

# Schnellverfahren zur Schwefel-Bestimmung in Baustoffen, insbesondere in Trümmerschutt und seinen Aufbereitungsprodukten

Von Dr. J. FISCHER, Frankfurt

Aus dem Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Im Stickstoffstrom wird aus Trümmerschutt bei 1350° SO<sub>2</sub> ausgetrieben und nach Absorption in neutraler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung direkt als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titriert. Von 0,05–5% S können mit ausreichender Genauigkeit rasch bestimmt werden.

Die übliche Schwefel-Bestimmung in Baustoffen usw. durch Lösen des Analysenguts in Säure und Fällen des Schwefels als Bariumsulfat ist langwierig. Sie erfordert sorgfältiges Arbeiten, ohne daß infolge zahlreicher Fehlermöglichkeiten dabei besonders große Genauigkeiten erzielt werden. Durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf 1350° gelingt es einfach, den Schwefel als SO<sub>2</sub> aus der Untersuchungssubstanz auszutreiben. Nach dem Absorbieren in neutraler Wasserstoffsperoxyd-Lösung kann die daraus gebildete Schwefelsäure mit eingestellter Lauge unmittelbar titriert werden. Die Ausführung erfordert keine besondere Geschicklichkeit. Da eine Analyse auch nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, ist die Methode für Reihenbestimmungen besonders geeignet.

Dies Verfahren entspricht einem von Holthaus<sup>1)</sup> angegebenen zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl. Bei ihm wird allerdings das Eisen im Sauerstoffstrom verbrannt, während es sich hier im wesentlichen um thermische Dissoziation von Sulfaten handelt. Am Holthaus'schen Verfahren ist mancherlei verbessert worden<sup>2)</sup>. Eine sehr zweckmäßige und einfache Form — die auch wir verwendeten — hat Kempf<sup>3)</sup> gegeben. Die Apparatur war komplett im Handel<sup>3)</sup> erhältlich. Ihre Zusammenstellung mit Laboratoriumshilfsmitteln bereitet keine besonderen Schwierigkeiten; die erforderliche Glasbläserarbeit ist gering.

Zum Erhitzen des Analysengutes diente die für die Kohlenstoffbestimmung im Stahl übliche Anordnung mit einem Silbtabofen, einem sog. Marsofen, als Heizquelle. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement außen am unglasierten Porzellanrohr in der Mitte des Ofens gemessen. Sie lag ca. 120° niedriger als die im Rohrinne — an der Stelle, an der sich bei der Analyse das Schiffchen befindet — mit Hilfe eines zweiten Thermoelementes ermittelte. Die in dieser Arbeit gemachten Temperaturangaben sind die wahren Temperaturen des Analysengutes im Schiffchen.

Der Stickstoff — eine reine Qualität mit sehr geringem Sauerstoffgehalt — wurde einer Stahlflasche entnommen. Die Verwendung eines Reduzierventiles ist zu empfehlen. Das Gas passierte vor dem Ofeneintritt eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und einen Trockenturm, je zur Hälfte mit Natronkalk und Calciumchlorid gefüllt. Nach dem Durchlaufen des Verbrennungsrohres ging der Stickstoff durch ein Glaswattfilter auf kürzestem Wege über einen Spezialhahn in das Absorptionsgefäß. Der Hahn gestattet, den Stickstoffstrom zu regulieren und ihn auch direkt — d. h. unter Vermeidung des Ofens — in das Absorptionsgefäß zu leiten, so daß das Verbrennungsrohr zur Beschickung geöffnet werden kann, ohne daß die Absorptionsflüssigkeit in das Einleitungsrohr zurücksteigt. Hierdurch wird ein Rückschlagventil oder die Notwendigkeit eines Ausspülens dieses Rohres bei jeder Analyse erspart. Der Spezialhahn kann auch durch einen gewöhnlichen Vierwegehahn, der es gestattet, wahlweise je zwei benachbarte Schenkel miteinander zu verbinden, ersetzt werden. Das Absorptionsgefäß, ein länglicher Glaszylinder, besitzt am Boden einen Dreiweghahn mit parallelen Schenkeln, der die Füllung des Gefäßes mit Absorptionsflüssigkeit aus einer höher gelegenen Vorratsflasche und seine Entleerung nach Beendigung der Bestimmung erlaubt. An das Gaseinleitungsrohr, das in das Absorptionsgefäß eingeschmolzen ist, ist am Ende eine Kugel angeblasen, die ein paar feine Löcher besitzt. Das Absorptionsgefäß dient gleichzeitig als Titrationsgefäß. Um die Titration mit elektrischer Indikation ausführen zu können, ist ferner eine Indikatorelektrode, ein kleines Platinblech, in das Gefäß eingeschmolzen.

Die Verbindung zur Vergleichselektrode wird durch einen mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Heber, dessen Enden mit Glasfritten verschlossen sind, hergestellt. Als Umschlagsselektrode dient eine Quecksilber(I)-acetat-Elektrode mit 2 n Natriumacetat-Lösung. Diese wurde von Kempf<sup>3)</sup> gewählt, weil sie das gleiche Potential besitzt wie die Indikatorelektrode (sauerstoff-umspültes Platinblech) am Neutralpunkt, so daß zur Titration nach dem völligen Austreiben des Schwefels aus der Probe nur bis zur Nullstellung eines der beiden Elektroden verbindenden Strommessers Lauge zuzutropfen ist. Unter unseren Versuchsbedingungen lag — wie durch Aufnahme einer Titrationskurve festgestellt wurde — der Äquivalenzpunkt (Wendepunkt) nicht genau bei

dem Strom Null. Um trotzdem auf Null titrieren zu können, wurde eine zusätzliche Spannung (von einer Trockenzelle über ein Potentiometer abgegriffen) in den Meßkreis gelegt. Die erwünschte Regulierung der Empfindlichkeit des Anzeigeinstrumentes ist durch den in der käuflichen Apparatur eingebauten Vorwiderstand nicht zu erreichen. Die optische Indikation unter Verwendung von Tashiro-Indikator ist kaum unbequem und liefert die gleichen Ergebnisse.

Die Mikrobürette der käuflichen Apparatur besitzt eine automatische Nullpunktseinstellung. Ihr Fassungsraum beträgt 4 cm<sup>3</sup>, ihre Teilung ist in 1/10 cm<sup>3</sup> ausgeführt. Die Bürette wird — ebenso wie das Absorptionsgefäß — bei zwei verschiedenen Stellungen eines geraden Dreiweghahnes gefüllt und geleert. Die Teilung der Bürette war einwandfrei, jedoch dürfte sich eine Nachprüfung des Nullpunkts empfehlen. Er lag bei uns um 0,06 cm<sup>3</sup> zu niedrig.

## Arbeitsvorschrift

Einwaagen bei Gehalten bis 0,5% S: 1 g, über 0,5% Einwaage: 0,1 g. Ofentemperatur 1350° C, Trägergas Stickstoff trocken, Erhitzungsdauer 5–10 min. Bei über 0,5% Schwefel ist das Erhitzen der Einwaage auf einer Unterlage von 0,1 g MgCO<sub>3</sub> (schwefel-frei) zweckmäßig. Auffangen der gasförmigen Reaktionsprodukte in 50 cm<sup>3</sup> am Analysenbeginn neutralisiertem Wasserstoffsperoxyd. Die Vorratslösung H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist (0,3proz. der besseren Haltbarkeit wegen ganz schwach angesäuert. Titration mit n/40 oder n/16 NaOH. Bei 1 g Einwaage entspricht 1 cm<sup>3</sup> n/40 Lauge 0,04% S, bei 0,1 g Einwaage entspricht 1 cm<sup>3</sup> n/16 Lauge 1% S. Die Laugen wurden durch exaktes Verdünnen konzentrierter Normallaugen hergestellt. Auf eine empirische Einstellung der Titrierlösung, durch die eine bessere Übereinstimmung mit den gravimetrischen Analysenwerten hätte erreicht werden können, wurde im Interesse der universelleren Anwendbarkeit bewußt verzichtet. Indikation elektrisch oder mit Tashiro-Indikator (100 cm<sup>3</sup> 0,03proz. alkohol. Lösung von Methylenrot + 15 cm<sup>3</sup> 0,1proz. wäßrige Lösung von Methylenblau; Indikatorfarbe sauer rot, alkali ch grün, am Umschlag praktisch farblos).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Reihe von Schwefel-Bestimmungen nach dem Schnellverfahren zusammengestellt. Wie die Zahlen zeigen, ist die Übereinstimmung von Parallelbestimmungen im ganzen untersuchten Bereich sehr befriedigend. Nur in einem Fall betrugen die Abweichungen 4%, im allgemeinen lagen sie weit darunter. Weniger gut als die Reproduzierbarkeit ist die Übereinstimmung mit den gravimetrisch bestimmten Werten, die ebenfalls in die Tabelle aufgenommen sind.

Probe Nr.	Schnellverfahren	Schwefel-Gehalt %		
		Mittel	Gravim. Wert	Differenz %
510	.04 .04	.04		
504	.16 .14	.15	.19	–.04
503	.15 .16	.16	.19	–.03
502	.17 .18	.18	.21	–.03
223	.14 .15	.15		
222	.21 .21	.21	.25	–.04
204	.48 .49	.49	.47	+ .02
200	.59 .61	.60	.58	+ .02
201	.55 .56	.56	.59	–.03
545	.59 .59	.59		
547	1.75 1.76	1.76	1.85	–.09
550	2.02 2.11	2.07	2.30	.23
549	2.37 2.42	2.40		

Tabelle 1. Vergleich der nach dem Schnellverfahren ermittelten Schwefel-Gehalte von Trümmerschutt mit den gravimetrisch bestimmten

<sup>1)</sup> C. Holthaus, Arch. Eisenhüttenw. 5, 95–100 [1931/32].

<sup>2)</sup> Hdbch. f. d. Eisenhüttenlab. 2, S. 56–59.

<sup>3)</sup> Lieferant Fa. Ströhlein, Düsseldorf.

Die gravimetrischen Bestimmungen erfaßten durch einen Schmelzaufschluß mit Soda und Natriumsuperoxyd im Eisentiegel den gesamten Schwefel-Gehalt der Proben. Nach dem Lösen der Schmelze und Filtrieren wurde ein aliquoter Teil mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt, das  $\text{BaSO}_4$  wie üblich über ein Papierfilter abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen.

Bei dem Schmelzaufschluß wird auch ein mehr oder weniger großer Teil der anwesenden Kieselsäure mit aufgeschlossen, so daß die Gefahr ihres Mitfallens zusammen mit dem  $\text{BaSO}_4$  besteht. Bei genügender Erfahrung und schnellem Arbeiten läßt sich dies im allgemeinen vermeiden. Gegebenenfalls muß die Kieselsäure nachträglich durch Abrauchen mit  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt werden. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß es bei der Untersuchung von Bauhilfsstoffen vielfach üblich ist, nur den in Säure löslichen Teil zu ermitteln, wodurch u. U. niedrigere Werte für den Schwefel-Gehalt gefunden werden. Die Werte der gravimetrischen Bestimmung sind fast ausnahmslos höher als die des Schnellverfahrens. Im Hinblick darauf, daß die Möglichkeit einer Verunreinigung des Bariumsulfats durch Kieselsäure nicht ausgeschlossen ist und die Werte des säurelöslichen Schwefels möglicherweise tiefer liegen, andererseits die Abweichungen nur in einem Fall die wünschenswerten und erstrebte Genauigkeit nicht erreicht, wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet.

Der Anwendungsbereich der Methode liegt bei Gehalten von 0,05 bis 5% S. Die untere Grenze ließe sich – falls ein Bedarf dafür vorläge – unschwer hinausschieben. Für höhere Gehalte reicht die Genauigkeit des Verfahrens im allgemeinen nicht mehr aus. Zahlreiche Versuche mit Gips, Bariumsulfat und Brandgips, die bezweckten, die Genauigkeit zu steigern, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde stets zu wenig Schwefel gefunden. Durch Zugabe verschiedener Zuschläge wurde versucht, das vollständige Austreiben des Schwefels zu erleichtern. Ein geringer Schwefelgehalt vieler an sich in Frage kommenden Substanzen verhindert dabei deren Anwendung. Als wirksame Zuschlagstoffe haben sich vor allem Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxyd und fein zerriebener Seesand erwiesen. Ein Einfluß der Basizität des Zuschlags oder des Schuttes

– insbesondere eine Erleichterung der  $\text{SO}_2$ -Austreibung durch  $\text{SiO}_2$  – war nicht festzustellen.

Ein Feuchtigkeitsgehalt des Stickstoffs verringerte ebenso wie Sauerstoff-Gehalt die Austreibgeschwindigkeit des Schwefels, so daß man zu Versuchsdauern kam, die das Verfahren uninteressant machten. Entsprechendes gilt von der Erhitzungstemperatur. Ihre Herabsetzung, die im Interesse der Lebensdauer der Silicestäbe und Ofenrohre sehr erwünscht gewesen wäre, führte zu untragbar langen Analysenzeiten.

Für orientierende Bestimmungen ist das Verfahren natürlich auch bei höherem S-Gehalt brauchbar. Zweckmäßigerweise wird dann – um nicht zu geringe Mengen einwiegen zu müssen – die Analysesubstanz mit Seesand im bekannten Verhältnis verdünnt, ihre Erhitzung auf einer Unterlage von Magnesiumcarbonat ausgeführt und der Faktor der Lauge empirisch ermittelt.

Das beschriebene Schnellverfahren hat sich bei der Untersuchung einer großen Zahl von Trümmerschuttproben bestens bewährt. Es verdient in allen Fällen, in denen laufend eine größere Zahl von Schwefel-Bestimmungen durchzuführen sind, vor der gravimetrischen Methode den Vorzug.

Die  $\text{SO}_3$ -Gehalte des Trümmerschutts schwanken von Stadt zu Stadt je nach der vorherrschenden Bauweise innerhalb beträchtlicher Grenzen. Sie betrugen für fünf süddeutsche Städte der Amerikanischen Besatzungszone:

- A. 1–3%  $\text{SO}_3$
- B. 4–8% „
- C. unter 2% „
- D. 4–6% „
- E. 4–6% „

Herrn J. Geyer danke ich für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Analysen.

Eingeg. am 5. März 1949. [A 210]

## Zuschriften

### Zur photometrischen Phosphorbestimmung

Von Dr. M. ZIMMERMANN, Leverkusen, Bayerwerk

Unter dem Titel „Beitrag zur Phosphat-Bestimmung in Kühlwässern“ ist in dieser Zeitschrift eine Arbeit von H. Rudy und K. R. Müller erschienen<sup>1)</sup>, in welcher am Schluß auf eine andere Veröffentlichung dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> in einer Form Bezug genommen wird, die bei einem Außenstehenden den Eindruck erwecken kann, daß die Methode durch die jetzt beschriebene überholt sei. Ich sehe mich daher veranlaßt, hierzu einige ergänzende Anmerkungen zu machen.

Die damals veröffentlichte Methode war in erster Linie für Verhältnisse vorgesehen wie sie beim Kesselspeisewasser vorliegen, also auch nicht für die Untersuchung von Kühlwässern speziell mit einem Gehalt von Metaphosphat gedacht, obwohl sich auch dieses nach Umwandlung in Orthophosphat damit bestimmen läßt. Was nun die Bestimmung des  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Gegenwart von Kieselsäure betrifft, ist in der Arbeitsvorschrift angegeben, daß bei einem Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> Bisulfat-Lösung bis zu 0,2 mg  $\text{SiO}_2$  in 50 cm<sup>3</sup> entsprechend 4 mg  $\text{SiO}_2$ /l  $\text{H}_2\text{O}$  getarnt werden können. Dies reicht durchaus aus, um in einem normalen Kesselspeisewasser den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ohne Störung durch  $\text{SiO}_2$  bestimmen zu können.

Genügt so die Methode für den damals gestellten Zweck, so besitzt sie für eine allgem. Anwendbarkeit natürlich verschiedene Nachteile. Als deren größter wurde schon damals die Störung durch Eisen, wie überhaupt durch größere Metallmengen, empfunden und erst in zweiter Linie die Störung durch größere  $\text{SiO}_2$ -Mengen. Dies war die Veranlassung, daß schon vor Jahren die Methode abgeändert wurde, wobei es gelang, alle diese Nachteile der ersteren zu vermeiden. Mit ihr gelingt es auch, den Einfluß der Kieselsäure praktisch vollkommen auszuschalten, und sie steht damit in einem gewissen Gegensatz zu der eingangs erwähnten Arbeit von H. Rudy und K. E. Müller. Die Veranlassung zu einer Überprüfung der photometrischen Phosphorsäure-Bestimmung ergab – wie oben erwähnt – die Unzulänglichkeit der Methode in Gegenwart von Eisen, und damit die Unmöglichkeit der Bestimmung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Kesselstein, Vanadinschlacken u. dgl. Das nächstliegende dabei war die Reduktion des Phosphormolybdänsäure-Komplexes nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung vorzunehmen. Man muß dann aber an Stelle von Hydrochinon Metol als Reduktionsmittel verwenden. Damit ist zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit verbunden, aber andererseits sind die Färbungen nach etwa einer halben Stunde über lange Zeit konstant und brauchen auch nicht vor der Messung einer Belichtung durch die Photometerlampe ausgesetzt zu werden. Es werden gebraucht:

- 1) Bisulfat-Lösung (35 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  zu 100 cm<sup>3</sup>)
- 2) Ammoniummolybdat-Lösung (50 g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  50 cm<sup>3</sup> conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aufgefüllt auf 1000 cm<sup>3</sup>)
- 3) Metol-Lösung (20 g und 1 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1000 cm<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 280 [1948]. <sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 55, 28 [1942].

Angewandt für die Bestimmung werden 20 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lösung bzw. einer entsprechenden Verdünnung. Dazu fügt man 0,4 cm<sup>3</sup> von 1), darauf 0,8 cm<sup>3</sup> von 2) und direkt anschließend 0,8 cm<sup>3</sup> von 3). Nach 30 min wird in einem Spektralphotometer z. B. Pulfrich-photometer mit Filter S 72 in 50 oder 250 mm-Küvetten die Extinktion gemessen. Aus den abgelesenen Extinktionswerten  $E_{50}$  bzw.  $E_{250}$  errechnet sich der Gehalt an Phosphorsäure zu:

$$\begin{aligned} \text{mg P}_2\text{O}_5 &= E_{50} \cdot 0,075 \text{ bzw.} \\ \text{mg P}_2\text{O}_5 &= E_{250} \cdot 0,015. \end{aligned}$$

Es interessierte nun die Beeinflussung der Reaktion durch Eisen und Kieselsäure.

In Gegenwart von 0,1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  und verschiedenen Mengen Eisen wurden nachstehende Extinktionswerte in 50 mm-Schicht gemessen:

mg $\text{Fe}^{3+}$	0,00	0,05	0,10	1,00	10,00
$E_{50}$	1,36	1,36	1,36	1,36	1,38
mg $\text{Fe}^{2+}$	0,00	0,05	0,10	1,00	10,00
$E_{50}$	1,36	1,36	1,36	1,36	1,37

Somit stört Eisen in beiden Oxydationsstufen, solange die Eigenfärbung der Eisen-Lösung in dem entsprechenden Spektralgebiet noch nicht meßbar ist, nicht. Dies ist also bei der vorliegenden Arbeitsweise bis zu 10 mg absolut der Fall. Zur Ausführung der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung wird zuerst Bisulfat-Lösung zugegeben. Sie macht den Einfluß kleiner Kieselsäuremengen, wie sie bereits durch die Reagenzien eingeschleppt werden, unwirksam. Darüber hinaus ist die Lösung notwendig und verstärkt die Reduktionswirkung des Metols, denn ohne diesen Zusatz sind die Färbungen viel weniger intensiv. Man kann so etwa 0,1 mg  $\text{SiO}_2$  absolut „tarnen“. Es wäre sehr erwünscht, wenn die Messung auch in Gegenwart von mindestens 1–2 mg  $\text{SiO}_2$  absolut, entsprechend 50–100 mg  $\text{SiO}_2$ /l, erfolgen könnte. Erfolg in dieser Hinsicht versprach nach bekannten Reaktionen in erster Linie die Zerstörung des Kieselsäure-Molybdänsäure-Komplexes durch Wein- bzw. Citronensäure. Dafür mußte jedoch zuerst einmal die Beeinflussung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Komplexes selbst durch diese Säuren bestimmt werden:

Zugesetzt mg Weinsäure:	0,00	0,50	5,00	10,0	20,0	50,0
Gemessen $E_{50}$ :	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,27
Zugesetzt mg Citronensäure:	0,00	20,0	50,0	100		
Gemessen $E_{50}$ :	0,67	0,67	0,00	0,00		

In 20 cm<sup>3</sup> dürfen somit max 20 mg Wein- bzw. Citronensäure vorhanden sein; bei höherer Konzentration wird auch der Phosphormolybdänsäure-Komplex zerstört. In Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  wurden folgende Extinktionen bei Zugabe von 20 mg Wein- bzw. Citronensäure gemessen:

mg $\text{SiO}_2$	0,00	0,50	1,00	5,00	10,0	19,0
$E_{50}$ mit Weinsäure:	0,67	0,67	0,69			
$E_{50}$ mit Citronensäure:	0,67	0,67	0,67	0,67	0,69	0,70.