

geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, lässt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflussrohr unten, bringt ihn über einen Literkolben und giesst nun von oben destill. Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abhebern gelangt und in den Kolben einfließt; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich der Asbestpfropfen, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblau-schwefelsäure befreien lassen, so bringt man denselben in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest derselben durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten lässt man erkalten und füllt mit destill. Wasser bis zur Marke auf.

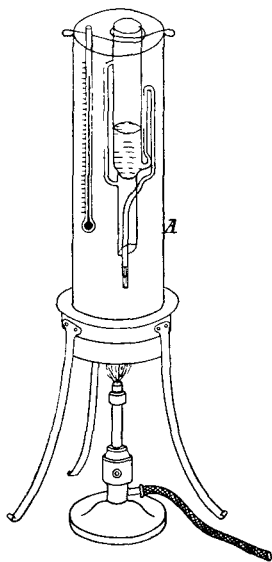


Fig. 16.

In 2 Versuchen werden je 100 cc dieser blauen gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 cc Wasser verdünnt wurden, mit Chamäleonlösung der angeführten Stärke bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titriert. Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls etwa 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Ein Bengalindigo, nach dieser Methode untersucht, ergab z. B. in 4 Versuchen folgende Gehalte an Indigotin: 54,53 — 54,13 — 54,62 und 54,73 Proc.

Die Durchführung des Verfahrens erfordert, wie bereits erwähnt, im Ganzen höchstens drei Stunden, und gibt dasselbe übereinstimmende und verlässliche Resultate.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

Die Verbindungsform des in den abgerösteten Zinkblenden ver- bliebenen Schwefels.

Von

Edmund Jensch.

Zwar ist in den Fachzeitschriften die Abröstung der Schwefelerze des Öfteren ausführlich behandelt worden, indessen fehlen in Bezug auf die Schwefelzinkerze eingehende Untersuchungen über die Verbindungsform, in welcher sich der unvertriebene Schwefelrest in dem Endproducte des Röstprocesses, der abgerösteten Blende, befindet. Wohl sind in der Litteratur verschiedene Angaben darüber vorhanden, dass trotz der völligen Übereinstimmung aller sonstigen Arbeitsverhältnisse einige Zinkblenden sich leicht, andere dagegen sich sehr schwer abrösten lassen, doch wird der Grund für dieses auffällig abweichende Verhalten der Blenden gemeinhin dem höheren oder geringeren Gehalte des Erzes an Eisenverbindungen beigemessen. Mit dieser Anschauung verknüpft sich gleichzeitig noch die andere, dass der nach der Röstung noch im Erze vorhandene Schwefel das Vorhandensein unzersetzter Zinkblende beweise. Obwohl die Erfahrungen der Schwefelsäurefabrikation diese Ansicht zu unterstützen scheinen, da die Schwefelkiese, je reicher an beigemengtem Zinkerze, um so niedrigere Ausbeute an Schwefelsäure geben, so ist dieselbe jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn grosse Mengen Schwefelkies verhältnissmässig kleinen Mengen Zinkblende gegenüberstehen. Die Sachlage wird aber eine vollkommen veränderte, sobald die Zinkblenden die Eisenschwefelverbindungen um das Mehr- bez. Vielfache überwiegen. Dann ist auch ferner zu berücksichtigen, dass die Zinkblenden für Verhüttungszwecke eine weit schärfere Abröstung erfahren als die Kiese.

Wenngleich nun die der Blende beigemengten Eisenverbindungen einen unverkennbaren Einfluss ausüben auf die schnellere oder langsamere, auf die vollständigere oder mangelhaftere Entschwefelung, so ist dessen ungeachtet dem höheren Eisengehalt allein nicht die unvollkommenere Abröstung zuzuschreiben; es sind vielmehr sämtliche als Verunreinigung auftretende Nebenbestandtheile in Rechnung zu ziehen; ausserdem aber zeigt die Blende auch ein verschiedenes Verhalten je nach ihrem geologischen Alter und den physikalischen Bedingungen, denen dieselbe im erzführenden Gestein unterworfen war. So lassen sich bekannter Weise die barytischen und dolomitischen Blenden der

Steirischen Alpen mit Leichtigkeit auf einen Gehalt von 0,2 Proc. metallischem Schwefel abrösten, während bei den Blenden aus den devonischen Schiefen und Kohlenkalken als untere Grenze 1 Proc. mit Schwierigkeit erreicht wird. Einen noch grösseren Schwefelgehalt zeigen die Röstproducte der granulitischen Blenden aus der Urschieferformation des Erzgebirges, am ungünstigen dagegen stellen sich die Blenden der skandinavischen Urformation selbst bei gleichem Eisengehalte oberschlesischen Blenden gegenüber, namentlich dann, wenn in dem Roherze das Zink der Blende theilweise genetisch durch Eisen ersetzt ist, also $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{S}$.

Zwei für den wirthschaftlichen Hüttenbetrieb äusserst wichtige Fragen, die bislang immer noch nicht die wünschenswerthe Klärung gefunden haben, sind nun:

1. Welchen Höchstgehalt an sulfidischem, sog. metallischem Schwefel kann man der gerösteten Blende belassen, ohne dass eine Verminderung der Zinkausbeute zu gewärtigen ist?

2. In welcher Verbindungsform findet sich dieser restliche Schwefel in dem Röstgute?

Während von einer Seite die Ansicht ausgesprochen wird, dass bei der Röstung in allererster Reihe der der Blende in Gestalt von Bleiglanz und Schwefelkies beigeemengte Schwefel vertrieben wird und die Verwandtschaft des Schwefels mit Zink selbst bei hohem Hitzgrade eine so innige ist, dass auch der in der totgerösteten Blende noch vorhandene Schwefel als Zinksulfid betrachtet werden muss, wird andererseits angenommen, dass — selbst wenn in erster Linie die Blei- und Eisenverbindungen ihren Schwefel verlieren — dessen ungeachtet der noch verbleibende Schwefelrest nicht als Zinksulfid, sondern als Schwefeleisenverbindung vorhanden ist, sei es nun als Eisensulfür FeS oder als Eisenbisulfuret Fe_2S_3 , indem die innige Zuneigung des Schwefels zu Zink gerade bei hohen Temperaturen bestritten wird. In Folge dessen suchen manche Hütten den sulfidischen Schwefel auf 0,5 Proc. und, falls möglich, noch weiter herunter zu rösten, indessen andere noch einen Gehalt von 2 bis 3 Proc. für statthaft und unschädlich erklären, um so mehr, als die Abröstung der letzten $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. mit unverhältnissmässig grossen Unkosten und Zeitverlusten verbunden ist. In Folge umfangreicher Untersuchungen, die ich in 1890/91 zum Theil mit Herrn Vollrath Tham, z. Z. Bergvik (Schweden), gemeinsam ausführte (vgl. d. Z. 1890, 258), muss ich die vorwiegend geltende Annahme, dass das fertige

Röstgut (aufmerksame Röstung natürlich vorausgesetzt) noch Schwefelzink enthalte, ganz bedeutend einschränken, wie die nachfolgenden Belege darthun.

Um zu einem greifbaren Ergebnisse zu gelangen und mit annähernder Sicherheit einen Schluss in dieser Streitfrage ziehen zu können, wurde das nachbeschriebene Untersuchungsverfahren eingeschlagen. Bei der grossen Anzahl der chemischen Verbindungen, die sich als Abkömmlinge der hier in Betracht kommenden Metalle Blei, Zink, Eisen und Mangan — letzteres, da auch eine manganreiche Blende in den Kreis der analytischen Untersuchungen gezogen wurde — in dem gerösteten Erze vorfinden, ist naturgemäss das anzuwendende Verfahren sehr langwierig und zeitraubend, zumal als erschwerender Umstand doch noch hinzutritt, dass keine der kräftigen, schnell zerlegenden Mineralsäuren Verwendung finden konnte. Eine Bestimmung desjenigen Metalles, das im Röstgute noch in sulfidischer Form vorhanden ist, konnte in Ermangelung eines Lösungsmittels, welches das Metallsulfid ohne Zersetzung aufnimmt und unter veränderten physikalischen Bedingungen auch wieder unzersetzt ausscheidet, nur dadurch ermöglicht werden, dass zuerst alle anderen Verbindungen derselben Grundstoffe, in diesem Falle also die Oxyde, Sulfate, Sulfite, — vielleicht sogar noch basische Salze dieser Elemente — durch geeignete, d. h. die Sulfide nicht zerstörende Lösungsmittel entfernt wurden. Es war also Hauptbedingung, dass in dem ausgelaugten Rückstande ausser der Gangart und dem durch Glühen unlöslich gewordenen Fe_2O_3 bez. Fe_3O_4 nur noch die etwaigen Sulfide verblieben.

Zu diesem Behufe wurde die äusserst feingeriebene Einwage in einem Becherglase mit Wasser bedeckt, dem einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd beifügt waren zur Oxydation der etwa vorhandenen Sulfite (aus der dolomitischen Gangart), dann schwach essigsaures Ammoniumacetat zugeben und so lange gekocht, bis die Sulfate in Lösung gegangen waren (CaSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , PbSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4). Der geringe Zusatz von Essigsäure, welche weder gefällt, noch geglühtes Schwefelzink angreift, auch das Schwefelzink der rohen Blende nicht löst, hatte nur den Zweck, die Lösung der Sulfate zu beschleunigen. Auch wurden durch diesen Essigsäurezusatz die etwa vorhandenen Schwefeleisenverbindungen nicht gestört; denn es fand keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, was bei der Gegenwart der Basen ZnO , PbO u. s. w. natürlich ist. Der sulfatfreie, sulfidreichere

Rückstand wurde darauf mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, zur Beseitigung des Blei- und Zinkoxyds und Zinksilicats, alsdann nochmals mit Ammoniak, um die letzten Mengen von Zinkoxyd, die bekanntlich durch Natriumhydrat nur schwer entfernbar sind, auszulaugen. Der nunmehr erhaltene Rückstand, welcher zur Controle des Verfahrens ausgesüsst, getrocknet und gewogen wurde, musste also, ausser der Gangart und den Oxyden, die ersehnten Sulfide enthalten.

eisenreichen Erzen als Endziel etwa 2 Proc. zu betrachten sind, da alsdann — soweit technisch erreichbar — alles Schwefelzink in Oxyd umgewandelt ist. Allerdings ist für den Zinkdestillationsprocess auch dieses Schwefeleisen nicht angenehm, da es — alsbald mit dem Muffelmaterial verschlackend — die Destillationsgefässe zerstört. Es steht aber ausser allem Zweifel, dass der bei nachdrücklicherer Abröstung erzielte Mehrgehalt an Eisenoxyd, in der Muffel zum

Analysenbefunde der Blenden (Proc.)

		Oberschlesien			Schweden			Erzgebirge	Steiermark	
		a	b	c	a	b	c		a	b
I. roh	Zn	32,64	22,58	33,07	31,66	35,92	32,45	44,60	44,95	42,80
	Fe	5,95	7,12	4,66	10,53	8,64	10,75	4,29	0,72	0,97
	Pb	3,12	3,20	2,88	6,88	11,10	5,38	2,50	1,12	0,85
	Mn	—	—	—	—	1,30	0,10	—	—	—
II. geröstet . . .	Zn	43,60	30,04	39,81	35,22	40,72	34,90	51,70	50,10	49,66
	Fe	8,11	10,00	5,73	11,78	9,17	11,62	5,12	0,84	1,16
	Pb	3,97	4,19	3,31	7,24	12,04	5,68	2,86	1,20	0,97
	Mn	—	—	—	—	1,46	—	—	—	—
Im ausgelangten Rückstand auf II umgerechnet III	Zn	0,42	0,30	0,58	0,26	0,46	0,18	0,22	—	0,18
	S met.	1,64	1,83	2,02	1,30	2,40	1,06	1,29	0,36	0,68
	ber. Zn S	0,62	0,45	0,87	0,39	0,69	0,27	0,33	—	—
	S an Fe geb.	1,44	1,68	1,73	1,17	2,17	0,98	1,18	0,36	0,59
also Schwefel geb.	ber. Fe S	3,96	4,62	4,74	3,22	5,97	2,69	3,24	0,99	1,62
	an Zn	0,20	0,15	0,29	0,13	0,23	0,08	0,11	—	0,09
	Fe	1,44	1,68	1,73	1,17	2,17	0,98	1,18	0,36	0,59
	Zn: Fe	1: 7	1: 11	1: 6	1: 9	1: 10	1: 12	1: 11	1: ∞	1: 6 1/2

Ein Theil dieses Langerückstandes wurde in einer Vorprüfung nochmals auf Schwefelsäure untersucht und als frei davon befunden. Alsdann wurden — in vierfacher Controle — je 5 g dieses Rückstandes mit Salzsäureoxydirt und aus der Lösung in üblicher Weise die Schwefelsäure bestimmt. Ein anderer Theil wurde in gleichmaliger Wiederholung untersucht auf seinen Gehalt an Blei, Zink und Mangan. Da in allen Fällen und bei sämtlichen untersuchten Blenden Blei und Mangan in diesem Rückstande nicht mehr nachweisbar waren, der ermittelte Zinkgehalt jedoch nur $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{12}$ der gefundenen Schwefelmenge in Anspruch nahm, so ist damit der Beweis geliefert, dass der in der totgerösteten Zinkblende noch vorhandene „sulfidische“ Schwefel fast ausschliesslich an Eisen gebunden ist. Da die Abröstung der Blende ein Oxydationsprocess ist, so kann ferner die Bildung von Eisenbisulfuret, Fe_2S_3 , hierbei nicht erfolgen. Es ist daher dieser Schwefel vorhanden in der Form von Einfach-Schwefeleisen, FeS .

Die Zusammenstellung der Analysenbefunde bekundet nun recht augenfällig, dass ein Abrösten auf 0,5 Proc. Metallschwefel und darunter wohl nur bei ganz eisenarmen Blenden angezeigt ist, dass dagegen bei

Oxydul verwandelt, gleichfalls mit den Muffelwandungen versintern und diese zerfressen würde.

Durch Abröstung auf 2 Proc. Schwefel ist daher ein für den Hüttenmann belangreicher Metallverlust in Gestalt von flüchtigem Schwefelzink nicht zu befürchten, wie auch diesbezügliche Verhüttungsversuche bestätigen. Ob indess das verschlackende Schwefeleisen die Fähigkeit besitzt, mechanisch mehr Zinkoxyd aus dem Beschickungsmaterial zurückzuhalten, als die gleiche Menge versinterndes Eisenoxydul dies vermag, ist eine rein theoretische Frage, da deren Lösung praktische Folgen kaum hätte.

Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.

Von

Max Gröger.

Alkalijodide werden durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung vollständig in Alkalijodate übergeführt, während Alkalibromide und -chloride dadurch nicht verändert werden. Dieses