglüht. Das Erhitzen von Sulfaten und Abbränden im Rohr soll höchstens 45 min, das Rösten von Sulfiden höchstens 60 min dauern. Nach Beendigung der Analyse stellt man den Luftstrom ab und nimmt Vorlage und Rohr auseinander. Die Absorptionsvorlage wird dreimal unter Zuhilfenahme eines kleinen Gummibläses gut ausgespült. Auch das Quarzrohr spült man nach dem Erkalten dreimal durch; dabei setzt man es mittels eines Korkstopfens auf eine Saugflasche auf. Nach dem Trocknen ist das Rohr wiederum für die nächste Bestimmung bereit. Die vereinigten Waschwasser werden in üblicher Weise mit Natronlauge titriert.

An Kupfer- und Zinksulfat sind die in Tab. 1 niedergelegten Ergebnisse erhalten worden. Durch Fällung ermittelte man in dem benutzten  $\text{CuSO}_4$  12,85% S und im

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **46**, 106 [1933].

<sup>2)</sup> Schöberl u. Mitarb., ebenda **50**, 334 [1937].

<sup>3)</sup> Die gesamte Apparatur ist im Handel erhältlich.

<sup>4)</sup> Vgl. Roessner, Chem. Fabrik **10**, 101 [1937].

<sup>5)</sup> Gips kann in dem natürlichen Material bereits vorhanden sein.

<sup>6)</sup> Gmelin, 8. Auflage, Eisen, Teil B, System-Nr. 59, S. 398.

<sup>7)</sup> Gmelin-Kraut, 7. Auflage, Bd. V, 1, S. 841.

<sup>8)</sup> Bei zu geringer Temperatur können sich basische Sulfate bilden.

<sup>9)</sup> Eisenoxyd beschleunigt die Zersetzung von  $\text{ZnSO}_4$ .

<sup>10)</sup> Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Berlin 1932, Bd. 11, S. 477.

<sup>11)</sup> Z. analyt. Chem. **50**, 748 [1911].

<sup>12)</sup> Einzelheiten über Beschreibung und Handhabung der Apparatur müssen in den angeführten Mitteilungen von *Grote* u. *Krekeler* und von *Schöberl* u. Mitarb. nachgesehen werden.

<sup>13)</sup> Bekanntlich beginnt  $\text{SO}_3$  schon oberhalb 400° in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zu dissoziieren.

<sup>14)</sup> Hier würde sich die Verwendung eines elektrischen Ofens mit der Möglichkeit einer Temperaturregulierung sehr lohnen.

$\text{ZnSO}_4$  17,51 % S. Man erkennt ohne weiteres, wie wesentlich beim Zinksulfat genügend hohes Erhitzen ist. Beim Kupfersulfat würde bereits Durchglühen mit dem Teclubrenner genügen.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Substrat	Einwaage in g	cm³ $\text{n}/_10 \text{NaOH}$	% S	Differenz	Art des Erhitzens
1	$\text{CuSO}_4$	0,5	7,95	12,75	-0,1	Teclu-Brenner
2		0,5	8,05	12,9	+0,05	Teclu-Brenner
3		0,5	8,0	12,8	-0,05	Gebläse
4	$\text{ZnSO}_4$	0,5	9,8	15,7	-1,81	2 h mit Teclu-
5		0,5	10,04	16,1	-1,41	3 h Brenner
6		0,5	11,02	17,85	+0,14	Gebläse
7		0,5	11,02	17,65	+0,14	Gebläse
8		0,5	10,9	17,45	-0,06	Gebläse

Auch bei der Analyse von Schwefeleisen<sup>16)</sup> traten keine Schwierigkeiten auf (Tab. 2). Es sind zwei Sorten mit einem nach dem Bromsalzsäure-Verfahren<sup>17)</sup> ermittelten S-Gehalt von 30,76 und 28,92% analysiert worden.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Einwaage in g	cm³ $\text{n}/_10 \text{NaOH}$	% S	Differenz
9	0,5	19,2	30,75	-0,01
10	0,5	19,1	30,6	-0,16
11	0,5	18,0	28,85	-0,07
12	0,5	18,05	28,95	+0,03

Tab. 3 enthält die Analysen von verschiedenen Schwefelkiesen. Trotz des hohen S-Gehaltes können auch hier bei vorsichtigem Abrösten brauchbare Ergebnisse erhalten werden. Nur in den beiden ersten Kiesproben war Gips vorhanden. Wichtig ist hier vor allem, daß stets genügend Luft vorhanden ist. Die Schnelligkeit des Erhitzens hängt also ganz von der Luftzufuhr ab. Bei S-Abscheidung im Rohr ist die Analyse zu verwerfen. Vielleicht wäre hier das Arbeiten im  $\text{O}_2$ -Strom vorteilhaft.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Substrat	% S (Lunge)	Einwaage in g	cm³ $\text{n}/_10 \text{NaOH}$	% S	Differenz
13	Kies frei von Cu u. Zn ..	40,95	0,25	12,55	40,2	-0,75
14			0,25	12,6	40,35	-0,6
15	Feinkies .....	46,72	0,25	14,65	46,95	+0,23
16			0,25	14,75	47,3	+0,58
17	Stückkies .....	44,52	0,25	13,9	44,55	+0,03
18			0,25	13,85	44,4	-0,12

Schließlich sind in Tab. 4 die Ergebnisse an Kiesabbränden verzeichnet. Die Werte stimmen gleichfalls mit den nach Lunge erhaltenen sehr gut überein. Die zweite Abbrandprobe war gipshaltig, und zwar lagen 0,69% S als  $\text{CaSO}_4$  vor. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich zwischen den beiden Bestimmungsmethoden nur eine Differenz von +0,03%. In der dritten Abbrandprobe waren beträchtliche

<sup>16)</sup> Handelspräparat der Fa. Schuy, Nürnberg-Doos.<sup>17)</sup> Lunge-Berl., I. c., S. 1420.

Kupfer- und Zinkmengen. Jedoch zeigten sich auch hierbei keine Schwierigkeiten.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Substrat	% S (Lunge)	Einwaage in g	cm³ $\text{n}/_10 \text{NaOH}$	% S	Differenz
19	Feinkies-Abbrand	3,70	0,5	11,3	3,62	-0,08
20			0,5	11,3	3,62	-0,08
21	Stückkies-Abbrand frei von Cu u. Zn	2,30	0,5	5,1	1,64	-0,66
22			0,5	5,1	1,64	-0,66
23	Stückkies-Abbrand	15,4	0,5	9,54	15,3	-0,1
24			0,5	9,64	15,46	+0,06

Nach den bei den Modellanalysen erzielten günstigen Erfahrungen ist die neue Methode dann in den Betrieb übernommen worden. In der nächsten Tabelle finden sich die innerhalb einer Zeitspanne von zehn Tagen zur normalen Betriebskontrolle der Schwefelsäurefabrikation durchgeführten Analysen:

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Substrat	% S (Lunge)	Einwaage in g	cm³ $\text{n}/_10 \text{NaOH}$	% S	Differenz
25	Kies-Abbrand, frei von Cu u. Zn ..	2,51	1,0	12,2	1,95	-0,56 <sup>18)</sup>
26			1,0	12,25	1,96	-0,55
27	Feinkies-Abbrand	3,64	0,5	11,7	3,75	+0,11
28			0,5	11,8	3,78	+0,14
29	Stückkies-Abbrand	11,68	0,5	7,18	11,52	-0,16
30			0,5	7,24	11,6	-0,08
31	Feinkies .....	48,54	0,25	15,05	48,25	-0,29
32			0,25	15,1	48,4	-0,14
33	Kies frei von Cu u. Zn ..	42,64	0,25	13,2	42,3	-0,34 <sup>19)</sup>
34			0,25	13,2	42,3	-0,34
35	Stückkies .....	43,68	0,25	13,55	43,4	-0,28
36			0,25	13,6	43,6	-0,08

Im Laboratorium der Fa. G. Schuy Nachf. in Nürnberg-Doos wird nun seit mehr als einem Jahr nach dieser eleganten Methode zur größten Zufriedenheit gearbeitet. Ihre Vorteile besonders hinsichtlich einer für den Betrieb nicht unwichtigen Zeitersparnis treten so offensichtlich zutage, daß sie als der alten Lungenischen Methode<sup>20)</sup> wesentlich überlegen angesehen werden muß.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Grote-Apparatur sind naturgemäß mit den dargelegten Beispielen noch nicht erschöpft. Wünschenswert wäre vor allem die Einbeziehung noch weiterer Sulfide und Sulfate und anderer anorganischer Schwefelverbindungen. Vielleicht läßt sich damit auch die analytische Zusammensetzung von Sulfatgemischen ermitteln. Jedenfalls scheint die Apparatur für die Untersuchung einer Reihe pyrogener Zersetzungreaktionen geeignet zu sein. Ergänzende Versuche in den angedeuteten Richtungen sind beabsichtigt. [A. 47.]

<sup>18)</sup> 0,56% S liegen in diesem Abbrand als Gips vor.<sup>19)</sup> Auch hier ist Gips vorhanden.<sup>20)</sup> Lunge-Berl., S. 469.

## GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Zur Verwertung von Gutachten zu Werbezwecken. (Aus amtlichen Erläuterungen des Werberates der deutschen Wirtschaft — „Wirtschaftswerbung“ 4, 21ff. [1937].) Gutachten dürfen zur Werbung nur benutzt werden, wenn sie von wissenschaftlich oder sachlich hierzu berufenen Personen unter Angabe von deren Namen, Beruf und Anschrift erstattet werden. Der Inhalt der Gutachten muß sachlich richtig sein; er darf nicht eine Herabsetzung des Wettbewerbers enthalten. In der Werbung werden häufig wissenschaftliche Aufsätze über bestimmte Erzeugnisse veröffentlicht, die von Persönlichkeiten verfaßt sind, die an der Herstellung der fraglichen Erzeugnisse beteiligt sind. Grundsätzlich ist hiergegen nichts einzuwenden. Es muß aber in Erscheinung treten, daß der Verfasser der Abhandlung in dem herstellenden Werk beschäftigt ist. Andernfalls könnte der Eindruck erweckt werden, es handele sich um die unparteiische Äußerung einer unbeteiligten Persönlichkeit, während es sich in Wirklichkeit um die Veröffentlichung einer beteiligten Partei handelt. Auch die Verwendung von Auszügen aus Gutachten ist grund-

sätzlich gestattet. Es muß jedoch die Sicherheit gegeben sein, daß der Auszug singgemäß mit dem Gutachten übereinstimmt. Wenn Auszüge aus Gutachten in Werbeschriften veröffentlicht werden, ist im übrigen darauf zu achten, daß deutlich zu erkennen ist, wo das Gutachten aufhört und die eigene Werbung der Firma, die das Werbeblatt herausgibt, beginnt. [GVE. 8.]

Besteuerung von Einkünften aus Rezepten, die ein im Auslande ansässiger Chemiker einem inländischen Betrieb übermittelt. (Entscheidung des Reichsfinanzhofes vom 5. August 1936 — VI A 208/36 — Reichssteuerbl. 1936 S. 1132 Nr. 931 — Auszug.) Der Beschwerdeführer ist Chemiker, er wohnt im Ausland. Eine eigene Betriebsstätte im Inland hat er nicht. Streitig ist, ob er aus der Überlassung eines chemisch-technischen Rezeptes an eine deutsche Firma mit den laufenden Vergütungen, die er in Form einer Umsatzprovision auf Grund eines 1926 geschlossenen Vertrages von der deutschen Firma erhält, in Deutschland steuerpflichtig ist.