

12,5 %igen methanolischen Lösung von Natriumhydroxyd (Merck, pro analysi) hergestellt wird. Man verschließt das Reaktionsgefäß sofort mit einem gut sitzenden Glas- oder Gummistopfen und hält 20 min bei 25 °C im Thermostaten. Unmittelbar danach gibt man 0,175 ml 32 %ige Salzsäure (Merck, pro analysi) hinzu, filtriert vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und wäscht mit Äther nach. Die ätherische Lösung der Hydroxamsäure wird nun im Vakuum auf 0,75–1,5 ml eingeengt und im Meßkolben mit Diäthyläther auf genau 2 ml aufgefüllt. Zur Papierchromatographie entnimmt man aliquote Mengen, die bei quantitativen Bestimmungen 3 bis $12 \cdot 10^{-6}$ Mol Ester und bei qualitativen Analysen 2 bis $20 \cdot 10^{-8}$ Mol Ester entsprechen sollten.

Chromatographie der Eisen(III)-hydroxamate

Chromatographiepapier Nr. 2043 bM (Schleicher u. Schüll) wird in einer gesättigten methanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung gebadet und nach kurzem Abtropfen (30 sec) bei 80 °C im Ventilatortrockenschrank getrocknet. Auf dem so imprägnierten Papier werden die aus den Estern erhaltenen Hydroxamsäuren am Startfleck punktförmig aufgetragen, wobei sich die violettroten Eisen(III)-Komplexe bilden. Nach maximal 20-stündiger Laufzeit der organischen Phase eines Gemisches aus n-Butanol/Dimethylformamid/Wasser 4,5:0,5:5,0 (absteigende Methode) sind die Eisen(III)-hydroxamate aus aliphatischen C₁–C₁₀-Carbonsäureestern und aus den aromatischen Carbonsäureestern getrennt (s. Bild 1a und Tabelle 1). Die Eisen-Komplexe der Salicylhydroxamsäure und der Zimthydroxamsäure sind blau. Die violetten Flecke blasen langsam aus, so daß es sich empfiehlt, von den Chromatogrammen sofort Photographien herzustellen.

Quantitative Bestimmung

Die nach der Umsetzung der Ester zu Hydroxamsäuren erhaltene ätherische Lösung wird in 3–5 cm langen Streifen auf mit Eisen(III)-chlorid imprägniertem Papier aufgetragen und, wie oben beschrieben, chromatographiert. Nach der Trennung wird 20 min bei 80 °C im Ventilatortrockenschrank getrocknet. Sind keine höheren Ester als Butyrate zu bestimmen, können auch die Hydroxamsäuren selbst chromatographisch getrennt werden. Hierzu trägt man die ätherischen Hydroxamsäure-Lösungen in 3 cm langen Streifen an der Startlinie auf Chromatographiepapier Nr. 2043 bM. Als Lösungsmittelgemische können verwendet wer-

den: n-Butanol/Dimethylformamid/Wasser 4,5:0,5:5,0 (org. Phase) und n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5 (org. Phase). Nach der chromatographischen Trennung wird das Papier bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, die Hydroxamsäuren durch Besprühen mit einer 5 %igen Lösung von Eisen(III)-chlorid in n-Butylalkohol kenntlich gemacht und wiederum bei 80 °C 10 min getrocknet.

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen rotvioletten bzw. blauen Eisen(III)-hydroxamsäure-Flecke werden zur quantitativen Bestimmung ausgeschnitten und in einem Meßkolben mit 9,8 ml Methanol 30 min unter gelegentlichem Umschütteln eluiert. Danach setzt man 0,2 ml einer 2 %igen methanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung zu und mißt photometrisch (Elko II, Zeiss, Filter S 53) die Extinktion bei 530 m μ in Küvetten von 1 cm Schichtdicke gegen eine Vergleichslösung. Letztere wird durch Elution eines gleichgroßen Stückes nicht rotviolett gefärbten Papiers unter gleichartigen Bedingungen hergestellt. Aus der gemessenen Extinktion lassen sich die ursprünglich vorhandenen Carbonsäureester-Mengen nach den folgenden Gleichungen⁴⁾ (gültig im Bereich von 1 bis $11 \cdot 10^{-6}$ Mol Ester) berechnen. Ameisensäureester aliphatischer Alkohole: $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 22,4$; Ester der Essigsäure, Propionsäure, n-Valeriansäure, Caprinsäure, Capronsäure, Buttersäure und Benzoesäure: $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 11,4$; Isovaleriansäure: $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 38,9$; Zimtsäureester: $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 10,6$.

Extraktion der Ester aus Fruchtsäften und Wein

1 l Fruchtsaft bzw. Wein wird dreimal mit je 70 ml Peroxydfreiem Diäthyläther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge auf 250 ml aufgefüllt und über geglühtem Natriumsulfat in einer gut verschlossenen Flasche getrocknet. Von diesen Lösungen werden 100 ml entnommen und nach den oben angegebenen Vorschriften zu Hydroxamsäuren umgesetzt, chromatographiert und photometrisch bestimmt. Bei Weinen muß Milchsäure, die auf Grund ihrer inneren Esterbindung unter unseren Reaktionsbedingungen leicht zu Hydroxamsäure-Bildung neigt, aus dem Ätherauszug durch 3maliges Waschen mit dest. Wasser entfernt werden.

Eingegangen am 30. Juli 1956 [A 768]

Bestimmung des Kohlenstoffs in Schwefel und Schwefelerzen

Von Prof. Dr. JOSEPH FISCHER und Dr. WALTER SCHMIDT*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität und aus dem Analytischen Laboratorium der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Der Bitumen-Gehalt im Schwefel kann nach dem Verbrennungsverfahren mit einer für die Analyse des Kohlenstoffs in Nichteisenmetallen entwickelten Apparatur schnell und mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Das Verfahren ist ferner zur Bestimmung des Bitumens neben Carbonat und nach geringen Änderungen der Versuchsbedingungen auch für kleine Mengen Bitumen neben hohen Carbonatgehalten in Schwefelerzen geeignet.

Einleitung

Bei der Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen fällt ein zunächst unreiner Rohschwefel an, der vor allem mehr oder weniger große Mengen Bitumen enthält. Dieses wird bei einer zweiten Destillation katalytisch zu leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen vercrackt und so abgetrennt. Die Qualität des so gewonnenen Schwefels wird durch Reste von darin verbliebenem Kohlenstoff stark vermindert. Bereits geringe Mengen Bitumen verleihen dem Schwefel eine graue Farbe und übeln Geruch. Für die Beurteilung eines Schwefels besteht darüberhinaus allgemeines Interesse an einer genauen Bestimmung seines Bitumen-Gehaltes.

Für größere Bitumen-Gehalte wird ein Extraktionsverfahren nach H. L. G. Boot und A. M. Ward¹⁾ an-

gewandt. Der zu analysierende Schwefel wird mit Natrium-sulfit-Lösung als Thiosulfat gelöst und der abfiltrierte Rückstand mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch extrahiert. Nach dem Verdampfen des organischen Lösungsmittels bleibt das Bitumen zurück und wird direkt ausgewogen. Die Genauigkeit dieser relativ langwierigen Methode ist besonders bei Bitumen-Gehalten unter 0,1% sehr wenig befriedigend.

Das von W. Lange und W. Rentzel²⁾ beschriebene Verbrennungsverfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Pyrit-Konzentraten aus Steinkohlen ist grundsätzlich auch für die Untersuchung von Schwefel und seinen Erzen verwendbar, jedoch nur für relativ hohe Kohlenstoff-Gehalte geeignet. Die unmittelbar erhaltenen Kohlenstoff-Werte sind leicht auf Bitumen umzurechnen, weil dieses im wesentlichen aus höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen besteht, die fast unabhängig von ihrem Molekulargewicht 85% C enthalten.

*) Aus der Dissertation. W. Schmidt, Frankfurt/M. 1956.

¹⁾ H. L. G. Boot u. A. M. Ward, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 54, 116 T [1935], ref. von H. Brückner in Brennstoff-Chem. 17, 23 [1936].

²⁾ W. Lange u. W. Rentzel, Glückauf 77, 87 [1942].

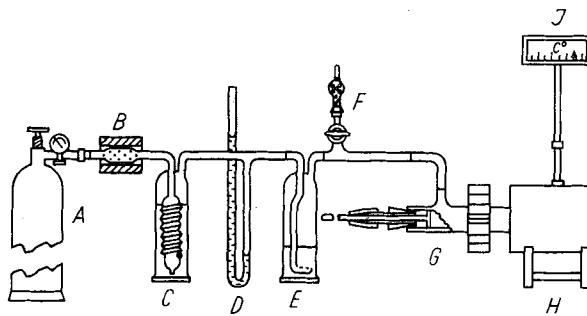
In einem Buch der Freeport Sulphur Company³⁾ ist ein ähnliches Verfahren zur Kohlenstoff-Bestimmung im Schwefel beschrieben, welches noch Gehalte bis herab zu 0,01% C zuverlässig erfaßt. Dabei wird der Schwefel in einem gut vorgereinigten und getrockneten Sauerstoff-Strom bei 700 °C verbrannt. In einem zweiten Ofen, der einen Verbrennungskatalysator enthält und auf 900 °C geheizt ist, wird der Schwefel vollständig zu SO₂ sowie aller Bitumen-Kohlenstoff zu CO₂ oxydiert. Nach Absorption des Schwefeldioxyds mit Chromschwefelsäure wird das Kohlendioxyd durch Natronasbest absorbiert und gewogen. Über die Genauigkeit der Methode werden keine Angaben gemacht. Eine Bestimmung dauert mindestens 1 Stunde.

Für den Fall, daß der Schwefel oder die Schwefelerze Carbonate enthalten, wird empfohlen, das Bitumen aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff und Carbonat-Kohlenstoff – der nach einer der bekannten Standardmethoden zu bestimmen ist – zu ermitteln. Das im folgenden beschriebene Verfahren bietet vor dem der Freeport nicht unbeträchtliche Vorteile^{4).}

Das Analysenverfahren

Apparatur

Für die Bitumen-Bestimmungen in Schwefel und Schwefelerzen diente nach geringfügigen Änderungen eine Apparatur (Bild 1), die wir mit Erfolg zur Bestimmung kleiner



A770.1

Bild 1

Apparatur für die Bestimmung von Kohlenstoff im Schwefel; A Sauerstoffbombe, B Verbrennungskatalysator (CuO, 700 °C), C Waschflasche mit 30 %iger NaOH, D Quecksilber-Manometer, E Waschflasche mit konz. H₂SO₄, F Entlüftungshahn mit Natronkalkrohr, G Pythagorasrohr mit Kühlammeln und Schiebevorrichtung für Schiffschen, H Verbrennungsofen mit Thermoelement, J Elektrische Temperaturanzeige, K Karlsruher Hahn, L₁ Waschflasche mit 3 % H₂O₂, L₂ Waschflasche mit Chromschwefelsäure, M Absorptionsgefäß mit Fritte G3, Pt- und Kalomelektrode und Plexiglasdeckel, N Mikrobürette (5 ml) mit Natronkalkrohr, O Vorratsgefäß mit Barytlauge und Natronkalkrohr, P Potentiometer (Colora P 527).

und kleinster Kohlenstoff-Gehalte in Nichteisenmetallen⁵⁾ verwenden. Die Erfassungsgrenze beträgt bei 1 g Einwaage 0,0001% C. Die Genauigkeit der Analyse ist mit $\pm 1,5\%$ ebenso gut wie bei der Kohlenstoff-Bestimmung in Nichteisenmetallen. Eine Bestimmung erfordert nur 15 min.

Dies wird im wesentlichen dadurch erreicht, daß die Kohlensäure nicht wie bei der Freeport gravimetrisch, sondern titrimetrisch bestimmt wird. Das CO₂-haltige Verbrennungsgas wird – nach Entfernung des SO₂ – in eine Barytlauge von pH 9,9 (Indikation mit der Sauerstoff-Elektrode) eingeleitet. Die Fällung der Kohlensäure als BaCO₃ führt zu einer pH-Abnahme, die durch laufende Zu-

³⁾ The Sulphur data Book, Freeport Sulphur Company; Verlag McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, Toronto, London 1954, S. 99–102.

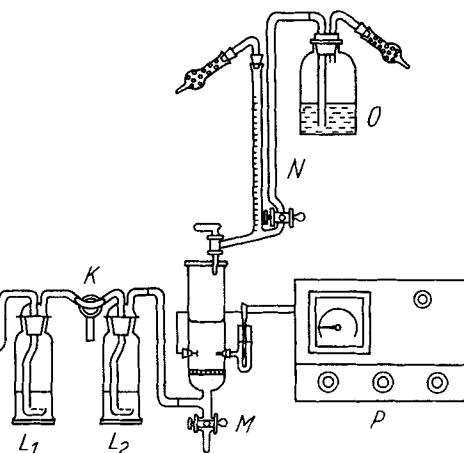
⁴⁾ Walter Schmidt, Diplomarbeit, Frankfurt/M. 1953, S. 62/63. – Das Verfahren ist 1953, also vor der Veröffentlichung der amerikanischen Vorschriften entwickelt worden. Aus äußeren Gründen blieb es bisher unveröffentlicht.

⁵⁾ Joseph Fischer u. Walter Schmidt, Erzmetall 8, 529 [1955]; 9, 25, 284, 322, 434 [1956].

gabe von Barytlauge (Mikrobürette) wieder ausgeglichen wird. Einzelheiten unserer Apparatur und Arbeitsweise sind bereits beschrieben⁵⁾; im folgenden seien nur speziell hier einzuhaltende Bedingungen angegeben.

Da Feuchtigkeit die Verbrennung des Schwefels hemmt, verbrennt man zweckmäßigerweise im trockenen Sauerstoff-Strom. Dafür wird die Waschflasche E (Bild 1) mit konz. H₂SO₄ gefüllt, doch entfernt diese die u. U. beträchtliche Feuchtigkeitsmenge des Schwefels selbst nicht. Zur Absorption des Schwefeldioxyds, welches auf keinen Fall in das Absorptionsgefäß M gelangen darf, wird vor den Karlsruher Hahn K noch eine Frittenwaschflasche L₁ geschaltet, die mit 50 ml 3 %igem Wasserstoffperoxyd gefüllt ist. Diese Menge reicht zur Absorption der aus 1 g Schwefel gebildeten SO₂-Menge voll aus (sie entspricht einem 50 %igen Überschuß). Bei jeder Neubeschickung des Rohres wird auch die Waschflasche mit H₂O₂ ausgewechselt, wobei das Absorptionsgefäß mit der Waschflasche mit Chromschwefelsäure – die nur eine zusätzliche Sicherung gegen eine eventuell nicht quantitative Oxydation des SO₂ zu H₂SO₄ durch das H₂O₂ darstellt – durch den Karlsruher Hahn unter Druck stehen bleibt.

Eine katalytische Nachverbrennung des SO₂ ist – im Gegensatz zu den Angaben der Freeport – hierbei nicht notwendig. Bei entsprechenden Kontrollversuchen wurden keine höheren Bitumen-Gehalte gefunden.



Arbeitsweise bei Carbonat-freiem Schwefel

In die vorher ausgeglühten und im Exsiccator über Natronkalk aufbewahrten Verbrennungsschiffchen wird die Schwefel-Probe direkt eingewogen. Die Einwaage beträgt zweckmäßig bei Gehalten

$$\begin{aligned} < 0,05 \% \text{ C} &= 1 \text{ g} \\ \text{bei } 0,05 \text{--} 0,1 \% \text{ C} &= 0,5 \text{ g} \\ \text{bei } 0,01 \text{--} 0,1 \% \text{ C} &= 0,2 \text{ g} \\ \text{bei } 0,5 \text{ -- } 1 \% \text{ C} &= 0,1 \text{ g} \end{aligned}$$

Liegen Gehalte über 1 % C vor, so ist statt mit n/60 Barytlauge, mit einer zehnmal stärkeren Lauge zu titrieren. Eine Veränderung der Einwaage dagegen empfiehlt sich nicht.

Die Verbrennungstemperatur beträgt zweckmäßig 800 °C. Es genügt deshalb ein einfacher Röhrenofen mit Chromnickel-Wicklung. Das Schiffchen mit der Analysenprobe wird in den kalten Teil des Verbrennungsrohres gesetzt, die Apparatur wieder verschlossen. Der gleichfalls geschlossene Karlsruher Hahn K (Bild 1) wird erst wieder für den Gasdurchgang geöffnet, wenn der Überdruck in der Apparatur etwa 200 Torr erreicht hat, wonach die Absorptionsflüssigkeiten nicht mehr zurücksteigen können, sondern das Gas durch die Absorptionsgefäß perlten. Nach Überprüfung der Potentiokonstanz wird das Schiffchen in die Verbrennungszone geschoben.

Die Druckänderungen bei der Verbrennung selbst sind nur geringfügig. Sollte während der Absorption des SO₂ in der H₂O₂-Lösung der Druck um mehr als 50 Torr absinken, dann muß der Karlsruher Hahn K vorübergehend ganz geschlossen werden, um ein Zurücksaugen der Absorptionslösung zu verhindern. Die Absorption des SO₂ ist an dem Kleinerwerden der Gasblasen in der Waschflasche L₁ sowie an der Erwärmung der H₂O₂-Lösung leicht zu erkennen. Das Eintreten des aus dem Bitumen entstandenen CO₂ in das Absorptionsgefäß wird durch eine Potentialänderung angezeigt.

Man verfährt wie früher⁵⁾ beschrieben und titriert zum Schluß genau auf das Ausgangspotential zurück. Spätestens 10 min nach dem Einschieben des Schiffchens in die Verbrennungszone ist die Bestimmung beendet. Der Karlsruher Hahn K (Bild 1) wird danach vorsichtig so geöffnet, daß die Waschflasche L₂ mit Chromschwefelsäure und das Absorptionsgefäß M unter Druck bleiben, der übrige Teil der Apparatur aber entlüftet wird, um das Rohr neu beschicken und die H₂O₂-Lösung erneuern zu können.

Die Methode hat sich bei der Kontrolle von durch Destillation gereinigtem Schwefel, der nur sehr geringe Mengen Bitumen enthält, bestens bewährt. Für Rohschwefel sowie Schwefelerze, die u. U. beträchtliche Gehalte an carbonatischem Gestein enthalten, ist die folgende Arbeitsweise zu wählen.

Bestimmung von Carbonat neben Bitumen in Schwefelerzen

Bei etwa gleichem Anteil von Carbonat und Bitumen:

Beträgt der Gesamtkohlenstoff-Gehalt nicht mehr als 1% und ist der Carbonatkohlenstoff-Gehalt nicht wesentlich größer als der an organischem Kohlenstoff, so wird zunächst der Gesamtkohlenstoff durch Verbrennung im trockenen Sauerstoff-Strom bestimmt, wobei es sich empfiehlt, die Verbrennungstemperatur auf mindestens 900 °C zu erhöhen, um das Carbonat möglichst schnell zu zersetzen. Der Carbonat-Kohlenstoff wird in einer zweiten Einwaage gesondert bestimmt. Die Differenz ergibt den Bitumen-Kohlenstoff.

Zur Carbonat-Bestimmung wird an Stelle des Verbrennungsofens das Gasentwicklungsgefäß nach Bild 2 in die Apparatur gesetzt. Das Gefäß A (Ø 30 mm, Gesamthöhe 150 mm, Schliff NS 29) wird mit der Probe, die bis zu 5 g betragen kann, beschickt. Der Tropfrichter B mit NS 14,5 faßt 50 ml Säure. Die Verbindung C gestattet, die Säure bei unter Druck stehender Apparatur in das Entwicklungsgefäß einzufüllen zu lassen. Da der Druck in der Apparatur auf etwa $\frac{1}{3}$ atm ansteigt, sind die Schliffe mit den Glassäcken durch Spiralfedern zu sichern. Bei der Bestimmung des Carbonat-Gehaltes kann auf die Waschflasche mit Wasserstoffperoxyd verzichtet werden.

Zu dem Analysengut läßt man nach dem Verdrängen der CO₂-haltigen Außenluft durch Sauerstoff 10 %ige Salzsäure tropfen und erwärmt auf etwa 60 °C, wobei man das Entwicklungsgefäß hin und wieder schüttelt. Um dieses Schütteln zu ermöglichen, darf das Gefäß nicht — wie sonst zu empfehlen — Glas an Glas, sondern unter Zwischenenschaltung von ca. 50 mm Gummischlauch auf beiden Seiten, in die Apparatur eingesetzt werden. Das durch Säure in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd wird in gleicher Weise wie das Verbrennungs-CO₂ bestimmt.

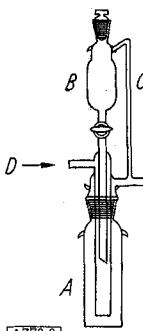


Bild 2
Gefäß zum Entwickeln von CO₂ aus Carbonat-haltigem Analysengut; A Gefäß für Analysen-substanz, B Tropfrichter für Säure, C Kapillarrohr, D gereinigter Sauerstoff, E zum Absorptionsgefäß

Bei hohem Carbonat- und geringem Bitumen-Gehalt:

Ist der Carbonat-Gehalt wesentlich größer als der Bitumen-Gehalt und übersteigt er 1% CO₂, so muß für die Titration eine etwa zehnfach stärkere Barytlauge benutzt werden, wobei zur Titerstellung CaCO₃ (pro analysi) oder Na₂CO₃ als Urtitersubstanz zu verwenden ist, aus der man ebenso wie bei den Analysen das CO₂ durch Säure in Freiheit setzt. Die dabei im Absorptionsgefäß ausfallenden großen Mengen BaCO₃ stören bei der von uns gewählten Art der Potentialmessung die pH-Bestimmung nicht. Es bestehen hier keine Bedenken, den Anfangs- und Endpunkt der Titration in einen stärker alkalischen Bereich zu verlegen, doch kann der bisher gewählte Endpunkt (+100 mV = 9,9 pH) beibehalten werden, wenn durch laufende Zugabe von genügend Titrallauge dafür gesorgt wird, daß die Lösung niemals saurer wird als pH 9,5 (+130 mV).

Nach der Bestimmung des CO₂-Gehaltes des Schwefels bzw. Schwefelerzes wird die in dem Gefäß A (Bild 2) verbliebene Aufschlämmung über Asbest abfiltriert. Bewährt hat sich für diese

Filtration ein Vorstoß aus Jenaer Glas (Oberteil: Länge 50–60 mm, lichte Weite 16 mm, Abflußrohr: lichte Weite 5 mm). In den Vorstoß wird ein Stempel aus V2A-Stahl gelegt, dessen runde Siebplatte von 15 mm Durchmesser und 1 mm Dicke acht kreisförmig angeordnete Löcher von 0,4 mm Durchmesser besitzt. Die Platte muß sich gut in die Rundung des Vorstoßes einpassen und sicher auf der verjüngten Stelle liegen. Der Stiel des Stempels hat eine Stärke von 3 mm, eine Länge von 150 mm und läßt in dem Abflußrohr des Vorstoßes die Flüssigkeit gut passieren. Als Filtermasse wird „Asbest für Goochiegel“ verwendet, der bei 1000 °C ausgeglüht und in mit HCl angesäuertem Wasser aufgeschlämmt wird. Von dieser Aufschlämmung wird soviel in den Vorstoß, der auf eine Saugflasche aufgesetzt wird, gegossen, daß nach Abgießen des Wassers und Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe über der Stempelplatte ein Asbestkuchen von etwa 3 mm Stärke entsteht. Beim Abfiltrieren muß die Filtriergeschwindigkeit so eingestellt werden, daß die Lösung klar abläuft. Zweimal wird mit destilliertem Wasser gewaschen, danach ca. 2 min Luft durchgesaugt. Der Asbestkuchen, auf dem sich jetzt die säureunlöslichen Bestandteile befinden, kann mit Hilfe des Stempels leicht in ein Schiffchen übergeführt und durch Verbrennung der Bitumen-Kohlenstoff bestimmt werden. Nach unseren Erfahrungen gibt der so vorbehandelte Asbest keinen Blindwert, so daß die vorherige Bestimmung des Carbonats die Genauigkeit der Bitumen-Bestimmung nicht verringert.

Analysenergebnisse

Für Kohlenstoff-Bestimmungen und Carbonat-Bestimmungen — auch bei sehr extremen Verhältnissen — zeigen

Probe	Material	Gesamt-C %	CO ₂ -C %	Bitumen % C
1	Schwefelerz: (Chile)	0,136	0,013	0,123
2	mit 35 % S (Chile)	0,023	—	0,023
3	(Japan)	0,090	—	0,090
4	(Sizilien)	2,75	2,45	0,30
5		1,92	1,79	0,13
6		3,27	3,06	0,21
7		2,99	2,28	0,71
8		8,14*)	7,87	0,20
9		8,39*)	7,94	0,39
10	Gasschwefel, schwarz gef. (Deutschland)	6,9	—	6,9
11		0,47	—	0,47
12		0,33	—	0,33
13		1,25	—	1,25
14	Schwefel aus Gasmassen-destillation	0,23	—	0,23
15	Rohschwefel (Italien)	0,100	—	0,100
16		0,120	—	0,120
17	Vorgereinigter Schwefel	0,155	—	0,155
18	Dest. Schwef. (1. Dest.): aus Nr. 15	0,056	—	0,056
19		0,040	—	0,040
20	aus Nr. 16	0,019	—	0,019
21	aus Nr. 17	0,039	—	0,039
22	aus Nr. 1	0,011	—	0,011
23	aus Nr. 3	0,010	—	0,010
24	Schwefel, doppelt dest.	0,008	—	0,008
25		0,006	—	0,006
26	Tropfschwefel aus Destillationsanl.	0,24	—	0,24
27	Schwefelrückst. aus Destillationsanl.	0,25	—	0,25

*) In diesen Proben wurden der Gesamtkohlenstoff direkt und das Carbonat und der Bitumen-Gehalt jeweils aus getrennten Einwaagen für sich bestimmt.

Tabelle 1. Kohlenstoff-Gehalte in Schwefel und Schwefelerzen

Beispiele in Tabelle 1, daß die Kohlenstoff-Werte je nach Vorbehandlung und Art des Schwefels zwischen 0,006% C in einem doppelt destillierten Schwefel und 6,9% C in einem aus Kokereigasen gewonnenen Rohschwefel schwanken. Letzterer war kaum als Schwefel zu erkennen, weil er stark mit Teer durchsetzt war.