

der unten zu erwähnenden *Artemia* her.) Jetzt zeigt sich auch das Wasser von alkalischer Beschaffenheit, die immer stärker wird, während der von Schwefel-eisen schwarze oder von Algen rothe Schlamm massenhaft Kohlensäureblasen abgibt, die wesentlich durch einen massenhaft vorkommenden *Mikrococcus* gebildet zu werden scheinen. Zuerst würde also durch das Nilwasser beim Durchgange durch Schichten von Calciumcarbonat, Gyps und Steinsalz schwefelsaures Natron gebildet, das durch die Algen zu Schwefelnatrium reducirt wird, worauf dieses durch die bei der Vegetation des *Mikrococcus* entstehende Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeht.

Das Carbonat kann nun bei der Filtration der Wässer durch Gyps in Sulfat, durch Chlorcalcium in Chlorid übergehen. Daher kommt wohl wenigstens theilweise der so wechselnde Gehalt der Salzseen an diesen drei Hauptsalzen. Dass aus dem Sulfat durch organische Substanz erst Sulfid und dann wieder Carbonat entstehen kann, ist schon erwähnt; dies kann namentlich bei längerem Verweilen in Seebecken geschehen.

Die rothe Färbung, welche viele Salzseen alkalischen Charakters zeigen und die sich oft auch noch in den dort abgelagerten Salzen vorfindet, rührt nach Payen (Ann. Chim. [2] 65, 156) von der Gegenwart kleiner Krebse, *Artemia salina* Leach (*Cancer salinus* Linné) her, die bei der Concentration auf 20° B. massenhaft auftreten und graue oder grünliche Farbe zeigen, bei weiterer Concentration auf 25° B. aber absterben und einen rothen Schaum an der Oberfläche bilden. Auch in den westamerikanischen Seen findet sich nach Chatard die *Artemia* massenhaft vor.

## Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode.

Von

Wilh. Schindler.

Durch den in dieser Zeitschrift (Juli 1888) veröffentlichten Vortrag des C. Meineke über diesen Gegenstand wurden gewiss viele Eisenhüttenchemiker in nicht geringe Aufregung versetzt. Zieht Meineke doch aus seinen Arbeiten den Schluss, dass durch Salzsäure nur in den seltensten Fällen sämtlicher Schwefel aus Eisen als Schwefelwasserstoff entbunden wird. Man wäre sonach stets genöthigt, den in Salzsäure unlöslichen

Rückstand auf seinen Schwefelgehalt zu prüfen, wodurch diese so beliebte Methode sehr an Werth verlieren würde.

Nun hat G. Hattensaur (Chemzg. 1891 No. 30) eine Reihe von Stahlanalysen veröffentlicht, wobei die Schwefelbestimmungen sowohl nach der Methode von Meineke, als auch nach der gewöhnlichen Schwefelwasserstoffmethode, wie dieselbe in Ledebur's Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien beschrieben ist, durchgeführt wurden. Die vollkommen befriedigende Übereinstimmung beider Methoden führt Hattensaur zu dem Schluss, dass keinerlei Bedenken gegen die Verlässlichkeit der Schwefelwasserstoffmethode, auch bei Nichtberücksichtigung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes, vorhanden sind. Diese so auseinander gehenden Ansichten über diesen Gegenstand veranlassten mich, die im Folgenden wiedergegebenen Versuche anzustellen, und ich glaube, durch die Veröffentlichung derselben etwas Licht in diese Angelegenheit zu bringen.

Der Apparat, welcher bei allen Versuchen Verwendung fand, unterscheidet sich nicht wesentlich von den sonst üblichen Apparaten für Schwefelbestimmung im Eisen. Der Entwicklungskolben hatte etwa 750 cc Inhalt, einen eingeschliffenen Glasstopfen, in welchen ein Fülltrichter mit Geissler'schem Glashahne und ein Gasentbindungsrohr eingeschmolzen war. Zwei Drechsel'sche Waschflaschen dienten als Absorptionsgefässe für den Schwefelwasserstoff. Kautschukstöpsel waren vollkommen vermieden. Ein Kipp'scher Apparat und zwei mit Quecksilberchloridlösung gefüllte Waschflaschen dienten zur Erzeugung reiner Kohlensäure. Als Untersuchungsobject wurde verwendet ein weisses Roheisen mit 0,09 Proc. Kupfer.

1. Versuch: 10 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe wurden in den Entwicklungskolben gebracht und durch concentrirte Salzsäure von 1,19 sp. G. unter Erwärmung gelöst. Das Gasgemenge durchstrich die in der ersten Waschflasche befindliche gesättigte Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure, dann die zweite Waschflasche mit Bromwasser. Die durch den Gasstrom mit fortgerissenen Bromdämpfe wurden durch Einleiten in Natronlauge unschädlich gemacht. Nach beendeter Lösung des Eisens wurde durch reine Kohlensäure sämtliches Gas durch die Waschflaschen getrieben. Sodann wurde der Inhalt beider Waschflaschen in eine Porzellanschale entleert, mit 5 cc Sodaauslösung versetzt und auf einem Dampfbade zur Trockene gebracht. Dann wurde in Wasser aufgenommen, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, filtrirt und mit Chlor-

baryum gefällt. In der gleichen Menge der zum Versuch verwendeten Bromsalzsäure, Bromwasser und Waschwasser wurde ebenfalls die geringe Menge von Schwefelsäure ermittelt und bei der Rechnung berücksichtigt. Es wurde gefunden 0,070 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,071 Proc. Der in concentrirter Salzsäure unlösliche Rückstand wurde filtrirt, mit Königswasser behandelt, 5 cc Sodalösung zugegeben, eingedampft, in Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Chlorbaryum versetzt. Derselbe zeigte bei dieser Behandlung nur Spuren von Schwefel.

2. Versuch: Es wurde ebenfalls concentrirte Salzsäure von 1,19 sp. G. zum Lösen des Eisens verwendet, nur wurde eine ammoniakalische Lösung von schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes benutzt. Es wurde gefunden 0,071 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,067 Proc. Der in concentrirter Salzsäure unlösliche Rückstand erwies sich auch hier frei von wägbaren Schwefelmengen.

Da Meineke bei seiner Arbeit nicht concentrirte Salzsäure, sondern eine Salzsäure von etwa 1,10 sp. G. (1 Vol. Säure v. 1,19 und 1 Vol. Wasser) zum Lösen der Eisenproben benutzte, so wurde bei den folgenden Versuchen ebenfalls eine verdünnte Salzsäure von 1,10 sp. G. angewendet.

3. Versuch: 10 g derselben Eisenprobe wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und einmal durch Bromsalzsäure, ein andermal durch Wasserstoffsuperoxyd die Oxydation vollzogen. Bei Anwendung von Bromsalzsäure wurde gefunden 0,048 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,045 Proc. Schwefel. Bei Anwendung von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd wurde gefunden 0,048 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,048 Proc. Die in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstände erwiesen sich als stark schwefelhaltig. Diese unerwarteten Resultate haben mich veranlasst, mit einer Probe sehr manganarmem Graueisen mit 0,09 Proc. Kupfer Versuche in der gleichen Weise durchzuführen.

Es wurden daher je 10 g der gut gemischten Durchschnittsprobe einmal in concentrirter Salzsäure von 1,19 sp. G., ein andermal in verdünnter Salzsäure von 1,10 sp. G. gelöst und der Schwefelwasserstoff mit Bromsalzsäure oxydirt. Im Übrigen wurden die gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie bei den früheren Versuchen, angewendet. Beim Lösen in concentrirter Salzsäure wurde gefunden 0,221 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,216 Proc. Beim Lösen in verdünnter Salzsäure von 1,10 sp. G. wurde gefun-

den 0,149 Proc. Schwefel, die Gegenprobe ergab 0,157 Proc. Der in concentrirter Salzsäure unlösliche Rückstand erwies sich als schwefelfrei, der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand als schwefelhaltig.

Aus diesen Versuchen glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die sogen. Schwefelwasserstoffmethoden für die Bestimmung des Schwefels im Eisen bei Anwendung von concentrirter Salzsäure ihre Brauchbarkeit für die Praxis nicht verloren haben und dass eine Ursache, warum Meineke gar so schlechte Erfahrungen damit gemacht hat, darin zu suchen ist, dass er nicht concentrirte Salzsäure, sondern eine verdünnte Säure von 1,10 sp. G. für seine Versuche verwendet hat.

Eisenwerk Witkowitz, Nov. 1892.

### Hüttenwesen.

Entsilberungskessel von E. Honold (D.R.P. No. 65 296) besteht aus einem eingemauerten Kessel *A* (Fig. 1), unter welchem sich die Feuerung *B* befindet, deren Feuergase auch den Kessel *C* umpulven. Letzterer

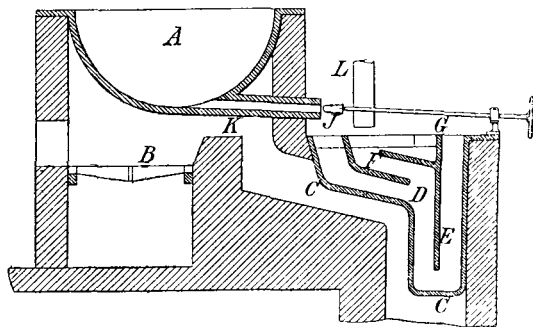


Fig. 1.

ist von viereckiger Form und hat die geneigt liegende Scheidewand *D*, die senkrechte Scheidewand *E*, welche bis nahe zum Boden reicht, und eine mit letzterer zusammenhängende, geneigt liegende Scheidewand *F* und die beiden neben einander liegenden Ausflusssrinnen *G* und *H*. In dem Kessel *A* wird das Zink eingeschmolzen, welches durch das mit dem Kegel *J* zu verschliessende Abflussrohr *K* in die erste Abtheilung des Kessels *C* abgelassen wird; das Blei wird mittels eines Hebers *L* o. dgl. aus dem Bleischmelzkessel in die zweite Abtheilung des Kessels *C* abgelassen. Das Zink fliesst um die Unterkante der Scheidewand *D* nach oben und um die Oberkante der Scheidewand *F* herum über die Ausflusssrinne *G*