

aber tüchtigen und intelligenten Gewerbetreibenden ein erfolgreiches Mittel im Konkurrenzkampfe gegen die finanzielle und technische Überlegenheit der Großindustrie, das ihm wohl zu gönnen ist. Das trifft auch für die chemische Industrie in weitgehendem Maße zu. Wissen wir doch, daß zahlreiche Vertreter der chemischen Industrie, die heute groß dastehen und führende Stellungen bekleiden, einst sehr bescheiden und klein angefangen haben, indem sie sich die erforderlichen Maschinen auf Abzahlung kauften und sich dadurch erst in den Stand gesetzt sahen, mit Aussicht auf Erfolg und in dem notwendigen Maßstabe in den allgemeinen industriellen Wettbewerb ihres Gebietes einzutreten und so ihrer Tatkraft und Intelligenz zum wirtschaftlichen Erfolge zu verhelfen. Der einzig richtige und mögliche Ausweg aus diesem Dilemma der widerstreitenden Interessen wäre daher ein Mittelweg, der die Schädlichkeiten des Abzahlungssystems ausmerzt, die guten Seiten aber bestehen läßt.

Ein solcher Mittelweg wäre möglich und gegeben in einer Reform des bestehenden Abzahlungsgesetzes. So wie es heute ist, kann sich der Maschinenfabrikant das Recht vorbehalten, daß die auf Abzahlung gekauften Maschinen bis zur erfolgten vollständigen Bezahlung sein Eigentum bleiben, so daß er sie beispielsweise durch Ausübung seines Rücktrittsrechtes noch zurückfordern kann, wenn an dem vollen Kaufpreis vielleicht nur noch ein kleiner Teil fehlt. Er ist somit jeden Risikos enthoben und kann ohne Gefahr und Bedenken seine Maschinen an jedermann auf Abzahlung verkaufen, selbst an Leute, die notorische Pleitemacher sind. Dieser weitgehende Eigentumsvorbehalt ist auch heutigen Tages noch durchaus zulässig, und nur im Falle der Subhastation des Käufers macht das Reichsgericht einen Strich durch die Vertragsklausel. Das Gesetz bewegt sich hier zwischen zwei Extremen: einerseits erkennt es jenen absoluten Eigentumsvorbehalt als zulässig an, andererseits macht es im Falle der Subhastation des Käufers jedes Eigentumsrecht des Maschinenlieferanten an seinen Maschinen zu nichts. Der Mittelweg wäre eine Abänderung des Abzahlungsgesetzes dahin, daß die auf Abzahlung verkauften Maschinen unter allen Umständen nur in der Höhe der noch schuldigen Restforderung Eigentum des Lieferanten bleiben, in der Höhe der geleisteten Zahlungen dagegen Miteigentum des Käufers werden. Dann kann jeder Miteigentümer über seinen Anteil selbständig verfügen (§ 747 B.G.B) und im Falle des Konkurses des einen kann der andere Miteigentümer gesonderte Befriedigung nach der Höhe seines Anteils verlangen (§ 51 der Konkursordnung).

Hat beispielsweise ein Maschinenlieferant einem Gewerbetreibenden drei Maschinen zu je 1000 M auf Abzahlung geliefert, und es sind auf den Gesamtpreis von 3000 M erst 2000 M gezahlt, so hätte er bei einer derartigen Fassung des Abzahlungsgesetzes keinesfalls mehr das Recht, alle drei Maschinen zurückzufordern, sondern nur noch eine Maschine. Diese Fassung des Abzahlungsgesetzes hätte außer für den Fall der Subhastation auch für alle übrigen Fälle, also auch für den Fall des bloßen Bankerotts ohne Subhastation, oder für den Fall

bloßer Zahlungseinstellung, Zahlungsstockung oder Akkordierung zu gelten; anderslautenden privaten Abmachungen zuungunsten des Käufers wäre die gesetzliche Anerkennung zu versagen. Durch diese Fassung des Abzahlungsgesetzes würde erreicht, daß auch der Lieferant beim Abzahlungsgeschäft ein gewisses Risiko auf sich nimmt, groß genug, um ihn zu größerer Vorsicht bei der Wahl seiner Abzahlungskunden, vor allem aber zur Meidung der gewohnheitsmäßigen Pleitemacher, der Pump- und Schleuderfabrikanten und ähnlicher Schädlinge zu nötigen, da er anderenfalls befürchten müßte, bei dem doch unausbleiblichen Bankrott solcher Kunden ebenfalls Schaden zu nehmen. Andererseits aber ist dieses Risiko doch nicht so groß, als daß er nicht nach wie vor einem Manne, den ihm die Auskunft als reellen, tüchtigen und vertrauenswerten Charakter schildert, seine Maschinen auf Abzahlung anvertrauen könnte. Die heilsame Wirkung jenes Risikos besteht also darin, daß den „Auchfabrikanten“ das in ihren Händen so gefährliche Werkzeug der Abzahlungsmaschinen entzogen und ihrem gefährlichen Treiben dadurch ein kräftiger Riegel vorgeschnitten wird, während den reellen Elementen der Maschinenkauf auf Abzahlung nach wie vor erhalten bleibt. Jene Reform beseitigt also die Schädlichkeiten des Abzahlungssystems, ohne aber dessen große Vorteile unmöglich zu machen. Also bedingter Eigentumsvorbehalt an Stelle des absoluten im jetzigen Abzahlungsgesetz.

In dem bedingten Eigentumsvorbehalt bietet sich somit eine nach allen Seiten hin befriedigende Lösung des Abzahlungsproblems, die allen gerechten Forderungen entspricht, ohne des Radikalmittels des Reichsgerichts zu bedürfen, das bei der unzweifelhaften hohen volkswirtschaftlichen Bedeutung des Maschinenkaufs auf Abzahlung noch schädlicher wirken kann als der Mißbrauch dieser Einrichtung seitens unlauterer Elemente. Es bietet sich die Möglichkeit, eine Einrichtung zu erhalten, die sich bei gesunder Handhabung nur als erfolgreich bewähren kann, und deren Weiterbestehen ein wesentliches Erfordernis der weiteren gesunden und fruchtbaren Entwicklung auch der chemischen Industrie ist.

## Die Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl.

Von MAX ORTHEY, Aachen.

(Eingeg. d. 30./1. 1908.)

Verfolgt man die Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Eisenhüttenchemie, so kann man erfreulicherweise feststellen, daß eine ganze Reihe von Fachgenossen namentlich im Verlaufe des letzten Jahrzehntes eifrig bestrebt war, die bekannten Analysenverfahren zur Untersuchung von Eisen und Stahl so zu modifizieren, daß sie den fortwährend steigenden Anforderungen gerecht werden, die an die Eisenhüttentechnik gestellt werden müssen. Mit anderen Worten: Das Bestreben ging dahin, diese Methoden möglichst zu vereinfachen und sie hierbei doch so zu verbessern, daß ihre Anwendung in verhältnismäßig kurzer Zeit befriedigende Resul-

tate liefert. Leider ist es meistens so, daß die vorgeschlagenen neuen Verfahren als solche selten in der Praxis anwendbar sind, da sie meist bei gleicher oder größerer Arbeitszeit und derselben Anwendung von Mühe keine besseren Resultate liefern als die schon bekannten Methoden; eine Ersparnis an Zeit und Arbeit bedeutet bei ihnen nur zu häufig eine Einbuße an Genauigkeit der Ergebnisse. Für Kontroll- und Schiedsanalysen, überhaupt für solche Bestimmungen, für die unbedingt zuverlässige Resultate verlangt werden, kommen die neuen Verfahren auch selten in Betracht, da man in den Laboratorien genügend viele Methoden zur Hand hat, die sichere Gewähr für genauere Bestimmungen bieten. Ausnahmen bestätigen auch in diesem Falle die Regel. Man läßt sich daher auch nicht leicht zur Einführung neuer Kontrollmethoden bestimmen, da man sich ja nur selten einen praktischen Nutzen hiervon versprechen kann.

Ich habe beim Vergleich einer ganzen Reihe nach verschiedenen Methoden erhaltener Analysenresultate häufig die Beobachtung gemacht, daß diese auch bei Verfahren, die allgemein nicht als gleichwertig gelten, dann genügend gut übereinstimmen, wenn die Vorschriften der Verff. über die Arbeitsweise, die Konzentration der Lösungen und Reagenzien, die Menge der zu benutzenden Reagenzien, die Fällungsweise, die Temperatur, die Dauer der Erhitzung usw. genau eingehalten werden. Diese Erfahrungen setzten mich in Widerspruch mit manchen Fachgenossen, aus deren Veröffentlichungen ich in mehreren Fällen das Gegenteil meiner eigenen Beobachtungen entnehmen konnte. Aus diesem Grunde fühlte ich mich veranlaßt, eine Reihe von Analysenmethoden, die in den Eisenhüttenlaboratorien angewendet werden, durch vergleichende Untersuchungen eingehend zu prüfen. In einzelnen Fällen nahm ich besonders darauf Bedacht, verschiedene Modifikationen derselben Methoden einander gegenüberzustellen, um so die besten Bedingungen zur Erlangung befriedigender Resultate zu erfahren. Einige Ergebnisse dieser Prüfung erlaube ich mir nachstehend bekannt zu geben.

Bei den vielen Vorschlägen, die im Laufe der Jahre zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl gemacht worden sind, bei den großen Meinungsverschiedenheiten, die über die Brauchbarkeit derselben herrschten und zum Teil noch herrschen, und bei der großen Wichtigkeit, gerade für diese Bestimmung ein schnell auszuführendes und dabei doch genügend genaues Verfahren zu haben, ist es von großem Interesse, die nach einzelnen, in Anwendung gelangten Methoden erzielten Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

Ursprünglich führte man die Bestimmung so aus, daß man den beim Lösen in Salzsäure oder Schwefelsäure entweichenden Schwefelwasserstoff in einer oxydierenden Lösung auffing und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium fällte. Fresenius empfiehlt z. B., die Probe in Salzsäure zu lösen, die Gase in Bromsalzsäure zu leiten, bis auf einen kleinen Rest einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen und mit Chlorbarium zu fällen. Da in dem unlöslichen Rückstand auch noch Schwefelverbindungen vorhanden sein können, so filtriert man denselben ab, trocknet, schmilzt mit Natrium-

carbonat und Salpeter über der Weingeistlampe, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, verdampft, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser und einem Tropfen Salzsäure auf, filtriert die Kieselsäure ab und fällt den Rest der Schwefelsäure im Filtrat ebenfalls mit Chlorbarium. Derselbe Verf. gibt dann noch folgende Arbeitsweise an: Man leitet den entweichenden Schwefelwasserstoff in alkalische Bleilösung, filtriert das entstandene Schwefelblei ab, löst es in rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, schmilzt den Rückstand samt dem in Salzsäure unlöslich gebliebenen Teile der Probe mit Soda und Salpeter, laugt die Schmelze mit Wasser aus, leitet erst, um etwa gelöstes Blei zu fällen, Kohlensäure ein, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, verdampft, falls die Probe siliciumhaltig war, zur Trockne und verfährt wie vorhin. Hamilton (Chem. News 21, 147) oxydiert den Schwefelwasserstoff durch Kalilauge und Chlor und führt die erhaltene Schwefelsäure in Bariumsulfat über. Wollte man den Schwefel überhaupt als schwefelsauren Baryt wägen, so würde das von Fresenius vorgeschlagene Verfahren dem letzteren unbedingt vorzuziehen sein, da die in der Lösung befindlichen Alkalien sich nur schwer vollständig entfernen lassen. Brown (Z. anal. Chem. 13, 343) ersetzt die chlorhaltige Kalilauge daher durch Kaliumpermanganat. Um bei der Oxydation durch Brom keinen Schwefelwasserstoff zu verlieren, leitet Classen die beim Lösen der Probe entweichenden Gase in ein etwa 60 cm langes und 2 cm weites, senkrecht stehendes Glasrohr, das mit Glasperlen gefüllt ist. Es ist oben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschließbar. Durch die eine Öffnung ragt ein Scheidetrichter in das Glasrohr, der dazu dient, das Rohr mit Bromsalzsäure zu füllen. Die zweite Durchbohrung ist zum Ableiten der Gase bestimmt. Während des Versuches läßt man nun die in dem Rohre befindliche Bromlösung durch einen unten angebrachten Glashahn in ein Becherglas tropfen und ersetzt sie andauernd durch Nachtropfen aus dem Scheidetrichter. Die Verwendung von Brom hat nur den einen Vorzug, daß man aus der Farbe der Lösung stets schließen kann, ob genügend Überschuß vorhanden ist. Dieser Vorzug wiegt aber nicht viel, da man bei einiger Übung auch bei Verwendung farbloser Oxydationsmittel sehr bald weiß, wie man Zu- und Abfluß zu regeln hat. Das ist um so leichter, als sich der Schwefelgehalt der Eisensorten in verhältnismäßig engen Grenzen bewegt. Unangenehm ist aber die Notwendigkeit, die Bromlösung vor dem Fällen zu verdampfen. Diese zeitraubende Arbeit kann man durch Verwendung von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd vermeiden. Natürlich muß das Reagens vollkommen schwefelsäurefrei sein. Da die Lösung Thioschwefelsäure und Überschwefelsäure enthalten kann, erhitzt man zur Zerstörung der ersten einige Zeit zum Sieden und fügt währenddessen zur Zersetzung der zweiten Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung zu. Den Überschuß an Chamäleon entfernt man durch Zusatz eines Tropfens Oxalsäurelösung. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure konzentriert man etwas durch Eindampfen und verfährt im übrigen so wie oben angegeben. Der in der Säure unlösliche Rückstand wäre auch bei diesem Ver-

fahren eventuell mit Natriumcarbonat und Salpeter zu schmelzen.

Statt den Schwefel zum größten Teil in Schwefelwasserstoff überzuführen und zum kleineren im unlöslichen Rückstand zu bestimmen, führen Gintl (Z. anal. Chem. 7, 428) und Meineke (Z. anal. Chem. 10, 280) den gesamten Schwefel in den unlöslichen Rückstand über. Ersterer bringt die Hauptmenge des Eisens durch Digerieren mit der zwanzigfachen Menge möglichst neutraler Eisenchloridlösung in Lösung, filtriert den aus Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und etwas Eisen bestehenden Rückstand ab, trocknet, bringt ihn samt dem Filter in einen Porzellan- oder Silbertiegel, der eine Mischung von drei Teilen Salpeter und einem Teil Kaliumhydroxyd enthält, bedeckt ihn mit demselben Gemenge und erhitzt über der Weingeistlampe. Die Behandlung der Schmelze erfolgt genau, wie schon weiter oben angegeben. Da sich bei diesem Verfahren leicht basische Eisensalze ausscheiden, ersetzt Meineke die Eisenchloridlösung durch eine saure Kupferchloridlösung. Er bringt das ausgeschiedene Kupfer durch weiteren Zusatz von Kupferchlorid unter Beifügung von Chlornatrium in Lösung, filtriert den allen Schwefel enthaltenden Rückstand ab und oxydiert ihn mit Salpetersäure und Kaliumchlorat.

Die bis jetzt besprochenen Methoden, die früher allgemein angewendet wurden, leiden vor allen Dingen an dem großen Aufwand an Zeit und Mühe erfordert, von später zu besprechenden Fehlerquellen abgesehen. Schließt man nun den Rückstand noch mit Alkalien auf oder nicht, so vergehen doch stets zwei Tage, ehe das Resultat vorliegt. Namentlich der große Zeitaufwand trieb viele zur Auffindung schnellerer und bequemerer Methoden an. So schlägt Elliott (Chem. News 23, 61) vor, den entweichenden Schwefelwasserstoff in Kalilauge aufzufangen, eine abgemessene Jodlösung zuzusetzen, zur Zersetzung des Schwefelkaliums mit Salzsäure anzusäuern und den Überschuß an Jod mit Natriumthiosulfat zurückzumessen. Koppmayer (Dingl. Journ. 210, 184) verfährt noch einfacher. Er leitet den Schwefelwasserstoff direkt in eine Lösung von Jod in Jodkalium und titriert den Überschuß an Jod durch Natriumthiosulfat. Beide Verfahren, die ja sehr einfach durchzuführen sind, geben zu hohe Resultate, da die beim Lösen des Eisens ebenfalls entbundenen Kohlenwasserstoffe durch Jod beeinflußt werden. Der Fehler ist bei dem erstenen Verfahren kleiner, da die Kohlenwasserstoffe von Kalilauge nicht absorbiert werden, also nur in Spuren mit der Jodlösung in Berührung kommen.

Schulte (Stahl und Eisen 16, 865) machte nun den Vorschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Cadmiumlösung aufzufangen, das gefallte Schwefelcadmium durch Hinzufügen von Kupfersulfat in Schwefelkupfer überzuführen und dieses durch starkes Glühen in Oxyd umzuwandeln. Die Cadmiumlösung ist allen anderen Metallsalzen vorzuziehen, da die beim Lösen der Probe in Salzsäure entwickelten Gase außer Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff auch Phosphorwasserstoff und ev. Arsenwasserstoff enthalten. Leitet man sie daher in Silberlösung, so scheidet der Arsenwasserstoff metallisches Silber ab, während bei direkter Verwen-

dung von Kupferlösung ein durch Phosphorwasserstoff erzeugter Niederschlag gebildet wird. Die Überführung des Schwefelcadmiums in Schwefelkupfer ist schon aus dem Grunde ratsam, weil das erstere die Poren des Filters verstopft und daher schlecht filtrierbar ist, während sich das letztere sehr schnell filtrieren und auswaschen läßt. Wegen des hohen Preises der Cadmiumsalze ersetzt Schulte den größten Teil derselben durch Zinkacetat, indem er statt 25 g Cadmiumacetat nur 5 g des Salzes und 20 g Zinkacetat anwendet; die Wirkung ist genau dieselbe.

Will man das Verfahren noch mehr vereinfachen, so bestimmt man das ausgeschiedene Schwefelcadmium durch Titration, indem man es nach Hinzufügen einer abgemessenen Menge Jodlösung mit Salzsäure zersetzt und den Rest des Jods mit Natriumthiosulfat zurückmißt. Meiner Ansicht nach bedeutet die titrimetrische Bestimmung keine Ersparnis an Zeit und Arbeit, wenn man zur Absorption des Schwefelwasserstoffes eine Lösung von Cadmiumacetat in Essigsäure und Wasser verwendet. In diesem Falle muß man das gebildete Schwefelcadmium vor dem Zusatz von Jodlösung und Salzsäure abfiltrieren und verschiedene Male auswaschen, um es dann, ohne das Filter zu entfernen, in der oben angegebenen Weise weiter zu behandeln. Ist die Menge des Niederschlages aber irgendwie bedeutend, so geht das Filtrieren meist sehr langsam vor sich. Immerhin hat man auch in diesem Falle die zweimalige Wägung des Tiegels erspart. Das Filtrieren der Lösung kann man aber umgehen, wenn man statt der Acettlösung eine ammoniakalische Cadmiumchloridlösung, die 20 g des Salzes im Liter enthält, verwendet. Man setzt in diesem Falle die Jodlösung direkt zu, säuert dann mit Salzsäure an und titriert mit Natriumthiosulfat.

Zur Lösung der Probe gibt Schulte ursprünglich ein Gemisch von 1 Vol. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und 2 Vol. Wasser an. Nun hat Rollett gefunden, daß ein Teil des Schwefels in Form einer organischen Verbindung entweicht, die weder von den gebräuchlichen Metallsalzlösungen absorbiert, noch von Wasserstoffsperoxyd, Bromsalzsäure, Kalilauge und Chlor usw. oxydiert wird, die der Bestimmung also verloren geht. Phillips erkannte diese Verbindung als Methylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . Nach demselben Verf. zeigte es sich, daß sie beim Glühen mit überschüssigem Wasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerfällt. Durch einfaches Erhitzen der entweichenden Gase hat man also ein Mittel zur Hand, sämtlichen Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen. Man hat dabei nicht nötig, reinen Wasserstoff zuzuleiten, da beim Lösen der Probe eine vollauf genügende Menge entwickelt wird. Einige Verff. sind der Ansicht, daß die Menge des als Methylsulfid entweichenden Schwefels in der Regel so gering ist, daß man hierbei Betriebsanalysen vernachlässigen kann. Ledebur (Leitfad. f. d. Eisenhüttenlabor.) gibt das z. B. für den Fall an, daß man zum Lösen nicht zu stark verd. Säure verwendet. Franklin (Stahl u. Eisen 19, 326) hat die organische Verbindung beim Lösen von Thomasstahl und Thomasroheisen gar nicht, bei anderen Eisensorten nur in geringer Menge feststellen können. Ohne der nachfolgenden Besprechung vorzugreifen, kann ich aber jetzt schon sagen,

daß das Einschalten eines Glührohres immer empfehlenswert ist, zumal das ja gar keine weitere Mühe verursacht.

Campredon (Stahl u. Eisen 17, 486) zieht zum Lösen der Probe ein Gemisch von 2 Vol. Salzsäure (1:2) und 1 Vol. Schwefelsäure (1:4) vor, da dasselbe viel schneller wirken soll. Nach meinen Erfahrungen ist dies jedoch nicht der Fall. Blair (J. Am. Chem. Soc. 19, 114) empfiehlt, zu allen genauen Bestimmungen, den beim Lösen der Probe verbleibenden Rückstand mit Soda und Salpeter aufzuschließen, um die in ihm befindliche geringe Menge Schwefel als Bariumsulfat zu bestimmen. Walters und Miller (The Iron-Age 69, 7) umgehen dieses umständliche Verfahren dadurch, daß sie die Probe vor dem Lösen 15—20 Min. lang im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzen, wodurch auch die unlöslichen Verbindungen in lösliche Form übergeführt werden sollen. Nach Campredon hinwieder ist diese zurückbleibende Menge Schwefel so gering, daß sie auch bei ganz genauen Analysen vernachlässigt werden kann. Diese letztere Ansicht konnte ich nach meinen Erfahrungen bestätigen.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich schon, daß die Frage einer schnellen und genauen Schwefelbestimmung durchaus noch nicht so geklärt ist, wie man annehmen sollte. Ich stellte mir daher die Aufgabe, die verschiedenen Vorschläge an einer Reihe von Eisensorten zu prüfen und zugleich die Bedingungen festzustellen, unter welchen man

bei Berücksichtigung der kleinen Fehlerquellen genaue Resultate in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht. Mit diesen Untersuchungen verband ich diejenige, festzustellen, welche Verfahren dann anzuwenden sind, wenn es sich um die Erzielung peinlichst genauer Resultate, also bei Kontroll-, Schiedsanalysen usw., handelt.

Da ein Verfahren, das das Aufschließen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes zur Voraussetzung hat, zur Ausführung von Betriebsanalysen nicht in Betracht kommen kann, handelt es sich zunächst um die Feststellung, ob die im Rückstand verbleibende Menge Schwefel überhaupt so groß zu sein pflegt, daß man sie berücksichtigen muß. Zu diesem Zweck löste ich eine Reihe der verschiedensten Eisenproben in konz. Salzsäure unter Erhitzen auf, filtrierte den Rückstand ab, trocknete ihn, erhielt ihn mit einem Gemisch von 3 T. Natriumcarbonat und 1 T. Salpeter zum Schmelzen, löste die Schmelze in Wasser, filtrierte, säuerle das Filtrat mit Salzsäure an, verdampfte zur Trockne, befeuchtete den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure, löste mit Wasser, filtrierte die abgeschiedene Kieselsäure ab und füllte das siedende Filtrat mit Chlorbariumlösung. Nach zwölfstündigem Stehen bestimmte ich das erhaltene Bariumsulfat in bekannter Weise. Nach den mir gemachten Angaben hatten die untersuchten Proben die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung und ich fand, auf die Einwage berechnet, noch die angegebenen Schwefelmengen im Rückstand.

Tafel 1.

	Si	C	Mn	S	P	Cu	As	Im Rückstand gefunden % S	Proz. des Gesamtgehaltes an S
Hämatitroheisen Concordiahütte)	3,84	3,75	0,95	0,028	0,076	0,110	—	0,0001	0,36
do. ( do ) .	1,43	3,66	1,12	0,089	0,084	0,086	—	0,0002	0,22
do. (Kupferhütte) .	1,23	3,75	0,32	0,043	0,046	0,230	0,035	0,0002	0,46
do. ( do ) .	0,64	3,94	0,28	0,224	0,056	0,336	0,066	0,0009	0,40
Ciebereiroheisen (Concordiahütte) .	3,67	3,60	0,53	0,018	0,57	0,045	—	0,0000	0,00
do. (Concordiahütte) .	1,04	3,56	1,23	0,124	1,16	0,057	—	0,0003	0,24
do. (Buderus) .	2,56	3,98	0,46	0,034	0,50	—	—	0,0001	0,29
Thomasroheisen (Esch) . . . . .	0,65	3,13	0,54	0,157	1,75	—	—	0,0004	0,25
do. (Esch) . . . . .	0,54	2,93	2,43	0,098	1,82	—	—	0,0003	0,30
do. (Redingen) . . . . .	0,84	3,24	1,95	0,164	1,73	—	—	0,0004	0,24
Puddelroheisen (Siegerland) . . . . .	0,28	3,69	3,35	0,046	0,29	0,440	0,015	0,0001	0,21
Weißstrahl (Siegerland) . . . . .	1,02	3,75	6,68	0,014	0,15	0,520	—	0,0000	0,00
Spiegeleisen (Siegerland) . . . . .	0,95	4,41	10,65	0,018	0,071	0,350	0,027	0,0000	0,00
do. (Siegerland) . . . . .	0,80	5,00	24,35	0,022	0,060	—	—	0,0000	0,00
Ferromangan (Gute Hoffnungshütte)	1,02	6,03	79,64	0,034	—	—	—	0,0001	0,30
Flußeisen (Bremerhütte) . . . . .	0,08	0,10	0,84	0,075	0,094	—	—	0,0000	0,00
Flußeisen (Aachener Hütten-A.-V.)	0,15	0,45	0,73	0,068	0,080	—	—	0,0000	0,00
Flußstahl (Krupp) . . . . .	0,19	0,75	0,86	0,079	0,065	—	—	0,0000	0,00

Es ergibt sich also, daß bei allen Untersuchungen, zu denen ich mindestens 10 g Einwage verwendete, nicht mehr als 0,46% des Gesamtgehaltes an Schwefel im Rückstand verblieb. Die Weißstahl-, Spiegeleisen-, Flußeisen- und Flüßstahlproben enthielten gar keinen Schwefel im Rückstand oder doch nur so geringe Spuren, daß eine quantitative Bestimmung nicht möglich war. Selbst-

verständlich hatte ich die verwendeten Reagenzien vorher auf Reinheit geprüft. Da die übrigen Gehalte ebenfalls prozentual nicht ins Gewicht fallen, darf man wohl mit Recht sagen, daß der beim Lösen der Probe in konz. Salzsäure verbleibende Rückstand auch bei siliciumreichen Proben so gering ist, daß er in allen Fällen praktisch vernachlässigt werden kann, und daß man selbst bei Schiedsanalysen usw.

keine Rücksicht auf ihn zu nehmen braucht. Das von Walters und Miller empfohlene, vorhergehende Glühen der Eisenspäne im Wasserstoffstrom kann natürlich auch unterbleiben, da es nur die Löslichkeit der Schwefelverbindungen, die im Rückstand verbleiben, bezwecken soll. Bei den nun folgenden vergleichenden Untersuchungen habe ich dann auch die Löslichkeit des Schwefels in Säuren in allen Fällen als vollständig angenommen. Weshalb ich zum Lösen der Proben gerade konz. Salzsäure benutzt habe, wird aus den weiteren Untersuchungen hervorgehen.

Die nächste Frage, die ich berücksichtigen mußte, war die chemische Zusammensetzung der bei der Behandlung von Proben mit Salzsäure entweichenden gasförmigen Schwefelverbindung und

ihre Absorptions- und Oxydationsfähigkeit durch Cadmiumlösung und Wasserstoffsperoxyd, Bromsalzsäure usw. Mit anderen Worten: ich hatte festzustellen, ob in allen oder doch den meisten Fällen oder nur bei der Untersuchung bestimmter Eisensorten die oben erwähnte organische Schwefelverbindung, das Methylsulfid, in so großen Mengen auftritt, daß man sie bei allen Analysen oder doch bei besonders genauen berücksichtigen muß. Hierzu genügten natürlich nicht nur einige Proben, sondern es mußte eine ganze Reihe derselben analysiert werden. Zugleich stellte ich fest, ob die beim Lösen des Eisens in Salzsäure entbundenen Gase genügend Wasserstoff mit sich führen, um das Methylsulfid durch Glühen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Zu diesem Zwecke analysierte

Tafel 2.

Bezeichnung	Si	C	Mn	P	Cu	S Ge- samt- gehalt	Sals(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S ohne Zu- leiten von Kohlen- säure und Wasserstoff	Dasselbe in % vom Ge- samtheit	S als (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S mit Zu- leiten von Kohlen- säure und Wasserstoff
1. Hämatitroheisen . . . . .	1,25	3,93	1,05	0,090	0,025	0,027	0,0022	8,1	0,0020
2. do. . . . .	2,03	3,80	0,86	0,057	0,077	0,031	0,0034	10,9	0,0031
3. do. . . . .	3,08	4,02	1,14	0,046	0,085	0,043	0,0038	8,8	0,0039
4. do. . . . .	4,54	3,68	1,04	0,094	0,091	0,016	0,0009	5,6	0,0011
5. do. . . . .	1,57	3,48	0,85	0,076	0,143	0,069	0,0046	6,6	0,0049
6. do. . . . .	1,32	3,50	0,96	0,069	0,183	0,125	0,0147	11,7	0,0136
7. do. . . . .	0,94	3,42	1,96	0,084	0,142	0,193	0,0346	18,0	0,0356
8. Gießereiroheisen . . . . .	1,69	3,74	0,54	0,56	—	0,019	0,0009	4,7	0,0008
9. do. . . . .	2,43	3,89	0,49	0,46	—	0,034	0,0024	7,0	0,0026
10. do. . . . .	3,23	3,68	0,64	0,32	—	0,040	0,0021	5,2	0,0026
11. do. . . . .	1,23	3,74	0,59	0,40	—	0,125	0,0084	6,7	0,0090
12. do. . . . .	0,94	3,47	0,54	0,68	—	0,168	0,0136	8,1	0,0129
13. do. . . . .	1,94	3,69	1,12	1,21	—	0,035	0,0032	9,1	0,0029
14. do. . . . .	2,32	3,72	0,40	1,69	—	0,032	0,0035	10,9	0,0032
15. do. . . . .	1,12	3,40	0,35	1,74	—	0,184	0,0340	18,4	0,0336
16. Thomasroheisen . . . . .	0,75	2,94	0,42	1,73	—	0,134	0,0065	4,8	0,0068
17. do. . . . .	0,52	2,72	0,54	1,82	—	0,094	0,0024	2,5	0,0020
18. do. . . . .	0,64	2,93	0,56	1,85	—	0,112	0,0030	2,6	0,0032
19. do. . . . .	0,72	3,14	2,53	1,65	—	0,074	0,0045	6,0	0,0044
20. do. . . . .	0,60	3,09	2,46	1,70	—	0,085	0,0066	7,7	0,0066
21. Puddelroheisen . . . . .	0,32	3,64	2,49	0,30	0,350	0,042	0,0034	8,1	0,0038
22. do. . . . .	0,24	3,93	2,94	0,36	0,415	0,056	0,0064	11,4	0,0068
23. do. . . . .	0,39	3,79	3,43	0,25	0,282	0,038	0,0043	11,3	0,0040
24. Spiegeleisen . . . . .	0,85	4,43	8,35	0,089	0,290	0,016	0,0028	17,5	0,0030
25. do. . . . .	0,74	4,16	6,35	0,106	0,180	0,029	0,0037	12,7	0,0035
26. do. . . . .	0,65	4,52	12,25	0,094	0,156	0,019	0,0029	15,2	0,0027
27. do. . . . .	0,94	4,48	12,65	0,084	0,105	0,012	0,0023	19,1	0,0020
28. do. . . . .	0,86	4,62	24,35	0,120	0,145	0,026	0,0040	15,3	0,0044
29. Ferromangan. . . . .	0,69	5,63	60,45	0,230	0,096	0,012	0,0024	20,0	0,0026
30. do. . . . .	1,04	5,94	80,42	0,150	0,070	0,020	0,0032	16,0	0,0032
31. do. . . . .	1,12	6,03	79,85	0,210	—	0,032	0,0029	9,0	0,0030
32. Zylinderguß . . . . .	1,43	3,35	0,87	0,40	—	0,079	0,0064	8,1	0,0060
33. do. . . . .	1,53	3,28	0,94	0,32	—	0,069	0,0073	10,6	0,0068
34. Maschinenguß . . . . .	1,84	3,56	0,65	0,76	—	0,094	0,0073	7,7	0,0076
35. do. . . . .	1,59	3,62	0,59	0,89	—	0,086	0,0070	8,1	0,0074
36. Flußeisen (Martin) . . . . .	0,24	0,40	0,82	0,124	—	0,059	0,0061	10,3	0,0058
37. do. (Martin) . . . . .	0,15	0,32	0,65	0,084	—	0,044	0,0060	13,6	0,0063
38. do. (Thomas) . . . . .	0,12	0,45	0,78	0,096	—	0,075	0,0045	6,0	0,0042
39. do. (Thomas) . . . . .	0,20	0,36	0,94	0,075	—	0,069	0,0068	9,9	0,0064
40. Flüßstahl (Martin) . . . . .	0,11	0,69	0,84	0,065	—	0,044	0,0042	9,5	0,0041
41. do. (Thomas) . . . . .	0,08	0,65	0,92	0,076	—	0,059	0,0069	11,7	0,0068
42. Tiegelstahl. . . . .	0,14	0,96	0,64	0,066	—	0,039	0,0045	11,5	0,0041

ich jede Probe zweimal, füng den dabei direkt als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefel in Cadmiumacetatlösung auf, schaltete bei jedem Versuch hinter die Absorptionslösung ein zum hellen Glühen gebrachtes Glasrohr von etwa 400 mm Länge und 10—12 mm lichter Weite, leitete bei einer Versuchsreihe sogleich Wasserstoff und Kohlensäure durch den Apparat und führte die aus dem Glührohr tretenden Gase nochmals durch Cadmiumacetatlösung. Das hier ausgeschiedene Schwefelcadmium führte ich in Schwefelkupfer über und bestimmte dieses nach starkem Glühen als Oxyd. Kohlensäure und Wasserstoff wurden nicht gereinigt, da der in ihnen ev. enthaltene Schwefelwasserstoff ja in der ersten Cadmiumsalzlösung absorbiert wurde; das hier gefallte Schwefelcadmium wurde aber nicht bestimmt, da es vorläufig ja nur auf die Menge des als Methylsulfid entweichenden Schwefels ankam. Zur Lösung der Probe wurde ein Gemisch von 1 Vol. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und 1 Vol. Wasser benutzt. Die Einwage betrug mindestens 10 g, bei einigen Proben je nach Gehalt, bis zu 20 g. Die mir angegebenen Gehalte der Proben, sowie die bei der Untersuchung ermittelten Zahlen sind in folgender Tabelle 2 verzeichnet.

Aus vorstehenden Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß beim Lösen der von mir untersuchten Eisensorien in verd. Salzsäure ein beträchtlicher Teil des Schwefels als Methylsulfid entweicht und bei Weglassen des Glührohres der Bestimmung verloren geht. Im Durchschnitt wird der Verlust 10% nicht übersteigen; am größten scheint er bei den hochmanganhaltigen Proben, Puddeleisen, Spiegel-eisen und Ferromangan zu sein. Ein Beweis dafür wäre auch die siebente Probe Hämatit-Roheisen, bei welcher 18,0% des Gesamt-schwefels als Methylsulfid entweichen. Ein ähnlich hoher Prozentsatz läßt sich bei der siebenten Probe Gießereiroheisen feststellen, wiewohl dieselbe nach den Angaben nur 0,35% Mangan enthält. Die Menge des als Methylsulfid entbundenen Schwefels scheint dagegen bei den Proben mit hohem Phosphorgehalt am niedrigsten zu sein, denn Thomasroheisen zeigt die kleinsten Prozentsätze. Im allgemeinen kann man meiner Ansicht nach jedoch kein endgültiges Urteil über

diese Verhältnisse fällen, da die einzelnen Zahlen allzusehr schwanken. Es kann nur gefolgert werden, daß das Einschalten eines Glührohres bei Verwendung verd. Salzsäure (1 : 1) unerlässlich ist, da ein Verlust von 10% wohl selbst bei Analysen zum Zwecke der Betriebskontrolle zu hoch erscheint. Sollte das nach anderer Meinung auch nicht der Fall sein, so ist die Verwendung des Glührohres trotzdem zu empfehlen, da hierdurch nicht die geringste Mehrarbeit, sondern nur noch ein Raum von etwa 40 cm Länge erforderlich ist (bei entsprechend gebogenem Rohr noch weniger).

Nachdem ich durch die vorhergehenden Versuche festgestellt hatte, daß man die Proben in allen Fällen direkt mit Salzsäure behandeln kann, ohne sie vorher zu glühen und ohne den Rückstand mit Alkalien aufzuschließen, daß ferner die Menge des als Methylsulfid entweichenden Schwefels zu groß ist, um sie vernachlässigen zu können, kam es darauf an, die Resultate der nach den gebräuchlichsten Methoden ausgeführten Analysen miteinander zu vergleichen. Im besonderen sollte bei diesen Vergleichen noch festgestellt werden, unter welchen Bedingungen man die Methode zur Überführung des gesamten Schwefels in Schwefelwassersstoff am besten zur Ausführung bringt. Zur Anwendung gelangten folgende Methoden: Die colorimetrische Bestimmung als Schwefelsilber und Schwefelcadmium nach E g g e r t z bzw. nach W i b o r g h; die Überführung in Schwefelcadmium und Wägung desselben als Kupferoxyd unter den verschiedensten Bedingungen; dasselbe Verfahren, aber mit Titration des aus essigsaurer oder ammoniakalischer Cadmium- oder Cadmium-Zinklösung erhaltenen Niederschlages durch Jod und Natriumthiosulfat; die Oxidation des Schwefelwasserstoffes durch Bromsalzsäure oder Wasserstoffsperoxyd in dem von C l a s s e n empfohlenen Apparatur; die gewichtsanalytische Bestimmung durch Lösen in konz. Salpetersäure und Überführung der entstandenen Schwefelsäure in Bariumsulfat; die gewichtsanalytische Bestimmung durch Lösen in Kupferammoniumchlorid und Eisenchlorid und Überführung des rückständigen Schwefels in Schwefelsäure nach M e i n e k e.

(Schluß folgt.)

## Referate.

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

**A. Brüning.** Zur Beurteilung des konservierten Eigelbs. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 414 bis 415. 1. 4. 1908. Düsseldorf.)

In sog. sterilisiertem chinesischen Eigelb, das neben 8,8% Kochsalz keine anderen Konservierungsmittel enthielt, wurde die Gegenwart großer Mengen von Schimmelporen und Bakterien festgestellt. Es erscheint daher die Forderung berechtigt, daß konserviertes Eigelb nur zur Herstellung solcher Nahrungsmittel verwendet werden darf, die bei der Zubereitung auf mindestens 120° erhitzt werden.

C. Mai.

**Chr. Barthel.** Verwendbarkeit der Reduktaseprobe zur Beurteilung der hygienischen Beschaffenheit der Milch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 385—403. 1./4. 1908. Stockholm.)

10 ccm Milch werden mit 0,5% formalinfreier Methylenblaulösung versetzt, mit einigen ccm flüssigem Paraffin überschichtet und in ein Wasserbad von 40—45° gestellt. Tritt die Entfärbung schon in einigen Minuten ein, so enthält die Milch 100 Mill. oder mehr Keime im ccm. Auch wenn die Entfärbung in einer Stunde eintritt, ist die Milch allzu stark bakteriell verunreinigt, als daß sie als Nahrungsmittel, besonders für Säuglinge, dienen könnte. Milch, die innerhalb 3 Stunden entfärbt wird, muß als solche von geringerer Qualität angesehen werden, während Milch, die mehr als 3 Stunden zur Ent-

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 26.

26. Juni 1908.

### Die Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl.

Von MAX ORTHEY, Aachen.

(Eingeg. d. 30./1. 1908.)

(Schluß von Seite 1864.)

Die colorimetrischen Schnellmethoden lassen sich in bezug auf Genauigkeit nicht mit den gewichtsanalytischen Verfahren vergleichen, sondern sind höchstens dazu geeignet, eine annähernde Betriebskontrolle zu ermöglichen. Wenn ich die Proben doch auf diese Weise untersuchte, so geschah das nur, um zu zeigen, daß man nur dann colorimetrisch arbeiten soll, wenn es sich um die ganz oberflächliche Begutachtung einer Probe handelt, und nicht auch, wie es unbegreiflicherweise heute noch vielfach geschieht, wenn die Resultate einigermaßen zuverlässig sein sollen. Die gewichtsanalytische Bestimmung ist, wenn nötig, nach den heutigen Methoden so schnell ausgeführt, daß der kleine Zeitgewinn, den die colorimetrischen Verfahren ja ohne Zweifel gewähren, durch die Unzuverlässigkeit der Resultate wieder ausgeglichen wird.

#### a) Colorimetrische Bestimmung nach Eggeritz.

Löst man eine Eisenprobe in einem geschlossenen Gefäß, in welchem ein Silberblech hängt, mit Schwefelsäure, so überzieht sich das Blech durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mit einer je nach der Menge des Gases mehr oder weniger intensiv gefärbten Schicht Schwefelsilber, wodurch sich der Gehalt der Probe an Schwefel schätzen läßt. So deutet bei einer Einwage von 0,1 g messinggelbe Farbe auf 0,02%, braune auf 0,04%, uhrfederblaue mit nach deutlich erkennbarem Braun auf 0,10%, bleigraue auf 0,20% Schwefel und mehr usw. Hieraus ergibt sich schon, daß zunächst eine große Übung dazu gehört, die einzelnen Farbtöne als solche zu erkennen, zumal die Unterschiede in denselben ziemlich fein sind und dabei doch größere Gehaltsdifferenzen angeben: So entspricht Braun mit einem stärkeren Stich ins Blaue 0,06%, Braun mit ebensoviel Braun als Blau 0,08% Schwefel. Die Erfahrung gewährt dem Analytiker natürlich eine gewisse Sicherheit in der Erkennung der Farbtöne. Da reines Silber bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff Färbungen zeigt, die sich weniger deutlich voneinander unterscheiden lassen, so nimmt man statt dessen eine Legierung, die aus 75 T. Silber und 25 T. Kupfer besteht. Die beiden Metalle müssen aber durchaus gleichmäßig verteilt sein, da sonst die Färbung an den kupferreicherem Stellen stärker und an den silberreicherem schwächer auftritt. Vor jeder Benutzung muß das Blech sorgfältig, namentlich von Fett, gereinigt werden. Deshalb faßt man es auch nicht mit den Fingern an. Die berührten

Stellen färben sich infolge eines minimalen Fettüberganges überhaupt nicht. Man faßt es daher mit einer kleinen Zange, reibt es auf einem Streichriemen von weichem Leder, der mit Silbersand bestreut ist, so lange ab, bis es gleichmäßig blank erscheint, streift den anhaftenden Sand an weichem, trockenem Fließpapier ab und taucht es zur Entfernung der etwa vorhandenen Spuren Fett eben in Äther. Da die Gehalte nach dem auf dem Blech erzeugten Farbton geschätzt werden, so muß dasselbe natürlich stets dieselbe Größe und Oberfläche haben. Wäre die letztere das eine Mal größer als das andere Mal, so müßte die Schätzung etwas zu niedrig ausfallen. Eggeritz gibt folgende Größenverhältnisse an: 15 mm Länge, 6 mm Breite und 1 mm Dicke.

Größe und Form der Entwicklungsfasche müssen ebenfalls stets dieselben sein, da bei kleinerem oder größerem Rauminhalt eine größere oder kleinere Menge Schwefelwasserstoff auf das Blech einwirkt, die Resultate also falsch werden. Die Flaschen sind etwa 120 mm hoch und unten 23 mm, oben am Hals 15 mm weit. Zum Verschluß dient ein gut passender Kork, der an seiner unteren Seite in der Mitte eine kleine Öse aus Silberdraht trägt, an welcher das Blech eingehängt wird.

Die den Resultaten ungünstigste, aber nicht zu umgehende Bestimmung ist das Einhalten einer genauen Wirkungszeit der Säure, da sich die eine Probe bedeutend rascher löst als die andere. So wird Flußeisen viel heftiger angegriffen als z. B. Roheisen mit 3% Silicium. Deshalb können beim Lösen zweier verschiedener Eisensorten mit demselben Schwefelgehalt innerhalb einer bestimmten Zeit die Resultate sehr wenig übereinstimmend ausfallen. Das Hauptfordernis zu einem einigermaßen guten Gelingen der Versuche ist daher die möglichst vollständige Zerkleinerung der Proben. Es empfiehlt sich nicht, die feineren Späne von vornherein abzusieben, da diese infolge der Sprödigkeit der Schwefel-, Eisen- oder Manganverbindungen gewöhnlich mehr Schwefel enthalten als die größeren.

Die verschiedenen Einwände, die man gegen die Anwendung der Methode erheben kann, und die ziemlich scharfen Bedingungen lassen es schon erklärt erscheinen, daß die Resultate im günstigsten Falle nur annähernd sein können.

Zur Ausführung der Versuche brachte ich je 0,1 g der fein zerriebenen Proben in die oben erwähnten Flaschen, setzte 1,3—1,5 ccm Schwefelsäure von 1,23 spez. Gew., die durch Vermischen von 27 ccm konz. Säure mit 100 ccm Wasser erhalten wird, zu, verschloß sofort mit dem Korkstopfen, schwenkte vorsichtig um und ließ den entwickelten Schwefelwasserstoff die übliche Zeit von 15 Minuten bei Zimmertemperatur auf das Silber-Kupferblech einwirken. Aus der Stärke der Anlauffarbe schloß ich dann nach den Tabellen von Eggeritz auf den Gehalt der Proben. Die Resultate dieser Bestimmungen sind mit denen der

	1	6	7	11	12	16	19	21	22	23	24	25	26	30	32	34	36	38	40	41
a) Angegebene Gehalte	0,027	0,125	0,193	0,125	0,185	0,134	0,074	0,042	0,068	0,083	0,016	0,029	0,019	0,020	0,079	0,084	0,059	0,075	0,041	0,059
a) Kolorimetrisch nach Eggerz	0,027	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,074	0,06	0,06	0,06	0,02	0,03	0,02	0,02	0,07	0,07	0,08	0,04	0,04	0,05
b) Kolorimetrisch nach Wiborgh	0,04	0,8	0,16	0,12	0,15	0,08	0,05	0,06	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,05	0,07	0,07	0,08	0,04	0,04	0,05
c) Aufsingen in Cadmiumlösung:																				
1. Lösen in Salzsäure (1:2)	0,0224	0,1069	0,1604	0,1167	—	—	0,0713	0,0290	0,0400	—	0,0982	0,0193	0,0120	—	0,0684	0,0858	0,0650	0,0706	0,0400	—
2. Dasselbe, aber mit Glühen der Gase	0,0234	0,1124	0,1824	0,1286	—	—	0,0729	0,0845	0,0465	—	0,0912	0,0224	0,0142	—	0,0788	0,0523	0,0600	0,0745	0,0446	—
3. Lösen in Salzsäure von 1:2 spez. Gew.	0,0234	0,1080	—	—	—	—	0,1250	—	—	—	0,0815	0,0112	—	—	0,0173	0,0713	—	0,0572	0,0720	0,0570
4. Dasselbe, aber mit Glühen der Gase	0,0253	0,1180	—	—	—	—	0,1864	—	—	—	0,0856	0,0148	—	—	0,0188	0,0780	—	0,0600	0,0749	0,0442
5. Lösen in Gemisch von Salzsäure (1:2) und Schwefelsäure (1:4)	0,0239	0,1076	0,1708	—	0,1570	—	—	0,0820	—	—	0,0294	—	—	—	0,0185	—	0,0589	—	—	0,0578
6. Dasselbe, aber mit Glühen der Gase	0,0260	0,1145	0,1854	—	0,1820	—	0,0867	0,0877	—	—	0,0342	—	0,0152	—	—	—	0,0598	—	—	0,0670
7. Lösen in Salzsäure von 1:19 spez. Gew.	0,0263	0,1213	0,1900	0,1284	0,1645	0,1370	0,0742	0,0416	0,0534	0,0148	0,0272	0,0195	0,0194	—	0,016	0,0589	0,0748	0,0434	0,0589	—
8. Dasselbe, aber mit Glühen der Gase	0,0268	0,1246	0,1885	—	—	—	0,0123	0,0645	0,0884	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0598	—	—
9. Dasselbe, aber mit Glühen der Gase vorläufig	0,0274	0,1280	0,1946	0,1291	0,1882	0,1372	0,0761	0,0435	0,0664	0,0990	0,0156	0,0251	0,0204	0,0204	0,0784	0,0830	0,0598	0,0749	0,0445	0,0605
10. Dasselbe, aber mit Cadmium-Zinkacetat	0,0274	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11. Dasselbe, aber Tritration in ammoniumkalischer Lösung	0,0272	0,1254	0,1950	0,1284	—	—	0,0748	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12. Dasselbe, aber Tritration in essigsaurer Lösung	0,0272	0,1288	—	0,1286	0,1675	—	—	0,0439	0,0559	—	—	0,0292	0,0290	—	—	—	—	—	—	—
d) Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoffperoxyd	0,0276	—	0,1940	—	—	0,1365	—	—	0,0552	—	—	0,0290	0,0290	—	—	—	—	0,0595	—	—
e) Oxydation des Schwefels durch Salpetersäure	0,0267	—	0,1292	—	0,1684	—	—	0,0441	0,0559	—	—	0,0285	0,0198	0,0196	—	0,0586	—	0,0601	—	—
f) Behandeln mit Kupferammoniumchloridlösung	0,0274	0,1282	—	0,1676	—	0,0438	—	0,0562	—	—	0,0285	0,0198	0,0196	—	0,0586	—	0,0600	0,0750	0,0441	0,0600

übrigen Methoden in Tabelle 3 übersichtlich zusammengestellt.

b) Colorimetrische Bestimmung nach Wiborgh. (Stahl u. Eisen 6, 230).

Nach der Wiborgh'schen Methode läßt man den beim Lösen der Probe in verd. Schwefelsäure entweichenden Schwefelwasserstoff auf ein mit Cadmiumacetatlösung getränktes und getrocknetes feines Gewebe aus weißem Kattun oder Leinen wirken, indem man die Gase durch das Gewebe hindurchtreibt und schließt aus der Stärke der Färbung, die von dem ausgeschiedenen gelben Schwefelcadmium herrührt, auf den Schwefelgehalt. Dieses Verfahren ist schon weit eher anwendbar als das Egertzsche, da wenigstens der ganze als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel zur Wirkung kommt. Den als Methylsulfid entbundenen muß man allerdings vernachlässigen. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem vorigen Verfahren liegt darin, daß man den Gehalt der Probe nicht direkt aus dem Farbton des Gewebes schätzt, sondern ihn durch Vergleich mit einer Normalfarbenskala berechnet. Diese letztere stellt man sich, wenn sie auch käuflich zu erhalten ist, am besten selbst her, indem man solche Proben, deren Schwefelgehalt durch Gewichtsanalyse genau bestimmt ist, in dem Wiborgh'schen Apparate löst, den Gehalt auf jedem der Läppchen verzeichnet, diese nebeneinander festheftet und sie vor Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt. Bei allen weiteren Versuchen muß man natürlich stets einen Apparat von derselben Größe benutzen, damit dem Schwefelwasserstoff immer derselbe Flächenraum an Gewebe zur Einwirkung geboten wird. Die Läppchen müssen auch stets vom selben Gewebe, vor allem gleichmäßig dick und durchlässig sein, da sonst die Farbtöne bei gleichen Gehalten nicht dieselben sein können.

Der bekannte Apparat besteht aus einem Entwicklungskölbchen, das etwa 250 ccm Inhalt hat und durch einen doppelt durchbohrten Ppropfen verschlossen wird. Durch die weite Öffnung ragt ein etwa 200 mm hohes, unten 6 mm und im oberen zylindrischen Teile 60 mm weites Glasrohr, dessen oberer Rand abgeschliffen ist und etwas übersteht, oben in das Kölbchen hinein. Auf die Schliffstelle legt man einen Gummiring, darauf das Gewebe, dann wieder einen Gummiring und klemmt den Zeuglappen durch einen aufgelegten Holzring und zwei Klammern so fest ein, daß alle austretenden Gase das Gewebe durchstreichen müssen. Die zweite, enge Durchbohrung des Stopfens dient zum Einsticken eines langen, mit Quetsch- und Glashahn versehenen Fülltrichters, der zum Einlassen der Säure bestimmt ist. Angenehmer ist es, wenn der Trichter in den Kolben eingeschmolzen ist. Die zu benutzenden Leinenläppchen schneidet man sich mittels einer Schablone vom äußeren Durchmesser des abgeschliffenen Randes, durchträgt sie mit einer Lösung von 5 g krystallisiertem Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser, trocknet sie auf einem Leinentuch und hebt sie wohl verschlossen auf.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde der Kolben mit etwa 100 ccm Wasser gefüllt und dieses zur Austreibung der Luft einige Zeit zum Sieden erhitzt. In das etwas abgekühlte Wasser wurden je nach dem Gehalt der Proben 0,1—0,6 g der fein verteilten

Späne mittels eines Eimerchens in das Wasser gebracht, der Apparat zusammengesetzt und wieder einige Zeit zum Sieden erhitzt, um alle Luft aus den beiden Glasgefäßen auszutreiben. Dann wurden durch das Trichterrohr für je 0,1 g Einwage 3 ccm verd. Schwefelsäure zugesetzt, bis zur Zersetzung der Probe mäßig erwärmt und darauf zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs noch etwa 10 Min. lang zum Sieden erhitzt, jedoch so, daß sich das Gewebe nicht aufblähte. Nach Beendigung des Versuches wurde die Scheibe vorsichtig ausgewaschen, auf einem Leinentuch getrocknet, und ihr Farbton mit denen der Skala verglichen. Wenn  $v$  das Gewicht der Vergleichsprobe,  $s$  ihr Schwefelgehalt,  $v'$  das Gewicht der zu untersuchenden Probe und  $s'$  der gesuchte Gehalt ist, so berechnet sich der letztere nach der Gleichung:

$$s' = \frac{v \cdot s}{v'}.$$

Bei Zusammensetzung des Apparates wurde natürlich Rücksicht darauf genommen, daß die beiden Kolben genau senkrecht standen und auch vor Zugluft geschützt waren, da die aufsteigenden Dämpfe sich sonst ungleichmäßig auf die Scheibe verteilt hätten. Um die Zugluft abzuhalten, ist es am einfachsten, den oberen Zylinder mit Asbestpappe zu umgeben.

#### c) Auffangen des Schwefelwasserstoffs in Cadmiumlösung.

Über die Ausführung dieser Bestimmung gehen die Meinungen insofern auseinander, als die Art der zum Lösen benutzten Säuren oder deren Konzentration verschieden angegeben wird. Schulte (Stahl u. Eisen 16, 865) empfahl zuerst ein Gemisch von 1 Vol. konz. Salzsäure von 1,19 spez. Gew.; Ledebur (Leitfad. f. d. Eisenhüttenlaborat., 6. Aufl.) verwendet ein Gemisch von 50 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew., 50 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5) und 50 ccm Wasser; Campredon (Stahl u. Eisen 17, 486) ein solches von 2 T. verd. Salzsäure (1 : 2) und 1 T. verd. Schwefelsäure (1 : 4); Reinhardt verwendet Salzsäure von 1,19 spez. Gew. Während Ledebur in Übereinstimmung mit Frank das Glühen der Gase nicht für erforderlich hält, empfiehlt Clasen dieselbe in seinen Ausgewählten Methoden zur Vervollkommenung der Methode. Fresenius gibt das in der Praxis allgemein angewandte Verfahren in der neuesten Auflage seiner Anleitung zur quantit. chem. Analyse überhaupt nicht an; auch erwähnt er die Bildung der organischen Schwefelverbindung mit keinem Worte. Hiernach scheint er diesen Vorgang also für so unbedeutend zu halten, daß er selbst für genaue Analysen nicht berücksichtigt zu werden braucht. In Anbetracht dieser verschiedenen Ansichten schien es mir von Wert zu sein, die besten Bedingungen für das Gelingen des Versuches dadurch zu ermitteln, daß ich ihn unter mehreren voneinander abweichenden Verhältnissen ausführte und die Resultate mit denen nach anderen Verfahren erhaltenen verglich.

Zur Zersetzung der Proben benutzte ich den von A. Kleine (Stahl u. Eisen 1902, 11) konstruierten Kolben, der bei der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf, erhältlich ist. Derselbe hat einen In-

halt von etwa  $\frac{3}{4}$  l und steht mit dem eingeschliffenen Kühler derart in Verbindung, daß die entwickelten Gase zuerst an der Außenwand des Kühlers in die Höhe steigen, dann unterhalb der Schliffstelle in das in den Kühler eingeschmolzene Schlangenrohr eintreten und in diesem zunächst abwärts gehen. Am unteren Ende des Rohres befindet sich eine sackartige Erweiterung, die zur Aufnahme der hier noch kondensierten Dämpfe dient. Die Spitze des Kühlers ist zu einem massiven Fortsatz, der sich eng an das Rohr des Eingußtrichters lehnt, verlängert. Die kondensierten Dämpfe können also nicht mehr in die siedende Flüssigkeit tropfen und hierdurch ein Aufschäumen derselben veranlassen, sondern sie fließen an dem Rohr in die Lösung ab. Der Eingußtrichter ist in den Kolben eingeschmolzen und durch einen eingeschliffenen Glassstopfen verschließbar. Unterhalb der Schliffstelle ist ein Rohrstutzen eingesetzt, durch welchen man Kohlensäure oder Wasserstoff in den Kolben leiten kann, um den hier entwickelten Schwefelwasserstoff vollständig in die Vorlage überzuführen. Das von mir benutzte Absorptionsgefäß ist ebenfalls von A. Kleine (Stahl u. Eisen 1903, 13) konstruiert. Es besteht aus dem für die Cadmiumsalzlösung bestimmten Körbchen und zwei an gegenüberliegenden Seiten desselben angeschmolzenen Zylindern, die oben und unten in ein Rohr auslaufen. Auf diese Weise wird verhindert, daß die Absorptionslösung nicht in den Kolben oder das Glühröhr treten kann, falls in dem ersten eine stärkere Verdichtung der Gase, etwa beim Nachgießen von Säure, entstehen sollte.

1. Säure: verd. Salzsäure (1 : 2). Die Einwagen betragen bei Gehalten von über 0,15% Schwefel 5 g, bei solchen von 0,08—0,15% 10 g, bei 0,04—0,08% 15 g und bei unter 0,04% 20 g. Bei Analysen, die für die Praxis bestimmt sind, wähle ich die Einwagen nicht so hoch; in diesem Falle hielt ich es aber für ratsam, etwa entstehende kleine Fehler durch besonders hohe Einwagen möglichst herabzumindern. Für gewöhnliche Analysen genügen 3 g bei einem Gehalt von 0,12% und darüber, 5 g bei einem solchen von 0,06—0,12% und 10 g bei unter 0,06%. Nach Eintragen der Probe in den Kolben wurde der Kühler eingesetzt und darauf ohne Einschalten eines Glühröhres direkt mit der Vorlage verbunden. Dieselbe enthält bei jedem Versuch 100 ccm Cadmiumacetatlösung (25 g kry stallisiertes Cadmiumacetat in 200 ccm konz. Essigsäure und 800 ccm Wasser; Filtration nach einigem Stehen). Die eine Vorlage ist, wie ich mich durch häufige Versuche überzeugt habe, vollauf genügend, um allen Schwefelwasserstoff zu absorbieren. Für gewöhnliche Fälle sind auch 50 ccm der Lösung ausreichend. Als dann wurden durch den Eingußtrichter für 5 g 80 ccm verd. Salzsäure (1 : 2), für 10 g 125 ccm, für 15 g 160 ccm und für 20 g 200 ccm zugesetzt. Nach Beendigung der ersten Einwirkung wurde die Lösung je nach dem Nachlassen der Gasentwicklung allmählich zum Sieden erhitzt und schließlich etwa 10 Min. lang im Sieden erhalten. Als die Gasentwicklung schon mäßig war, wurde ein entsprechender Strom von durch Quecksilberchloridlösung geleiteter Kohlensäure durch den Kolben geführt, um allen in ihm befindlichen Schwefelwasserstoff in die Vorlage zu bringen. Nach

Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Vorlage mit 5 ccm Kupfersulfatlösung (120 g kry stallisiertes Kupfersulfat in 880 ccm Wasser und 120 ccm konz. Schwefelsäure) versetzt, einige Male umgeschwenkt und sofort auf ein gut durchlässiges Filter gebracht; das auf demselben zurückbleibende Schwefelkupfer wurde mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, in das feuchte Filter eingewickelt, in einem gewogenen Porzellantiegel bis zur Ver aschung des Filters bei Luftzutritt über der Bunsen flamme und dann zur Umwandlung des Schwefel kupfers in Oxyd und zur Zerstörung etwa gebildeten Kupfersulfats einige Zeit über dem Gasgebläse ge glüht und gewogen. Das ermittelte Gewicht entspricht 40,41 Teilen Schwefel.

2. Derselbe Versuch, aber mit Glühender Gase. Das Lösen der Probe, die Absorption des Schwefelwasserstoffs und die Bestimmung des Schwefelcadmiums wurden genau so ausgeführt wie oben. Die aus dem Kolben tretenden Gase wurden nur durch ein Glührohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 300 mm Länge und 10 mm lichter Weite, das zwischen Zersetzungskolben und Vorlage eingeschaltet und während der ganzen Versuchsdauer auf eine Länge von etwa 150 mm auf helle Rotglut erhitzt war, geleitet, um das gebildete Methylsulfid in Schwefelwasserstoff umzuwandeln.

3. Derselbe Versuch; Säure: Salzsäure von 1,124 spez. Gew.; ohne Glührohr. Dieser Versuch wurde genau so ausgeführt, wie unter 1. angegeben; lediglich die Konzentration der Säure war eine andere.

4. Derselbe Versuch, aber mit Einschaltung eines Glührohres. Die Verhältnisse waren, von der Konzentration der Säure abgesehen, dieselben wie bei Versuch 2.

5. Derselbe Versuch; Säure: Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure; ohne Glührohr. Der Apparat wurde genau so aufgebaut und gehandhabt wie bei 1. Zum Lösen der Proben wurde ein Gemisch aus 2 Vol. verd. Salzsäure (1 : 2) und 1 Vol. verd. Schwefelsäure (1 : 4) benutzt, und zwar auf 5 g 100 ccm, auf 10 g 140 ccm, auf 15 g 175 ccm und auf 20 g 200 ccm. Die entwickelten Gase traten aus dem Zersetzungskolben wieder sofort in die Vorlage, deren Inhalt nach Beendigung des Versuches genau wie oben behandelt wurde. Da nach Campredon die Lösung der Proben mit dem bezeichneten Säuregemisch schneller als mit Salzsäure allein vor sich gehen soll, wurde die verwendete Zeit genau beobachtet. Hierdurch wurde festgestellt, daß die Lösungszeiten im allgemeinen die gleichen waren, daß sogar bei einigen gleichzeitig begonnenen Bestimmungen die Lösung durch Salzsäure allein etwas eher beendet war als durch das Säuregemisch. In dieser Beziehung können beide als gleichwertig gelten.

6. Derselbe Versuch, aber mit Einschaltung eines Glührohres. Die Lösungen waren die gleichen wie unter 5., nur wurde das zur Zersetzung des Methylsulfids dienende Glührohr eingeschaltet.

7. Derselbe Versuch; Säure: Salzsäure von 1,19 spez. Gew.; ohne Glüh-

rohr. Zum Lösen der Proben wurden für 5 g Einwage 60 ccm, für 10 g 100, für 15 g 130 und für 20 g 160 ccm konz. Salzsäure verwendet. Die Säure wurde nicht auf einmal, sondern erst nach und nach in den Kolben eingelassen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung stark nachgelassen hatte, wurde der Kolbeninhalt durch eine ganz kleine, weiße Bunsenflamme erwärmt, damit die Säure möglichst lange bei voller Konzentration einwirken konnte. In dem Maße, wie die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurde die Temperatur allmählich gesteigert, bis die Lösung in gelindes Sieden kam. Nach etwa 5 Min. langem, mäßigem Sieden, während welcher Zeit schon Kohlensäure durch den Apparat geführt wurde, wurde aller Schwefelwasserstoff durch weiteres Hindurchleiten von noch ungefähr 2 l Kohlensäure in die Vorlage gebracht. Der Schwefelcadmiumniederschlag wurde genau so wie bei den vorhergehenden Bestimmungen behandelt.

8. Derselbe Versuch, aber mit Einschaltung eines Glührohres. Durch die vorhergehende Bestimmung war festgestellt, daß beim Lösen der Probe in konz. Salzsäure unter möglichst langer Einwirkung der Säure ohne Erwärmen, d. h. also unter Verhinderung einer frühzeitigen Verflüchtigung von Chlorwasserstoff, bedeutend weniger Schwefel als Methylsulfid entweicht. Durch Einschalten des Glührohres sollte dessen Menge ermittelt werden. Im übrigen wurde der Versuch in gleicher Weise wie der vorhergehende durchgeführt.

9. Derselbe Versuch, aber mit Glührohr und Wasservorlage. Durch das zum Schluß anhaltende Sieden geht ein großer Teil des Chlorwasserstoffs mit den anderen entweichenden Dämpfen in die Vorlage über. Es handelt sich daher um die Feststellung, ob derselbe durch teilweises Lösen des Schwefelcadmiums irgendwelche Verluste verursacht. Daher wurde zwischen Kolben und Glührohr ein kleiner Erlenmeyerkolben mit etwa 150 ccm Wasser eingeschaltet. Der übergehende Chlorwasserstoff wurde in dieser Vorlage zurückgehalten. Zwischen derselben und dem Kolben war ein Glashahn angebracht, um die Verbindung beider Gefäße unterbrechen zu können. Da das Wasser nämlich auch kleine Mengen Schwefelwasserstoff zurückhält, muß man es nach beendigter Zersetzung der Probe und nach Schließen des Hahnes zur Austreibung derselben einige Zeit zum Sieden erhitzen. Ein Übergehen von Chlorwasserstoff ist dabei nicht zu befürchten, da die in dem Kölben befindliche, verd. Salzsäure auf keinen Fall ein über 1,124 gehendes spez. Gew. hat. Beim Sieden entweicht also zuerst so viel Wasser, bis die genannte Konzentration erreicht ist.

10. Derselbe Versuch, aber mit Cadmium-Zinkacetatlösung. Nachdem Versuch 8 ergeben hatte, daß die in demselben befolgten Maßregeln die besten Bedingungen zur vollständigen Überführung allen Schwefels in Schwefelwasserstoff darstellen, konnte an einigen Proben geprüft werden, ob sich nicht eine Verbilligung des Verfahrens durch teilweisen Ersatz des Cadmiumacetats durch Zinkacetat ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate erzielen ließ. Zu dem Zweck wurden einige Bestimmungen mit einer Vorlage von 100 ccm Cadmium-Zinkacetatlösung (nach Schulte

5 g Cadmiumacetat und 20 g Zinkacetat in 200 ccm konz. Essigsäure und 800 ccm Wasser) ausgeführt.

11. Derselbe Versuch, aber durch Titration in ammonikalischer Lösung. Da die in Versuch 8 angegebenen Verhältnisse die besten Bedingungen waren, wurde bei den vorliegenden Bestimmungen ermittelt, ob die Titration des Schwefelcadmiums mit Jod und Natriumthiosulfat dieselben Resultate ergibt wie die Wägung als Kupferoxyd. Als Absorptionsflüssigkeit wurde eine filtrierte Lösung von 20 g Cadmiumchlorid in 1000 ccm 10%igem Ammoniak benutzt, und zwar zu jeder Bestimmung 100 ccm. Die Jodlösung wurde hergestellt durch Lösen von 10 g Jod und 20 g Jodkalium in 1000 ccm Wasser, Filtration durch ein Glaswolle-Asbestfilter und Auffüllen des Filtrates auf 2 l. Um eine der Jodlösung annähernd entsprechende Natriumthiosulfatlösung zu erhalten, wurden 24,822 g Natriumthiosulfat in 1000 ccm Wasser gelöst. Der Titer der Jodlösung wurde durch Kaliumchromat (4 g in 1000 ccm Wasser) und zugleich durch eine Eisenprobe von genau bestimmtem Schwefelgehalt ermittelt. Die Lösung der Proben und die Überführung des Schwefelwasserstoffs in die Vorlage wurde genau so bewirkt wie bei Versuch 8. Dann wurde der Inhalt der Vorlage mit einer abgemessenen Menge Jodlösung und 2 ccm Stärkelösung versetzt, umgeschwenkt, mit 75 ccm verd. Salzsäure angesäuert und der Überschuß an Jod durch Natriumthiosulfat zurücktitriert.

12. Derselbe Versuch, aber durch Titration in essigsaurer Lösung. Die Bestimmungen erfolgten zunächst genau so, wie in 8. angegeben; dann wurde das erhaltene Schwefelcadmium filtriert, sechsmal mit ammonikalischem Wasser ausgewaschen, das Filter in das Körbchen zurückgebracht, eine abgemessene Menge Jodlösung zugesetzt, gut umgeschüttelt, mit 20 ccm Salzsäure (1 : 1) versetzt und dann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Um das in den Poren des Filters sitzende Jod ebenfalls vollständig und schnell zu binden, wurden 2 ccm Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zugesetzt, so lange geschüttelt, bis das Filter ganz weiß wurde, und dann wieder mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert.

d) Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd.

Die Zersetzung der Proben wurde mit konz. Salzsäure bewirkt, die Gase durch ein hellglühendes Glasrohr geleitet und dann in das eingangs erwähnte aufrecht stehende und mit Glasperlen und ammonikalischem Wasserstoffsuperoxyd gefüllte Glasrohr geführt. Nach beendigter Zersetzung wurden noch etwa 31 Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Um stets eine Säule frischer Oxydationslösung in dem Rohr zu haben, tropfte dieselbe unten ab und wurde mittels des oben befindlichen Scheide-trichters durch neue ersetzt. Nach dem Ausspülen des Rohres wurde die schwefelsäurehaltige Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds und etwa vorhandener unterschwefriger Säure etwa 5 Min. lang gekocht, mit Salzsäure angesäuert, etwas konzentriert und mit Chlorbarium gefällt. Der Bariumsulfatniederschlag wurde in gewöhnlicher Weise behandelt.

e) Oxydation des Schwefels mit Salpetersäure.

Sämtliche Proben wurden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben nach und nach mit Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. übergossen, nach Beendigung der ersten, heftigen Einwirkung unter Zusatz weiterer Säure allmählich zum Sieden erhitzt, die Lösung in eine Porzellanschale gespült und auf dem Sandbade zur völligen Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure befeuchtet, abermals verdampft, in Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Wasser filtriert. Zur Ausfällung der Schwefelsäure wurden nun zwei Verfahren angewendet, die es gestatten, einen eisenfreien Niederschlag zu erhalten. Die filtrierte Lösung einiger Proben wurde auf 10—20 ccm eingeengt, in einem oder zwei Teilen mit Salzsäure von 1,15 spez. Gew. in den bekannten Ätherscheideapparat von R o t h e (Stahl u. Eisen 12, 1052 und 13, 333) gespült und hier zweimal mit Äther geschüttelt. Da die das Eisenchlorid enthaltende Ätherlösung gewöhnlich geringe Mengen Schwefelsäure zurückhält, wurde sie nach Ablaufen der eisearmen Lösung nochmals mit etwas Salzsäure und Äther geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Lösung, in der sich in einigen Fällen etwas Titansäure ausgeschieden hatte, zur vollständigen Abscheidung derselben zur Trockne gebracht, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, filtriert, das siedende Filtrat mit Chlorbarium gefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich behandelt. Um eine möglichst schnelle Ausfällung zu bewirken, wurde die schwefelsäurehaltige Lösung in die heiße Chlorbariumlösung gegossen. Dadurch gelang es in einigen Fällen, das Bariumsulfat noch am selben Tage zu wägen.

Bei den anderen Proben wurde das Eisenchlorid vor der Fällung der Schwefelsäure nicht entfernt, sondern diese letztere nach dem von K ü s t e r und T h i e l (diese Z. 19, 97) angegebenen Verfahren gefällt. Die mit Wasser verd. Lösung wurde in der Kälte mit Ammoniak in einem Überschuß versetzt, dann unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt, tropfenweise Chlorbariumlösung zugefügt und mit Salzsäure angesäuert. Nach zwei Stunden langem Stehen in mäßiger Wärme und darauf folgendem Abkühlen wurde die klare Lösung durch ein Filter dekantiert, der Rückstand mit 2 ccm kalter Salzsäure und 30 ccm kochendem Wasser übergossen, nach einer halben Stunde abermals dekantiert und wieder mit Salzsäure und Wasser behandelt. Dann wurde er auf ein Filter gebracht, mit siedendem Wasser ausgewaschen und geglüht.

f) Behandeln mit Kupferammoniumchloridlösung.

Die Proben wurden nach M e i n e k e (diese Z. 11, 376) in einem Becherglas mit 25 g Eisenchlorid und 250 ccm heißem Wasser versetzt, darauf 10 ccm Salzsäure zugegeben und das Ganze etwa 15 Min. lang bis nahe zum Sieden erhitzt, wonach das anfangs ausgeschiedene Kupfer wieder vollständig in Lösung gebracht wurde. Der Rückstand, der neben Silicium, Kohlenstoff, etwas Phosphor und Eisen allen Schwefel enthielt, wurde auf ein Asbestfilter gebracht, mit heißem, anfangs etwas salzsäurehal-

tigem Wasser ausgewaschen, samt dem Asbest in einer Schale mit 5 ccm konz. Salpetersäure, 10 ccm konz. Salzsäure und etwas Kaliumchlorat erwärmt und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen, erwärmt, filtriert und, um den Bariumsulfatniederschlag frei von Eisen zu erhalten, in eine heiße Lösung von Chlorbarium gegossen. Die sonstige Behandlung erfolgte wie gewöhnlich.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind in der oben vorgeführten Tabelle 3 geordnet. Die Zahlen der oberen Reihe bedeuten die in gleicher Weise bezeichneten Eisensorten der Tabelle 2.

Bei Prüfung der durch Untersuchung ermittelten Zahlen in Tafel 3 fällt zunächst auf, daß die Resultate der colorimetrischen Bestimmungen zum größten Teil bedeutend von den anderen, häufig auch voneinander abweichen, daß ferner die nach der Eggeritzschen Methode erhaltenen bei 0,06% und weniger, die nach Wiborg hauptsächlich bei 0,06% und darüber am besten sind. Ich gebe gern zu, daß man nach der erst genannten vielleicht etwas bessere Resultate erhalten kann, wenn man, was bei mir nicht der Fall war, große Übung in der richtigen Schätzung der Farbtöne hat. Ich habe von verschiedenen Proben zwei, auch drei Einwagen gemacht, wenn die Differenzen zu groß erschienen, habe jedoch in keinem einzigen Falle übereinstimmende Zahlen erhalten können. Aber, auch eine gewisse Übung in der Erkennung der Farbtöne vorausgesetzt, kann die Methode nur zur ungefähren Schätzung der Gehalte dienen; es ist aber unzulässig, eine solche Schätzung zur Grundlage wichtiger Arbeiten zu machen. Die Wiborgsche Methode liefert schon aus dem Grunde bessere Resultate, weil man die Farbtöne nicht zu schätzen braucht, sondern sie mit anderen, die einem gewissen Gehalt entsprechen, direkt vergleichen kann. Auch ist die ganze Menge des Schwefelwasserstoffs gezwungen, auf das Reagens einzuwirken, so daß in dieser Beziehung stets gleiche Verhältnisse herrschen. Der Teil des Schwefels, der als Methylsulfid entweicht, ist der Bestimmung allerdings verloren, jedoch ist der Verlust insofern nicht so groß, als bei Verfertigung der Normalskala ja in derselben Weise verfahren wird. Bei Verwendung von so verd. Säure ist die Lösungsfähigkeit verschiedener Eisensorten auch verschieden groß, so daß auch hierdurch Fehler entstehen können. Ferner entwickelt eine Probe beim Lösen nicht so viel Methylsulfid als die andere, wodurch der Fehler natürlich noch vergrößert wird. Deshalb muß man auch von dieser Methode sagen, daß sie nur zur Schätzung des Schwefelgehaltes dienen kann, dagegen nicht für Bestimmungen, bei denen Wert auf irgend welche Genauigkeit gelegt wird.

Wer überhaupt Wert auf solche Wahrscheinlichkeitsrechnungen legt, kann meiner Meinung nach noch viel schneller zum Ziele gelangen, wenn er die Probe in konz. Salzsäure löst, den entweichenden Schwefelwasserstoff in Cadmiumlösung auffängt und aus der Menge des Niederschlags den Schwefelgehalt schätzt. Zu diesem Verfahren gehört zweifellos nicht mehr Übung als zur Erkennung der Farbtöne auf dem Eggeritzschen Silberblech. Zweckmäßig ist es, immer unter denselben Verhältnissen zu arbeiten, also Einwage, Menge der Absorptions-

lösung, Größe und Gestalt des Absorptionsgefäßes usw. nie zu wechseln, dann ist die Schätzung ziemlich leicht. Auf diese Weise hat man übrigens noch den Vorteil, bei überraschenden Resultaten die Analyse zu Ende zu führen, d. h. das Schwefelcadmium gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmen zu können.

Das Auffangen des Schwefelwasserstoffs in Cadmiumlösung unter den verschiedensten Verhältnissen ergab, wie zu erwarten stand, differierende Zahlen. Beim Lösen in verd. Säuren waren die Resultate, wenn die Gase geglüht wurden, im allgemeinen für den Betrieb brauchbar, namentlich bei den Flußeisen- und Stahlproben; weniger gut waren sie bei denjenigen Eisensorten, die verhältnismäßig viel Kupfer enthalten. Es kann das doch nur daran liegen, daß das Kupfer zum Teil als Schwefelmetall im Eisen vorhanden ist, und dieses letztere von verd. Salzsäure nur schwer angegriffen wird. Beim Lösen in konz. Salzsäure sind die Resultate dagegen in allen Fällen vollkommen brauchbar, namentlich, wenn Glührohr und Wasservorlage eingeschaltet werden. Die Resultate zeigen auch, daß die Entstehung von Methylsulfid um so größer ist, je schwächer die Säure ist, während bei Anwendung ganz konzentrierter fast gar kein organisches Gas entweicht. Allerdings muß man die Säure möglichst lange bei voller Konzentration auf die Probe einwirken lassen, d. h. man darf nicht eher erwärmen, als die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hat. Zum Lösen der Proben ist bei allen Roheisen- und Gußeisensorten konz. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. zu empfehlen, und zwar unter Einschaltung eines Glührohres und einer Wasservorlage. Für die Betriebskontrolle sind die beiden Vorrichtungen aber nicht unbedingt erforderlich, da die Resultate auch ohne dieselben genau genug werden. Da ihre Benutzung, namentlich die des Glührohres, jedoch keine weiteren Umstände veranlaßt, so kann diese nur angeraten werden. Zum Lösen von Stahl und Flußeisen ziehe ich dagegen verd. Salzsäure vor, da diese nicht so stürmisch einwirkt. Die Resultate stimmen bei Verwendung des Glührohres mit denen anderer Methoden überein. Das Cadmiumacetat kann man seiner Hauptmenge nach unbeschadet der Genauigkeit der Ergebnisse durch Zinkacetat ersetzen. Die Titration des Schwefelcadmiums ist angenehmer in ammoniakalischer Lösung, da sie nicht, wie die essigsaurc, filtriert zu werden braucht. Im übrigen liefern beide Titrationsmethoden gerade so genaue Resultate, wie die Wägung als Kupferoxyd. Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoffsperoxyd ist ebenfalls sehr genau, wenn man unter den bei c. 9. angegebenen Verhältnissen arbeitet. Wendet man zur Abscheidung der Schwefelsäure durch Chlorbarium die „umgekehrte“ Fällung an, so sind die Resultate meist noch am selben Tage zu erhalten. Im übrigen ist die Methode zur Ausführung von Betriebsanalysen nicht geeignet, da sie zuviel Zeit beansprucht. Dasselbe ist von der Oxydation der Proben durch Salpetersäure und von der Behandlung mit Kupferammoniumchlorid zu sagen. Namentlich die erstere Methode liefert sehr genaue Resultate, wenn man zum Lösen Salpetersäure von mindestens 1,40 spez. Gew. verwendet und die Säure nur ganz allmählich zugibt. Um eisenfreies Barium-

sulfat zu erhalten, scheidet man die größte Menge des Eisens durch mehrmaliges Schütteln mit Äther ab, verfehlt aber nicht, die eisenhaltige Ätherlösung nochmals mit Salzsäure zu schütteln, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Zur Bereitung des Bariumsulfates wendet man wieder die „ungekehrte“ Fällung an; hierdurch setzt sich der Niederschlag erstens besser ab, und zweitens bleibt er ganz eisenfrei. Natürlich kann man auch die unter e beschriebene Methode von Küster und Thiel anwenden.

Faßt man das Ergebnis noch einmal zusammen, so läßt sich sagen, daß zu genauen Analysen nur die unter 7., 8., 9., 10., 11., 12. d, e und f angegebenen Methoden, zu denjenigen von Stahl auch 2., 4. und 6. angewendet werden können. Für Betriebsanalysen kommen die Verfahren 7., 8., 9., 10., 11. und 12. in Betracht; sie können jedoch außer 7. und 8. auch sehr gut zu Schiedsanalysen u. dgl. verwendet werden, so daß man die immerhin umständliche Bestimmung als Bariumsulfat unterlassen kann.

## Het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie. (Die Versuchsstation für die Java-Zuckerindustrie.)

Von J. D. Kobus.

(Eingeg. d. 26.5. 1908.)

Im Jahre 1907 kam unter obenstehendem Namen eine Einigung der bis dahin unabhängig voneinander verwalteten Versuchsstationen Ostjava und Westjava zustande, die beide von den Zuckerfabrikanten gegründet wurden, als im Jahre 1884 der plötzliche Preisfall des Zuckers die bis dahin blühende javanische Zuckerindustrie zu vernichten drohte.

Zu der Zeit wurden von Java jährlich auf einer Oberfläche von ungefähr 63 000 ha etwa 6 Mill. Pikols (370 000 t) Zucker produziert. Im letzten Jahre (1907) war die Ernte nahezu 20 Mill. Pikols (1 200 000 t) auf etwa 110 000 ha. Das bepflanzte Areal erfuhr einen Zuwachs von 70—80%, die Produktion pro ha stieg von 6 auf 11 t, Zahlen, welche ein beredtes Zeugnis von der Entwicklung der Zuckerrohrkultur in Java ablegen, aber allerdings noch weit hinter der Ausdehnung zurückbleiben, welche die deutsche Zuckerindustrie in der gleich langen Periode von 1876—1896 erfuhr; diese geringere Entwicklung hatte aber auch nicht solche Preisschüttungen zur Folge, wie sie seinerzeit die rasche Ausdehnung der deutschen Rübenkultur zeigte.

Ein großer Teil der Mehrproduktion Javas ist den Arbeiten der Versuchsstationen zuzuschreiben. Der leider zu früh verstorbene Dr. F. Soltwedel, Direktor der Versuchsstation Midden-Java, war der erste, der den Beweis erbrachte, daß Zuckerrohr durch Samen fortgepflanzt werden kann. Auf seine Veranlassung wurden Hunderte von Varietäten aus allen Himmelsgegenden in den Versuchsfeldern der Stationen ausgepflanzt, und sein Rat, im Gebirge Zuckerrohrstecklinge zu züchten,

ermöglichte das Fortbestehen der javanischen Rohrzuckerindustrie zu einer Zeit, wo wir noch über keine anderen Mittel verfügten, die gefährliche Serehkrankheit zu bekämpfen.

Dr. W. Krüger war der erste Direktor der Versuchsstation Westjava und der erste, der die Krankheiten des Zuckerrohrs eingehend untersuchte. Namentlich die verschiedenen Bohrer wurden studiert, Raupen von Pyraliden, Tortriciden und Nocticiden, welche sehr viel Schaden verursachten. Außerdem wurden verschiedene Schimmelkrankheiten zum ersten Male beschrieben. Zur selben Zeit publizierte Dr. H. Winter verschiedene Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Zuckerrohrs und seiner Produkte.

Von Dr. J. G. Kramers und J. D. Kobus wurden auf der Versuchsstation Ostjava Versuche über die Düngung des Zuckerrohrs angestellt, wobei die Superiorität des Ammoniumsulfats als Stickstoffdünger festgestellt und der geringere Erfolg der Phosphorsäure- und Kalidüngung wiederholt gezeigt wurde. Seit der Zeit wurden diese Versuche hundertsach wiederholt; es zeigte sich, daß Phosphorsäure nur in Ausnahmefällen (bei höchstens 5% des Gesamtareals) gute Erfolge gibt, während mit Kalidüngung überhaupt keine günstigen Resultate bekannt wurden, obgleich der Kaligehalt des Bodens (löslich in 25%iger kalter Salzsäure) bis auf 0,025% hinuntergeht.

Kramers machte einen Anfang mit der Untersuchung des Bodens, der in so vielen Beziehungen von den Bodenarten abweicht, die wir in Mitteleuropa kennen. Kobus studierte die Verbreitung der Serehkrankheit; er wurde von der Regierung beauftragt, in Vorderindien Zuckerrohrvarietäten zu sammeln in der Hoffnung, solche zu finden, die nicht von der Serehkrankheit ergriffen würden. Dr. Vleton publizierte eine äußerst genaue anatomische Untersuchung des serehkranken Zuckerrohrs.

Der Tod Soltwedels verursachte leider das Eingehen der Versuchsstation Midden-Java, da sein Nachfolger für die ihm gestellte Aufgabe vollständig unfähig war.

Kurze Zeit nachher kehrte Krüger nach Europa zurück; Kramers nahm aus Gesundheitsrücksichten seine Entlassung. An ihre Stelle kamen zwei Botaniker als Leiter der beiden übrig bleibenden Versuchsstationen, Dr. J. H. Walker und Dr. F. A. F. Went, welche in dankenswerter Weise die Untersuchung der Zuckerrohrkrankheiten fortsetzten und im Jahre 1896 imstande waren, hierüber eine reich illustrierte, klassische Monographie zu publizieren. Leider gelang es ihnen nicht, die Ursache der Serehkrankheit zu finden; auch von zwei anderen Krankheiten, Wurzelfäule und Gelbstreifenkrankheit, konnten die Ursachen nicht nachgewiesen werden. Umso mehr war dies zu bedauern, als diese drei Krankheiten bei weitem die gefährlichsten sind und viele Millionen Schaden verursachen. Im Jahre 1896 kehrten beide Herren nach Europa zurück. Bis jetzt ist es trotz wiederholter Untersuchungen unbekannt geblieben, wodurch die obengenannten Krankheiten verursacht werden.

Die Bestrebungen Soltwedels, Zuckerrohr