Die Bestimmung von Schwefel in Pyriten.

Von

Z. Karaoglanow.

(Die Versuche sind gemeinschaftlich mit den Herren P. und M. Dimitrow ausgeführt.)

Die Oxydation des Schwefels in Pyriten kann auf trockenem und auf nassem Wege geschehen. Von den Methoden zur Oxydation auf trockenem Wege ist die Fresenius'sche Schmelzmethode die älteste und die wichtigste. Es sind von verschiedenen Forschern auch andere Verfahren zur Oxydation des Schwefels auf trockenem Wege angegeben worden, doch haben diese keine allgemeine Anwendung gefunden.

Zur Oxydation von Pyriten auf nassem Wege sind ebenfalls mehrere Methoden vorgeschlagen worden, von welchen die gebräuchlichste die Methode von Lunge ist. In ihrer heutigen Gestalt findet man diese Methode auch in Treadwells Analytischer Chemie, 6. Aufl., II., S. 307. Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand stammen von T. S. Gladding¹⁾, Fr. Johnston²⁾, F. Raschig³⁾, E. Hintz und H. Weber⁴⁾, M. Huybrechts⁵⁾, E. T. Allen und J. Johnston⁶⁾, H. C. Moore⁷⁾. Aber hiermit ist die Reihe der Chemiker, welche die Oxydation des Schwefels im Pyrit auf nassem Wege zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht haben, noch nicht erschöpft. Sie hier alle zu nennen, würde zu weit führen.

Jedenfalls kann man daraus schliessen, dass diese Frage noch viel umstritten ist, und dass sie eine befriedigende Lösung noch nicht gefunden hat.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, eine einfachere und von Kompensationsfehlern freie Methode zu schaffen. Die Tatsachen, welche mich dabei leiteten, sind die folgenden: Frühere Unter-

1) Chem. News **71**, 132; diese Ztschrft. **35**, 109 (1896).

2) Chem. News **70**, 212; diese Ztschrft. **35**, 109 (1896).

3) Ztschrft. f. angew. Chem. 1903, S. 617, 818; diese Ztschrft. **43**, 113; **45**, 777; **49**, 463.

4) Diese Zeitschr. **45**, 31 ffa.

5) Bull. soc. chim. de France **24**, 177; diese Ztschrft. **50**, 179 (1911).

6) Ztschrft. f. anorg. Chem. **69**, 102 (1911).

7) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 634; Chem. Zentrbl. 1915, II, S. 629.

suchungen über die Eigenschaften des Baryumsulfats haben mir gezeigt, dass seine Eigenschaften den Forderungen der Gewichtsanalyse vollkommen entsprechen. Andererseits zeigten mir viele Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure, dass ihre Fällung als Baryumsulfat auch bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen Ferrichlorid quantitativ ist, wenn die Schwefelsäurelösung nicht nur stark verdünnt, sondern auch mit Salzsäure stark angesäuert ist.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Schwefels in Pyriten wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, und, da die Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat bei Gegenwart von Ferrichlorid unter gewöhnlichen Bedingungen nicht quantitativ verläuft, so ist es vor allem notwendig, das Ferrisalz zu entfernen. Wenn aber die Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Ferrichlorid quantitativ in Baryumsulfat überführt werden kann, wie meine Untersuchungen zeigten, so folgt daraus, dass man auch bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten die Schwefelsäure quantitativ als Baryumsulfat fällen kann, ohne vorher das Ferrisalz zu entfernen. Andererseits wird nach der Fresenius'schen Methode die Schmelze in Wasser und nicht in Salzsäure gelöst, um das gleichzeitige Gelöstwerden des Eisens zu vermeiden. Könnte man die Schmelze direkt in Salzsäure lösen, d. h., die Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid fällen, so würde man nicht nur Zeit ersparen, sondern auch einen Nachteil der Methode vermeiden. Dieser Nachteil ist der folgende: Für die Praxis ist es wichtig, nicht die gesamte Menge des Schwefels in einem Pyrit zu bestimmen, sondern nur diejenige Menge, welche für die Fabrikation der Schwefelsäure ausgenutzt werden kann. Wenn der Pyrit Baryumsulfat oder Bleisulfat enthält, so wird nach der Fresenius'schen Methode nicht nur der Pyritschwefel, sondern auch der Sulfatschwefel bestimmt.

Schliesslich muss nach der Methode von Fresenius und von Lunge die Schwefelsäure rasch gefällt werden. Dadurch sucht man die negativen Fehler zu vermeiden, welche sich beim langsamen Fällen bei Gegenwart von Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid zeigen. Wenn aber die Überführung von Schwefelsäure in Baryumsulfat auch bei Gegenwart von Ferrichlorid quantitativ ausgeführt werden kann, so werden dadurch die Ursachen beseitigt, welche die Methoden von Fresenius und von Lunge zu Kompensationsmethoden machen.

Experimenteller Teil.

1. Bestimmung des Schwefels in Eisenpyrit.

Für die folgenden Versuche wurden reine Kristalle von Pyrit genommen und fein gemahlen. Die Bestimmung des Schwefels wurde einerseits genau nach der Methode von Lunge, wie sie in Treadwells analytischer Chemie angegeben ist, und andererseits nach der neuen Methode ausgeführt. Die Ausführung der Versuche nach der neuen Methode geschah folgenderweise: Bestimmte Mengen von Pyrit wurden genau nach der Lungeschen Methode mit einer Mischung von 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil konzentrierter Salzsäure oxydiert, in einer Porzellanschale 3 mal mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit 2—3 *ccm* konzentrierter Salzsäure befeuchtet und in Wasser gelöst. Die ungelöste Kieselsäure wurde abfiltriert und mit Wasser, welches 30 bis 50 *ccm* 6 n-HCl enthielt, ausgewaschen. Das Filtrat verdünnte ich mit Wasser auf 600—700 *ccm* und fällte die siedende Lösung mit 30—40 *ccm* 10 %iger Baryumchloridlösung, welche noch mit 100 *ccm* Wasser verdünnt war. Für diesen Zweck gab ich die verdünnte und heisse Lösung von Baryumchlorid in einen Scheidetrichter und stellte den letzteren auf ein Stativ, so dass sein unterer Teil ein wenig über dem Ausguss des Becherglases stand, in dem sich die Lösung von Schwefelsäure befand. Für diese Bestimmungen wurden Bechergläser mit einem Inhalt von 1 l aus Jenaer Glas und mit schmalem Boden angewandt. Die Fällung dauerte zirka 10 Minuten, während der ganzen Zeit wurde die Schwefelsäurelösung mit einem Glasstab gerührt. Der Niederschlag wurde nach 10—15 Stunden dekantiert und anfangs mit Wasser, welches Baryumchlorid und Salzsäure enthielt, und zuletzt mit reinem und heissem Wasser gewaschen. Der Zusatz von Salzsäure und Baryumchlorid zum Waschwasser bezweckte einerseits die schnellere Entfernung des Ferrichlorids und andererseits die Verminderung der Löslichkeit des Baryumsulfats. Auch für die schnellere Entfernung des Ferrisalzes aus der Kieselsäure wusch ich die letztere mit salzsäurehaltigem Wasser.

Nach dem Trocknen im Trockenschrank wurde der Niederschlag möglichst vollständig vom Filter getrennt, das letztere in einem gewogenen Tiegel verascht und dann das Baryumsulfat zugesetzt. Das Glühen geschah in schräg gestelltem Tiegel, dauerte etwa 30 Minuten, während die Substanz von Zeit zu Zeit mit einem Platindraht gerührt wurde.

Tabelle 1.

Bestimmungen nach der Methode von Lunge.

Nr.	Angewandt	Gefunden			Volum der Lösung <i>ccm</i>
	Pyrit	BaSO ₄	Schwefel	Schwefel	
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>%</i>	
1	0,5006	1,8158	0,2495	49,82	545
2	0,4974	1,8013	0,2475	49,72	585
3	0,5012	1,8187	0,2499	49,86	545
4	0,5004	1,8174	0,2497	49,90	600
5	0,2502	0,9114	0,1252	50,04	700
6	0,2509	0,9140	0,1256	50,06	715
7	0,1512	0,5508	0,0757	50,05	615
8	0,2498	0,9101	0,1251	50,06	605
9	0,4478	1,6223	0,2330	49,79	590
10	0,3971	1,4298	0,1965	49,49	630
11	0,4978	1,7950	0,2466	49,49	620

Bemerkung 1. Die Zahlen in der letzten Spalte bedeuten das Volumen der Flüssigkeit nach dem Fällen. Sie sind so erhalten, dass die Flüssigkeit über dem Niederschlag vollständig dekantiert wurde.

Bemerkung 2. Ich habe untersucht, ob in der Tat das nach der Vorschrift von Lunge dargestellte Ferrihydrat keine Schwefelsäure enthält. Die Versuche wurden ausgeführt: 1. durch Lösen des Ferrihydrats in Salzsäure, nochmaliges Fällen mit Ammoniak und Prüfen des konzentrierten Filtrats mit Baryumchlorid und 2. nach der Methode von P. Jannasch und Th. W. Richards¹⁾. Es hat sich gezeigt, dass das nach dem Lungeschen Verfahren erhaltene Ferrihydroxyd keine Schwefelsäure enthält.

Die vorstehenden Versuche sind genau nach der Methode von Lunge, wie sie in Treadwells analytischer Chemie (l. c.) angegeben ist, ausgeführt. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass, wenn die Menge des Pyrits etwa 0,5 *g* beträgt, die Resultate gut untereinander übereinstimmen. Wenn aber die Pyritmenge geringer ist, und die übrigen Versuchsbedingungen dieselben bleiben, dann stimmen die Resultate zwar auch unter sich gut überein, aber sie unterscheiden sich von den Resultaten, bei welchen die Menge des Pyrits 0,5 *g* beträgt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **39**, 321 (1899).

Über die Ursache dieses Unterschieds orientieren uns die Versuche 10 und 11. Diese Versuche sind auch nach der Lungeschen Methode ausgeführt mit dem Unterschied, dass die Schwefelsäure nicht schnell, sondern tropfenweise gefällt wurde. Die Resultate der beiden Versuche sind beträchtlich niedriger. Es geht daraus hervor, dass sich, wenn die Menge des Pyrits etwa 0,5 g beträgt, die positiven Fehler, welche durch das schnelle Füllen entstehen, mit den negativen Fehlern, welche durch die Gegenwart des Ammoniumchlorids hervorgerufen werden, ausgleichen, und man richtige Resultate erhält. Wenn aber die Pyritmenge geringer ist, und die übrigen Versuchsbedingungen dieselben bleiben, dann ist der Ausgleich nicht vollständig. Die Versuche zeigen, dass dann die positiven Fehler überwiegen. Das ist ein Nachteil der Methode, denn wenn auch der Analytiker stets 0,5 g Pyrit anwenden kann, so wird dadurch der Fehler doch nicht vermieden, da der Schwefelgehalt der Pyrite stark verschieden sein kann.

Tabelle 2.

Bestimmungen nach der neuen Methode.

Nr.	Angewandt			Gefunden			Volum der Lösung ccm
	Pyrit g	6 n-H Cl ccm	n-Ba Cl ₂ + H ₂ O ccm	Ba SO ₄ g	Schwefel g	Schwefel %	
1	0,5102	30	30 + 100	1,85 0	0,2541	49,81	760
2	0,5000	40	30 + 100	1,886	0,2485	49,70	770
3	0,5002	50	30 + 100	1,8141	0,2487	49,71	780
4	0,5002	40	40 + 100	1,8151	0,2493	49,85	775
5	0,2508	30	40 + 100	0,905	0,1248	49,80	785
6	0,2510	40	40 + 100	0,080	0,1247	49,70	800
7	0,1962	30	30 + 100	0,7109	0,0977	49,78	870
8	0,2968	40	30 + 100	1,0761	0,1478	49,79	870
9	0,4477	50	30 + 100	1,6203	0,2226	49,73	810
10	0,4006	30	30 + 100	1,4620	0,2008	50,13	815
11	0,4989	40	30 + 100	1,8165	0,2496	50,03	785

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Übereinstimmung der Resultate gut ist, unabhängig davon, ob die Menge des Pyrits 0,5 beträgt oder geringer ist. Diese Versuche zeigen auch, dass die Verdünnung, die Menge der Salzsäure und die Menge des Baryumchlorids in den angegebenen Grenzen die Resultate nicht beeinflussen.

Die Versuche 10 und 11 aus der Tabelle 2 sind auf dieselbe Weise wie die übrigen Versuche ausgeführt mit dem Unterschied, dass die Fällung schnell ausgeführt wurde. Ihre Resultate sind höher.

Ein Vergleich der Resultate aus den Tabellen 1 und 2 zeigt, dass die Übereinstimmung der beiden Methoden gut ist, sobald zum Vergleich die Versuche 1—5 aus der Tabelle 1 herangezogen werden.

2. Bestimmung des Schwefels in Chalkopyrit.

Die Bedeutung der Tatsache, dass die Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Ferrisalz quantitativ gefällt werden kann, besteht nicht nur darin, dass die darauf begründete Methode zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten einfacher und ohne Kompensationsfehler ist, sondern auch darin, dass die neue Methode auch für Fälle anwendbar ist, bei welchen andere Methoden versagen. Nach F. P. Treadwell (l. c.) ist die Schwefelbestimmung in einem Pyrit, welcher Kupfer enthält, praktisch unmöglich, da das unter solchen Bedingungen erhaltene Ferrihydroxyd basisches Kuprisulfat enthält, zu dessen Entfernung mehrfaches Lösen und Füllen des Niederschlags notwendig ist, wodurch die Methode verwickelt und zeitraubend wird. Nach meiner Auffassung von den Vorgängen, welche sich beim Füllen von Schwefelsäure mit Baryumchlorid abspielen, kann das Kuprisalz, auch wenn seine Menge gross ist, keinen Einfluss auf die analytischen Resultate bei der Bestimmung der Schwefelsäure ausüben, das folgt auch aus einer Arbeit von W. A. Furner¹⁾.

Die Versuche aus der Tabelle 3 sind mit derselben Pyritprobe und wieder nach der neuen Methode ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass vor dem Füllen mit Baryumchlorid zu der Lösung eine bestimmte Menge Kuprichlorid zugegeben wurde.

Tabelle 3.

Nr.	Angewandt				Gefunden			Volum der Lösung ccm
	Pyrit	6 n-H Cl	Cu Cl ₂	n-Ba Cl ₂ +H ₂ O	Ba SO ₄	Schwefel	Schwefel	
	g	ccm	g	ccm	g	g	%	
1	0,2500	40	1,00	30 + 100	0,906	0,1245	49,80	785
2	0,4990	40	1,00	30 + 100	1,8063	0,2482	49,76	830

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem., 88, 424 (1914).

Die erhaltenen Resultate beweisen tatsächlich, dass die Überführung der Schwefelsäure in Baryumsulfat auch bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Ferrichlorid und Kuprichlorid quantitativ verläuft.

Nach der Fresenius'schen Schmelzmethode wird der Pyrit durch ein Gemisch von Salpeter und Soda oxydiert. Diese Methode kann nicht durch die Lunge'sche Methode ersetzt werden, wenn es sich um solche Metallsulfide handelt, welche durch das Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure nicht oxydierbar sind.

Um zu sehen, ob die Schmelze, welche nach der Methode von Fresenius erhalten wird, nach der neuen Methode weiter verarbeitet werden kann, habe ich folgende Versuche angestellt. Eine gewogene Probe von fein gemahlenem Chalkopyrit habe ich in einem elektrischen Ofen mit Soda und Salpeter geschmolzen und weiter die Schmelze genau so behandelt, wie die Fresenius'sche Methode es vorschreibt. Auf diese Weise führte ich 4 Schwefelbestimmungen aus. Bei anderen 4 Bestimmungen löste ich die Schmelze in verdünnter Salzsäure auf, dampfte dreimal mit Salzsäure zur Entfernung der Kieselsäure ein und fällte im Filtrat die Schwefelsäure genau so, wie bei den Versuchen 1—9 aus Tabelle 2.

Tabelle 4.

Nr.	Angewandt			Gefunden			Volum der Lösung <i>ccm</i>
	Pyrit <i>g</i>	6 n-HCl <i>ccm</i>	n-Ba Cl ₂ + H ₂ O <i>ccm</i>	Ba SO ₄ <i>g</i>	Schwefel <i>g</i>	Schwefel %	

Nach der Fresenius'schen Methode.

1	0,2445	—	—	0,5512	0,0757	30,97	465
2	0,4967	—	—	1,1136	0,1530	30,79	405
3	0,4998	—	—	1,1217	0,1541	30,83	501
4	0,2500	—	—	0,5623	0,0773	30,90	525

Nach der neuen Methode.

5	0,2457	40	30 + 100	0,5480	0,0756	30,79	750
6	0,4967	40	30 + 100	1,1068	0,1521	30,62	725
7	0,4949	30	30 + 100	1,1069	0,1521	30,73	790
8	0,4969	30	30 + 100	1,1141	0,1531	30,81	740

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Resultate der beiden Methoden gut übereinstimmen. Die geringe Anzahl der Versuche erlaubt uns nicht, daraus weitere Schlüsse über die Genauigkeit der beiden Methoden zu ziehen, sie sind aber vollständig genug, um zu zeigen, dass, wenn der Schwefel nach der Methode von Fresenius oxydiert wird, die erhaltene Schwefelsäure nach der neuen Methode weiter behandelt werden kann, wodurch die Fresenius'sche Methode bedeutend vereinfacht und verbessert wird.

Sofia.

Chemisches Institut der Universität.

Über die Titration der Chloride nach Volhard.

Von

J. M. Kolthoff.

Wie bekannt, beruht die Titration der Chloride nach Volhard darauf, dass man in salpetersaurer Lösung einen Überschuss an Silbernitrat hinzufügt und diesen Überschuss mit Rhodanlösung zurücktitriert mit Eisenammoniakalaun als Indikator. Das Ionenprodukt (Löslichkeitsprodukt) des Silberchlorids ist nach Böttger¹⁾ $1,12 \times 10^{-10}$, das des Silberrhodanids $6,84 \times 10^{-13}$, d. h. in einer gesättigten Lösung von Silberchlorid ist

$$[\text{Ag}'] \times [\text{Cl}'] = 1,12 \times 10^{-10} = L_{\text{AgCl}}$$

und in einer gesättigten Lösung des Silberrhodanids

$$[\text{Ag}'] \times [\text{CNS}'] = 6,84 \times 10^{-13} = L_{\text{AgCNS}}.$$

Sind beide Salze nebeneinander in Lösung im Gleichgewicht mit den festen Salzen als Bodenkörpern, dann ist bei der Konzentration der Silberionen in dieser Lösung

$$[\text{Cl}'] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}']} \text{ und}$$

$$[\text{CNS}'] = \frac{L_{\text{AgCNS}}}{[\text{Ag}']}.$$

Das Verhältnis der Chlorionen zu den Rhodanionen ist also

$$\frac{[\text{Cl}']}{[\text{CNS}']} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{L_{\text{AgCNS}}} = 164.$$

Hieraus ergibt sich, dass bei dem Zurücktitrieren des Silbers mit Rhodan der Umschlag nicht scharf sein kann, da der Überschuss des

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903).