

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 281—284

Aufsatzteil

20. November 1917

## Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20. 9. 1917.)

Vf. hatte in dieser Zeitschrift unlängst eine Abhandlung veröffentlicht<sup>1)</sup>, in welcher über die genauen Bestimmungsverfahren der Schwefelsäure berichtet wird; diese Verfahren sollen nun bei der Schwefelbestimmung im Pyrit Verwendung finden.

Zur Bestimmung des Schwefels im Pyrit eignet sich besonders das Verfahren von L u n g e und das von G y z a n d e r<sup>2)</sup>. Das erste Verfahren ist das genauere, das zweite das einfachere, weil das Abscheiden des Eisens durch Benutzung von salzaurem Hydroxylamin umgangen wird. Für alltägliche Untersuchungen eignet sich also besser das an zweiter Stelle erwähnte Verfahren, welches auf seine Anwendbarkeit geprüft wurde.

Es wurden erst Schwefelsäurebestimmungen mit Mohrschem Salz vorgenommen. In diesem Salze kommen nämlich, wie im Pyrit, auf 2 Atome Schwefel 1 Atom Eisen. Wird also eine abgewogene Salzprobe in der weiter unten beschriebenen Weise mit Salpetersäure vorbehandelt, so gelangt man, von der in der Lösung enthaltenen geringen Menge Ammoniumchlorid abgesehen, genau zu einer solchen Lösung, als ob man Pyrit in der Säure gelöst hätte, das analytische Verhalten dieser Lösung ist also für die Bestimmung des Pyritschwefels maßgebend.

Die Versuche mit Mohrschem Salz gelangten in folgender Form zur Ausführung: Mit der Salzprobe wurde ganz so verfahren, wie bei der Pyritanalyse (s. weiter unten). Der durch Eintrocknen mit Salzsäure erhaltene salpetersäurefreie Rückstand wurde nämlich in 25 ccm n. Salzsäure gelöst, auf 500 ccm verdünnt und die Schwefelsäurebestimmung mit Anteilen von je 100 ccm vorgenommen. Es wurden vier Salzproben abgewogen und mit den Lösungen je drei Versuche ausgeführt; bei zwei Versuchsreihen wurde auch 0,10 g Arsentrioxyd hinzugefügt, um zu prüfen, ob hierdurch allenfalls eine Störung verursacht wird. Vorerst wurde das Gewicht des bei 132° getrockneten Niederschlags bestimmt, dann der Glühverlust je drei zusammengehörigen und vereinerten Niederschlagproben beobachtet, endlich der Glühverlust auf die einzelnen getrockneten Niederschlagmengen bezogen, um das Gewicht des geglühten Niederschlags zu erhalten. — Die Versuchsergebnisse waren diese:

Mohrsches Salz	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
0,2474 g	0,2945 g	0,2917 g
0,2474 „	0,2949 „	0,2921 „
0,2474 „	0,2947 „	0,2919 „
0,2469 „	0,2938 „	0,2913 „
0,2469 „	0,2929 „	0,2903 „
0,2469 „	0,2945 „	0,2919 „
0,2425 „	0,2888 „	0,2858 „
0,2425 „	0,2885 „	0,2854 „
0,2425 „	0,2880 „	0,2850 „
0,2565 „	0,3045 „	0,3019 „
0,2565 „	0,3046 „	0,3019 „
0,2565 „	0,3041 „	0,3014 „

Sowohl der getrocknete, als der geglühte Niederschlag war in jedem Falle rein weiß, der Niederschlag enthielt aber dennoch Eisen-spuren. Wurde nämlich der geglühte Niederschlag mit heißer Salzsäure behandelt, so konnte in der Lösung mit Rhodankalium Eisen nachgewiesen werden.

Die Berechnung des Schwefelgehaltes des Untersuchungssalzes erfolgte auf folgende Weise:

a. Es wurde das Gewicht des bei 132° getrockneten Niederschlags in Rechnung gestellt, als ob dieser aus reinem, wasserfreiem Bariumsulfat bestehen würde.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 30, I, 251 [1917].

<sup>2)</sup> L u n g e - B e r l i : Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, VI. Aufl. Bd. I, S. 323 und 326 [1910].

a'. Die Niederschlagsmenge wurde vorher mit dem für eisenfreie, saure Sulfatlösungen gültigem Verbesserungswert (1,0046) multipliziert.

b. Der geglühte Niederschlag zählte als reines Bariumsulfat.

b'. Der geglühte Niederschlag wurde mit dem für reine, saure Sulfatlösungen gültigen Verbesserungswert (1,0086) multipliziert.

Der Schwefelgehalt des Mohrschen Salzes berechnete sich aus den Atomgewichten (für 1916) zu 16,351%, die Versuche führten dagegen zu folgenden Zahlen:

a	a'	b	b'
16,35%	16,42%	16,19%	16,33%
16,37 „	16,45 „	16,22 „	16,36 „
16,36 „	16,44 „	16,20 „	16,34 „
16,34 „	16,42 „	16,21 „	16,34 „
16,29 „	16,37 „	16,15 „	16,29 „
16,38 „	16,46 „	16,24 „	16,38 „
16,36 „	16,43 „	16,19 „	16,33 „
16,34 „	16,42 „	16,16 „	16,30 „
16,31 „	16,39 „	16,14 „	16,28 „
16,30 „	16,38 „	16,17 „	16,30 „
16,31 „	16,38 „	16,17 „	16,30 „
16,28 „	16,36 „	16,14 „	16,28 „
Mittel 16,33%	16,41%	16,18%	16,32%

Wird also der Schwefelgehalt aus dem Gewichte des bei 132° getrockneten Niederschlags berechnet, so ist das Ergebnis nur um ein sehr geringes zu niedrig, wird dann diese Zahl mit der für reine Sulfatlösungen gültigen Zahl multipliziert, so ist das Ergebnis um ein geringes zu hoch. Ganz ungenau ist die Bestimmung, wenn man das übliche Verfahren benutzt, also das Gewicht des gebrühten Niederschlags ohne Verbesserung in Rechnung stellt. Endlich ist das Ergebnis wieder nahezu richtig, wenn man mit dem für reine Sulfatlösungen gültigen Verbesserungswert multipliziert. Nimmt man von a, a' und b' den Mittelwert [= 16,354], so kommt man der Wahrheit am nächsten. Vergrößert man das Gewicht des getrockneten Niederschlags um rund  $\frac{1}{1000}$ , so ist das Ergebnis auch fast richtig. — Die Gegenwart von Arsen hat auf das Ergebnis keinen merkbaren Einfluß.

Die Schwefelbestimmung im Pyrit wird nach den Erfahrungen des Vfs. zweckmäßig wie folgt vorgenommen: Von dem äußerst feinen Pyritpulver wird eine Probe von etwa 0,4 g in ein annähernd 50 ccm fassendes Kölbchen mit eingeschränktem Halse<sup>3)</sup> genau eingewogen. Es werden dann in das Kölbchen 10 ccm von dem für gewöhnlich benutzten Säuregemisch<sup>4)</sup> gegeben und das Kölbchen sofort mit einem Wattebausch verschlossen<sup>5)</sup>. Die Einwirkung der Säuren beginnt nach 1—2 Minuten und nimmt an Stärke fortwährend zu, indem sich die Flüssigkeit stark erwärmt. Um die Einwirkung des Säuregemisches zu mäßigen, taucht man das schräg gefüllte Kölbchen von Zeit zu Zeit auf etwa 1 Minute in eine Schale mit kaltem Wasser; wird nämlich die Flüssigkeit zu heiß, so scheidet sich ein Teil des Schwefels in Tröpfchen ab, welche nur schwierig vollständig gelöst werden. In etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ist das Auflösen des Pyrits beendet. Man stellt nun das Kölbchen auf ein heißes Wasserbad und wartet ab, bis die Gasentwicklung fast aufgehört hat. Es wird nun das Kölbchen vom Wasserbad genommen, dann auf den Wattebausch in kleinen Anteilen verdünnte Salzsäure gegossen, welche gierig eingesaugt wird, und den Wattebausch gründlich auswascht. Auf diese Weise gelangt der Pyrit ohne den geringsten Verlust in Lösung. Die Lösung wird in eine Glasschale gegeben und auf dem Dampfbade eingetrocknet; der Rückstand wird dann

<sup>3)</sup> Vgl. Angew. Chem. 29, I, 218 [1916].

<sup>4)</sup> F. P. Treadwell: Lehrbuch d. analyt. Chem. 2, 311 [1917].

<sup>5)</sup> Zweckmäßig benutzt man nitrierte Watte; Man tränkt Verbandwatte mit starker Salpetersäure, wartet eine halbe Stunde, wäscht dann die Watte mit Wasser gründlich aus und trocknet sie bei mäßiger Wärme. Es kann auch fertige Kollodiumwolle oder Schießbaumwolle genommen werden.

noch einige Male mit 20%iger Salzsäure eingetrocknet. Endlich wird der Rückstand, unter gelindem Erwärmen, in 25 ccm normaler Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen kleinen Wattebausch ge- seift und mit so viel Wasser nachgewaschen, bis die Lösung 500 ccm beträgt.

Von der Lösung werden 100 ccm in ein Becherglas gegeben, 0,5 g salzaures Hydroxylamin hinzugefügt und bis zum eben beginnenden Aufkochen erhitzt, dann in die farblos gewordene Flüssigkeit aus einem Tropfflächchen 5 ccm „10%ige“ Bariumchloridlösung (10 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser zu 100 ccm gelöst) geträufelt. Man läßt die Flüssigkeit am besten über Nacht stehen und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Papierfilter, wäscht den Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und trocknet bei 132°. Man kann auch den Glühverlust des vom Filter größtenteils entfernten Niederschlags bestimmen, um das Gewicht des geglühten Niederschlags berechnen zu können<sup>8)</sup>.

Bei der Untersuchung eines Pyritmusters wurden zwei Anteile Pyritpulver abgewogen, und die Bestimmung dreimal mit je 100 ccm Lösung vorgenommen:

Pyritpulver	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
0,4068 : 5 g	0,3008 g	0,2981 g
0,4068 : 5 „	0,3007 „	0,2980 „
0,4068 : 5 „	0,3013 „	0,2986 „
0,4110 : 5 „	0,3037 „	0,3011 „
0,4110 : 5 „	0,3041 „	0,3015 „
0,4110 : 5 „	0,3035 „	0,3010 „

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Schwefelgehalt des Pyritmusters wie folgt:

a	a'	b	b'
50,78%	51,01%	50,32%	50,75%
50,76 „	50,99 „	50,31 „	50,74 „
50,88 „	51,10 „	50,41 „	50,84 „
50,74 „	50,98 „	50,31 „	50,74 „
50,81 „	51,04 „	50,38 „	50,81 „
50,71 „	50,94 „	50,29 „	50,73 „
Mittel 50,78%	51,01%	50,34%	50,77%

Der Mittelwert aus a, a' und b' ist 50,85%, welche Zahl, bezugnehmend auf die Analysen mit Mohrschem Salz, die richtige ist, während b merklich zu klein ist.

Man kann natürlich auch das Verfahren von Lunge benutzen. Es möge aber betont werden, daß das Ergebnis nur dann ganz richtig ist, wenn man die nach dem Entfernen des Eisens erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure genau sättigt (Anzeiger Methylorange), dann zu je 100 ccm der Lösung 2,25 ccm  $1/10\text{-n}$ . Salzsäure hinzufügt und nach dem heißen Fällen den auf einem Wattebausch gesammelten Niederschlag bei 132° trocknet, endlich auch noch eine kleine Verbesserung anbringt, um den durch das anwesende Chlorammonium bedingten Fehler auszugleichen (vgl. die anfangs erwähnte Abhandlung). [A. 100.]

## Fortschritte in Schutzmitteln von Materialien aller Art gegen äußere Einwirkungen.

Von Oberingenieur B. PREU.

(Eingeg. 21./8. 1917.)

Zu den mancherlei ungelösten Problemen der angewandten Chemie gehört auch die Herstellung von wirksamen Schutzmitteln gegen das Rosten von Eisen, Anfressungen von Metallen aller Art, Zerstörung von Mauerwerk in Mörtel und Zement und von Holzkonstruktionen. Es ist weder den sinnreichsten Theorien gelungen, unbedingt sicher festzustellen, durch welche äußeren Einflüsse diese Angriffe eingeleitet werden, noch hat die Erfahrung vermocht, auf die Dauer solche Angriffe unschädlich zu machen. Bis jetzt mußte man sich vielmehr damit begnügen, besonders das gefürchtete Rosten des Eisens aufzuhalten, indem man die Materialien mit einem Überzug versah, den man aber immer wieder von Zeit zu Zeit erneuern mußte. Ganz verhütet werden aber diese zerstörenden Wirkungen

<sup>8)</sup> Wünscht man nur das Gewicht des getrockneten Niederschlags zu bestimmen, so benutzt man zum Sammeln des Niederschlages einen Wattebausch. Während nämlich der aus neutraler oder sehr schwach saurer Lösung gefällte Niederschlag kaum in den Wattebausch eindringt, also größtenteils sehr leicht in einen Platintiegel übergeführt werden kann, trifft dies für den aus starker saurer Lösung gefällten sehr feinen Niederschlag nicht zu.

dadurch keineswegs, und doch wäre es von der größten Wichtigkeit, die großen Werte, die z. B. in Eisenkonstruktionsanlagen aller Art stecken und das Ergebnis von intensivst geistiger Arbeit zu sein pflegen, in vollkommener Weise zu schützen.

Betrachten wir uns vorerst die Theorien, die über die Einleitung und den Fortgang des Rostprozesses aufgestellt wurden und die größte Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit für sich haben. Wir unterscheiden dabei den rein chemischen und den chemisch-physikalischen Gesichtspunkt. Nach dem ersten bildet sich durch die Einwirkung von Sauerstoff und der Kohlensäure der Luft auf das Eisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und dessen Hydrat (Eisenhydroxyd  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ). Die darüber angestellten Untersuchungen haben aber vorwiegend nur ungeschütztes Eisen als Objekt genommen, nicht aber die für die Praxis ungleich wichtigere Rostbildung unter dem Anstrich. Nur eine Arbeit von Simon in Dinglers Polytechnischem Journal 305, 285 [1897] beschäftigt sich damit und weist unter der allgemein als richtig geltenden Annahme, daß das Vorhandensein von Feuchtigkeit die erste Bedingung für jede Rostbildung ist, nach, daß auch die getrockneten Schutzanstriche keineswegs ganz undurchlässig für Feuchtigkeit und — wenn einmal feucht — auch nicht für Luft sind. Dies glaubte man nun einfach durch einen möglichst dicken und mehrfachen Anstrich verhindern zu können, was aber nicht gelang. Die Erklärung hierfür liegt nach dem neuerdings angestellten Versuchen von Liebreich und Spitzer darin, daß das Eisen unter dem Schutzanstrich um so leichter rostet, je öfter dieser aufgetragen, je dicker er also ist. Dieses auffallende Ergebnis wurde durch zahlreiche Versuche mit den verschiedensten Farben ausnahmslos bestätigt, und zwar wurden dabei Bleiweiß, Zinkweiß, Bleimennige, Eisenoxyd sowie mit Ruß versetzte und fertigkäufliche Farben verwendet, welche sämtlich mit Leinölfirnis angerührt waren. Die Versuchsplatten wurden nach Bandow (s. Chem.-Ztg. 1905, 29 und 989) mehrere Tage dicht über siedendes Wasser gehängt, und dann wurde die Farbe zur Beurteilung des Angriffes mit Toluol abgelöst. Der Befund, für den die genannten Autoren, die sich noch weitere Versuche vorbehalten, bisher keine Erklärungen anzugeben vermochten, zeigt jedenfalls, daß die allgemein verbreiteten theoretischen und praktischen Anschauungen über Rostschutz verbessерungsbedürftig sind, und daß man den vorliegenden Fragen durch weitere rationelle Untersuchungen auf den Grund gehen muß.

Wie schon erwähnt, wurde eine Reihe von Theorien über den Mechanismus und Chemismus der Rostbildung aufgestellt, die wenn auch kein ganz sicheres, so doch ein höchst wahrscheinliches Bild darüber ergaben. Nach der Ansicht von Dr. Pfeiderer, die er in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure vom 8./2. 1913 entwickelt, ist von allen diesen Theorien wohl die elektrolytische die richtigste. Sie setzt als nicht unbedingt notwendig die Anwesenheit von Kohlensäure in der Luft, wohl aber die von Wasser voraus und entgegen dem Einwand, daß beim Anstrich mit getrockneten Farben von Feuchtigkeitseinfluß wohl keine Rede sein könne, mit der Feststellung von Untersuchungen, nach denen auch die getrocknete Farbe Wasser aufnehmen, also auch bei Regen, überhaupt bei feuchter Luft, sehr wohl feucht werden kann. Außerdem ist der Einwand von Liebreich zu beachten, daß auch bei dem sog. Trocknen des Leinöls Wasser gebildet wird. Wir müssen es uns versagen, hier des Näheren auf diese Darstellungen einzugehen, und heben nur die Bedeutung des Auftretens des sog. Lokalstromes und die Bildung von Wasserstoffionen hervor.

Da alkalische Lösungen diese Bildungen sehr stark herabsetzen, lag es nahe, solche zum Schutze gegen das Rosten zu verwenden. Leider scheiterte in der Praxis dieser Weg. Denn bei Versuchen, die im Großen mit wassergefüllten Dampfkesseln angestellt wurden, zeigte es sich, daß besonders bei Unterwasseranstrichen das Alkali als bald herausgewaschen wurde, und größere Zusätze sind wegen ihrer zerstörenden Wirkung nicht möglich.

Bis in die neueste Zeit galten nun in der Praxis die sog. Rostschutzfarben, welche in Leinölfirnis-, Harz- sowie Lackfarben und Teerprodukte zerfallen, als die besten Mittel eines einigermaßen wirksamen Rostschutzes. — Unter ihnen spielte bis in die neueste Zeit der Mennigeanstrich eine der bedeutendsten Rollen als Grundanstrich. Der Giftigkeit der Mennige als Bleiverbindung wegen ist die peinlichste Sorgfalt bei seiner Verwendung vorzuschreiben, die trotzdem immer wieder zu schweren Erkrankungen führt. Aus diesem Grunde und weil es gegenwärtig an Leinöl und Leinölfirnissen zur Bereitung des Anstriches fehlt, hat man nach Ersatzmitteln gesucht, die in den bekannten Silicatölfarben gefunden wurden. Für Brückenkonstruktionen und Gasometer werden diese Fabrikate als Grund- und