

Lunge-Berl

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Unter Mitwirkung von

D. Aufhäuser, P. Aulich, W. Bachmann, F. Barnstein, W. Bertelsmann, U. F. Blumer, G. Bonwitt, H. Bucherer, K. Dieterich †, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Frank, M. Gary, E. Gildemeister, L. C. Glaser, E. Graefe, A. Grün, J. Grünwald, H. v. Haasy, E. Haselhoff, A. Havas, W. Herzberg, A. Herzog, E. Heyn, D. Holde, H. Kast, W. Klapproth, K. B. Lehmann, C. J. Lintner, E. v. Lippmann, F. Lohse, H. Ludwig, H. Mallison, E. Marckwald, K. Memmler, J. Messner, G. Meyerheim, W. Moldenhauer, J. Paessler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, E. Ristenpart, A. Schlesinger, K. G. Schwalbe, L. Springer, F. Stadlmayr, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler, A. Zschimmer.

herausgegeben von

Ing.-Chem. Dr. **Ernst Berl**

Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie
an der Technischen Hochschule zu Darmstadt

Zweiter Band

Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage

Mit 313 in den Text gedruckten Figuren



Berlin

Verlag von Julius Springer

1922

ISBN-13:978-3-642-88985-1 e-ISBN-13:978-3-642-90840-8
DOI: 10.1007/978-3-642-90840-8

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1922 by Julius Springer, Berlin.
Softcover reprint of the hardcover 7th edition 1922

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Metallographische Untersuchungsverfahren. Von Geheimrat Prof. E. Heyn, Charlottenburg	1
A. Allgemeines. Metallographische Vorbereitungsverfahren	1
I. Allgemeines	1
Aufbau metallischer Stoffe 1. Ziele der metallographischen Wissenschaft 1. Ergänzung der chemisch-technischen Verfahren durch die metallographische Analyse 2. Wichtigkeit der Kenntnis des Aufbaues von Legierungen für eine zweckentsprechende Probenahme für die chemische Analyse 2.	
II. Vorbereitung der Proben für die metallographische Untersuchung	2
1. Teilung der Metallproben 2. Schleifen der Metallfläche 3. Schmirgelpapiersorten von verschiedenen Körnungen 3. Schleifmaschinen mit Elektromotorantrieb 3. Polieren der Metallfläche 4. Polierrot 4. Polieren leicht oxydierbarer Stoffe 4. 4. Nachbehandlung der Schriffe 4. a) Reliefpolieren 4. b) Behandlung mit Ätzmitteln 5. Ätzmittel 5. Verstärkung der Wirkung von Ätzmitteln durch Zuhilfenahme des elektrischen Stromes 5. c) Anlassen zur Sichtbarmachung des Gefüges 5.	
III. Die zur Untersuchung der Schriffe erforderlichen Hilfsmittel	5
1. Makroskopische Untersuchung 5.	
2. Mikroskopische Untersuchung 5. Verschiedene Arten der Beleuchtung des Schliffes 5. Vertikalilluminator 6. Die Mikroskope 6.	
B. Besondere metallographische Verfahren im Dienste des Metallanalytikers und aus ihnen sich ergebende Winke	7
I. Vorgänge bei der Erstarrung der Legierungen. Die sich darauf aufbauenden qualitativen und quantitativen Untersuchungsverfahren	7
1. Der Begriff „Legierung“ 7.	
Löslichkeit der Metalle ineinander im flüssigen Aggregatzustande 7. Änderungen im gegenseitigen Lösungsverhältnis während der Erstarrung 7. Feste Lösung 8. Erstarrung zu „Mischkristallen“ 8. Unterschied zwischen erstarrter Lösung und fester Lösung 9.	
2. Erstarrungspunkt und Erstarrungsbereich 9.	
3. Erstarrungsbild oder c-t-Bild 10.	
z-t-Bild der Erstarrung 10. Haltepunkte bei der Erstarrung von Legierungen 11. c-t-Bild der Erstarrung von Legierungen 11. Blei-Antimon-Legierungen 11. Eutektische Legierung 12. Eutektischer Punkt 12. Eutektische Linie 12. Eutektische Temperatur 12. Eutektische Zusammensetzung von Blei-Antimonlegierung 12. Eutektische Mischung oder Eutektikum 13.	

4.	Quantitative Analyse mit Hilfe des Eutektikums 13.	
a)	Quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in gegossenem Kupfer 14. c-t-Bild der Legierungsreihe Kupfer-Kupferoxydul 14. Herstellung von Kupfersorten mit steigenden Oxydulgehalten 16. Ermittlung des Flächenanteils des Eutektikums 16.	
b)	Quantitative und schätzungsweise Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisenkohlenstoff-Legierungen 17. Eutektischer Punkt von Eisenkohlenstoff-Legierungen 17. Ferrit 17. Perlit 17. Zementit 17.	
II.	Unterschiede in der Verteilung der Bestandteile innerhalb der Legierungen. Ihre Feststellung und ihre Bedeutung für die Probeentnahme zur Analyse	19
	Metallographische Prüfung von Legierungen eine notwendige Ergänzung der chemischen Analyse 19. Seigerung 19.	
a)	Seigerungen in Legierungen von Blei und Antimon, sowie von Blei, Antimon und Zinn 20. Probenahme von Legierungen zur chemischen Analyse 20. Seigerungen in Lagermetallen 21. Wirkung eines Kupferzusatzes 21.	
b)	Nachweis der Phosphorseigerungen in Flußeisen und Flußstahl 21. Ätzung mit Kupferammoniumchlorid 21.	
c)	Nachweis von Schwefelseigerungen in Eisenlegierungen 26. Abdruckverfahren nach Heyn und Bauer 26. Abänderung von Baumann 27.	
d)	Die Ätzprobe als Anhalt für die Entnahme der Proben zur chemischen Analyse 27.	
e)	Scheinbare Seigerungen 29. Beobachtung des Bruches kein sicherer Wegweiser für die Entnahme der Proben zur chemischen Analyse 33.	
III.	Gewisse Fehlerquellen bei der Probeentnahme für die chemische Analyse	33
1.	Graphitbestimmung in Roheisen 34.	
2.	Gewichtsanalytische Bestimmung von Kupferoxydul in Kupfer 34.	
IV.	Ergänzungen der chemischen Analyse durch metallographische Verfahren	34
1.	Bestimmung der Zinnsäure in Bronzen 34.	
2.	Einschlüsse von Aluminiumoxyd oder aluminiumoxydreichen Stoffen in Eisenlegierungen 36.	
3.	Sonstige Einschlüsse 37.	
4.	Sauerstoffverbindungen des Eisens in Schwefeleisen 37.	
V.	Qualitativer Nachweis bestimmter Stoffe in Legierungen ohne vorherige Auflösung der ganzen Legierung Nachweis von Schwefel, Selen und Tellur in Kupfer 38.	38
VI.	Herauslösen von Gefügebestandteilen zum Zweck der Analyse	39
	Nachweis von Eisencarbid in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen 39. Untersuchung von Blei-Antimon-Legierungen 40. Weißmetall-Legierung 41.	
VII.	Chemische Verbindungen in Legierungen	41
	Auswertung der c-t-Bilder nach den Regeln der Phasenlehre (das sog. Verfahren der thermischen Analyse) 42.	
Elektroanalytische Bestimmungsmethoden. Von Prof. Dr. Ing. Wilhelm Moldenhauer, Darmstadt.		44
Platin und Platinmetalle 44.		
Platin 44.		
Elektrolytische Abscheidung des Platins 44. Trennungen von anderen Metallen 44. Trennung von Zinn nach Wöhler und Spengel 45. Trennung von Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold 45.		

Rhodium 45.

Palladium 46.

Elektroanalytische Abscheidung 46. Trennung von Zinn, Kupfer, Quecksilber und Gold 46.

Gold 47.

Elektrolytische Abscheidung 47. Trennung von Kupfer, Osmium, Molybdän, Wolfram und Antimon 47; von Nickel, Kobalt Cadmium, Eisen und Zink 48.

Silber 48.

1. Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung nach Brunck 48. 2. Bestimmung in cyanalkalischer Lösung 48. 3. Bestimmung in ammoniakalischer Lösung nach Sand 49. Trennungen 49. Beispiele für die elektrolytische Silberbestimmung: 1. Bestimmung des Silbers in technischem Blei nach Hollard und Bertiaux 50. 2. in technischem Kupfer nach Hollard und Bertiaux 50; 3. in Kupferstein 51; 4. in Silbermünzen 51; in Reichblei nach Brunck 51.

Kupfer 51. •

1. Bestimmung in schwefelsaurer Lösung 51; 2. in salpetersaurer Lösung 52; 3. in ammoniakalischer Lösung 52; 4. in cyanalkalischer Lösung 52. Trennungen: a) in schwefelsaurer, chloridfreier Lösung 53; b) bei Anwesenheit von Chloriden 53. Kupfer-Blei 53. Kupfer-Platin 53. Kupfer-Gold 53. Kupfer-Silber 54. Kupfer-Arsen 54. Kupfer-Antimon 54. Kupfer-Wismut 55. Kupfer-Zinn 55. Kupfer-Quecksilber 55. Beispiele für die elektrolytische Kupferbestimmung 56. 1. Bestimmung in technischem Kupfer 56; 2. in technischem Blei 56; 3. in Schwefelkies und Schwefelkies-Abbränden 56; 4. in Stahl, Gußeisen und Stahllegierungen nach W. Price 56.

Quecksilber 57.

1. Bestimmung in salpetersaurer Lösung 57; 2. in ammoniakalischer Lösung 58; 3. in Schwefelnatriumlösung 58. Trennungen 58. Quecksilber-Kupfer 58. Quecksilber-Wismut 58. Quecksilber-Blei 58. Quecksilber-Arsen 58. Quecksilber-Antimon 58. Quecksilber-Zinn 59. Beispiele für die elektrolytische Quecksilberbestimmung 59. 1. Bestimmung in Zinnober 59; 2. in organischen Nichtelektrolyten 59; 3. in Quecksilbersalicylat 59; 4. in Knallquecksilber 59.

Wismut 60.

1. In essigsaurer Lösung nach Metzger und Beans 60; 2. in salpetersaurer Lösung unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith 60; 3. in salpetersaurer Lösung nach Brunck 61. Trennungen 61. Wismut-Kupfer 61. Wismut-Blei 61. Trennung von vierwertigem Zinn, fünfwertigem Antimon und fünfwertigem Arsen 61.

Blei 61.

1. Als Superoxyd 62; 2. als Metall nach Gartenmeister 63. Trennungen 63.

Zinn 63.

1. in saurer, oxalsaurer Lösung nach Classen 64; 2. in alkalischer Oxalatlösung nach Schürmann und Arnold 64; 3. mit einer Quecksilberkathode nach Smith 64; 4. in Schwefelnatriumlösung 65. Trennungen 65. Beispiele für die elektrolytische Zinnbestimmung: Bestimmung des Zinns in Weißmetallen und Elektrolyt-Zinn nach Schürmann 66.

Antimon 67.

- Bestimmung in Schwefelnatriumlösung nach Fischer 67. Trennungen 67. Antimon-Arsen 67. Antimon-Kupfer 67. Antimon-Zinn 67. Beispiele für die elektrolytische Antimonbestimmung: 1. Bestimmung in technischem Blei nach Hollard und Bertiaux 68; 2. in technischem Kupfer 68; 3. in technischem Zinn 68.

	Seite
Cadmium 69.	
1. In cyanalkalischer Lösung 69; 2. in ammoniakalischer Lösung nach Treadwell 69; 3. in schwefelsaurer Lösung 69; 4. unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith 70. Trennungen 70. Beispiel zur elektrolytischen Cadmiumbestimmung: In technischem Zink nach Hollard und Bertiaux 71.	
Zink 71.	
1. In ätzalkalischer Lösung 71; 2. in cyanalkalischer Lösung 72; 3. in essigsaurer Lösung 72; 4. unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith 72. Trennungen 72. Beispiele für die elektrolytische Zinkbestimmung in Zinkerzen 73.	
Nickel 74.	
1. In ammoniakalischer Lösung 74; 2. unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith 75; 3. in Oxalatlösung 75. Trennungen 75.	
Kobalt 76.	
Trennungen 76. Kobalt-Nickel 76. Beispiele zur elektrolytischen Bestimmung von Kobalt und Nickel: 1. in technischem Nickel nach Hollard und Bertiaux 77; 2. in Nickelstahl oder Chromnickelstahl nach Brunck-Wagenmann 78.	
Eisen, Chrom und Mangan 78.	
Technische Spektralanalyse. Von Dr. Ing. L. C. Glaser.	79
Einleitung, Lichtbogen für Spektralanalyse, Rowlandsche Hohlgitter, Spektroskopobjektive 80. Literatur zur Spektralanalyse 81.	
I. Hilfsmittel	82
1. Spektroskope 82.	
a) Taschenspektroskope 82.	
Bauart Schmidt und Haensch 83. Taschenspektroskop mit Probierglashalter 84. Taschenspektroskop der Bauart C. Zeiß mit Einrichtung zur Ablesung der Wellenlängen 84; mit Beleuchtung der Wellenlängenablesungseinrichtung 85; für photographische Aufnahmen 85. Taschenspektroskope auf Ständer 86.	
b) Spektroskope auf Stativen aufgebaut 87.	
Gradsichtspektroskop nach Bauart Hofmann 87. Spektroskop nach Kirchhoff-Bunsen, Bauart Schmidt und Haensch 89. Spektralapparate mit fester Ablenkung von F. Löwe 90. Spektrograph nach Eberhard 90. Quarzspektrograph 91. Universal-Spektrograph 91. Wellenlängenspektroskop von C. Leiß 92. Prisma mit konstanter Ablenkung nach Abbe, Broca-Pellin und Hilger 92. Spektroskope und Spektrographen nach dem Autokollimationsverfahren 92.	
Gitterspektrographen 92. Transmissionsgitter und Reflexionsgitter 92. Geteilte oder reproduzierte Gitter 92. Quarzspektrograph und Monochromator 93.	
Spektroskope mit Transmissionsgittern 94.	
Gitterspektroskop nach F. Löwe 94. Konkavgitteranordnungen 1. die Rowlandsche, 2. die Abneysche, 3. die Autokollimationsmethode (Eagle, Littrow und Rayleigh) 95. Gitterspektrograph nach Eberhard-Toepfer 95.	
Messung der Wellenlänge 96.	
Methode nach Bunsen und Kirchhoff 96. Zur Aufnahme der Dispersionskurve gebräuchliche Lichtquellen 98. Zur Eichung geeignete Elemente 98. Eisenbogenspektrum als Vergleichsspektrum 99. Vorrichtung zur photographischen Aufnahme eines Spektrums unter Zuhilfenahme eines Vergleichsspektrums 99. Wahl der Kondensorlinse 100. Edersche Legierung 101.	

- Praktische Winke zur Einstellung eines Spektrographen 101.
- Auswertung von Spektralphotographien nach Wellenlängen 102.
- Rechnerische Methoden für das prismatische Spektrum nach den Formeln von Cornu, verbessert von Hartmann 102. Graphische Methoden 103. Meßapparat, Bauart Toepfer 103. Meßmikroskop 104. Meßapparate zur Ausmessung von Spektren 105. Abbescher Komparator 105.
- Anwendung von geeigneten Platten für die Spektralphotographie 105. Panchromatische Platten 105. Trockenplatte Sternwartenqualität von Schleußner und Graphosplatte von Gebhardt 106.
- Darstellung der Spektren 106.
- Emissions- und Absorptionsspektren 106. Flammenspektrum in der Bunsenflamme 106. Spektralbeobachtung mittels der Gebläseflamme 106. Bogenspektrum 106.
- Adsorptionsspektralanalyse 106.
- Lichtquellen 107.
- Einige ausgewählte Anwendungen der technischen Spektralanalyse 107.
- Mikrospektralanalyse 107.
- Spektralokular nach Abbe 108. Mikrospektralobjektive von Engelmann 108. Spektropolarisator nach Rollet 108. Monochromator von Berek und Jentzsch 108. Mikrospektralphotometer von Engelmann 109.
- Anwendungen der Spektralanalyse in der Metallurgie 109. Saures und basisches Windfrischverfahren nach Bessemer und Thomas 109. Das Abfangen von Schmelzungen nach dem Spektrum 110. Anwendung der Spektroskopie bei anderen hüttenmännischen Schmelzvorgängen 111. Auswahl von Spektroskopen, die für die Beobachtung von hüttenmännischen Prozessen geeignet sind 111. Fernspektroskop von Lehmann 111.
- Mineralanalyse 111.
- Spektralanalytische Untersuchung von Beryll 112. Literatur zur Mineralanalyse 112.
- Untersuchung photographischer Platten 113.
- Bestimmung der Empfindlichkeit 113. Prüfung der Farbenempfindlichkeit für verschiedene Spektralfarben 113. Feststellung des Auflösungsvermögens von photographischen Platten 113. Plattenprüfer von Steinheil Söhne 113. Plattenprüfer mit Zwillingssprisma von Schmidt und Haensch 114. Mikrophotometer von Hartmann und von Koch 115. Feststellung der Sensibilisierungseigenschaften photographischer Platten 115. Scheiners Sensitometer 115.
- Spektralanalytische Untersuchung von Metallen und chemischen Präparaten 116. Untersuchung des Eisens und seiner Legierungen 116. Graphit-Untersuchung 116. Calciumgehalt in Ferrosilicium 116. Untersuchung von Aluminium und dessen Legierungen, Duraluminium 116, Spektroskopische Prüfung von Feuerwerkssätzen 116. Boruntersuchung 117. Untersuchung von Wolfram, Molybdän und Tantal für Glühlampenfabrikation 117. Prüfung chemischer Stoffe auf Reinheit 117. Feststellung geringer Spuren von Metallen nach A. de Gramont 117. Literatur zur spektralanalytischen Untersuchung von Metallen und chemischen Präparaten 117.

	Seite
Eisen. Von Prof. Dr. P. Aulich	118
Allgemeines 118.	
A. Untersuchung der Erze (Zuschläge, Schlacken)	119
I. Qualitative Untersuchung 119. Wert von Eisenerzen 119. Wasser 119. Mangan 119. Phosphorsäure 119. Titansäure 120 und 122. Schwefel 120. Kupfer 120. Blei 120. Zink 120. Antimon 121. Arsen 121. Kobalt und Nickel 121. Chrom 121. Vanadin 122.	
II. Quantitative Untersuchung 122. Probenahme 122. Richt- linien des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhütten- leute 123. Feuchtigkeitsgehalt 124. Zerkleinerungsvorrichtung von Mc Kenna 124. Einwägen 124. Bestimmung des Wassers bzw. Glühverlustes 124. Anwesenheit von organischen Stoffen 125. Lösen der Erze 125. Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure 126.	
Eisen 127. 1. Das Permanganat-Verfahren 127. Herstellung halt- barer Permanganatlösung 127. Titerstellung der Permanganat- lösung 128. Für Eisentitrationen in salzsaurer Lösung 128. Stellungnahme des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zur Frage der Titerstellung 129. Eisendraht der Felten und Guillaume-Lahmeyerwerke 129. Elektrolyteisen als Ursubstanz 129. Reines Eisenoxyd nach Kinder und nach Brandt 130. Die erforderlichen Lösungen für das Rein- hardtsche Eisentitrationverfahren 131. Ausführung der Eisen- bestimmung nach Reinhardt 131. Von der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker festgelegte Arbeitsweise 132. 2. Das Zinnchlorürverfahren 132. Erforder- liche Lösungen 133. Titerstellung der Zinnchlorürlösung 133. Aufbewahrung der Zinnchlorürlösung 134. 3. Das Kalium- bichromatverfahren 134.	
Eisenoxyd neben Eisenoxydul 135. Lösen der Erze unter Luft- ausschluß 135.	
Eisenoxyd und Tonerde 135. Fällung beider gemeinschaftlich 135. Fällung der Tonerde separat 136. Trennung mittels des Äther- verfahrens nach Rothe 136. Ätherapparat nach König 137. Ätherapparat nach Corleis 138. Fällung der Tonerde nach der Extraktion des Eisens 138. Direkte Bestimmung der Tonerde in der Erzlösung nach Wöhler - Chaucel 138.	
Mangan 139. Titrationsverfahren von Volhard-Wolff 139. Kaliumperman- ganat als Ursubstanz 140. Prüfung des Zinkoxyd für die Mangantitration 140. Für die Richtigkeit der Ausführung zu beachtende Bedingungen 141. Titerstellung der Kaliumper- manganatlösung 141. Ausführung der Bestimmung 142. Einfluß des Chroms auf die Bestimmung 143. Einfluß des Kobalts und anderer Metalle 144. Gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans: a) Acetatverfahren 144. b) Ätherverfahren 146. Fällung des Mangans als Mangansuperoxyd 146. Abscheidung als Schwefelmangan 148. Fällung als Ammon-Manganphosphat nach Gibbs 148.	
Chrom 149. Aufschließen der Chromeisensteine mit Natriumsuperoxyd 149. Titration mit Ferrosulfat- und Kaliumpermanganatlösung 149. Gewichtsanalytische Bestimmung 150. Vollständige Unter- suchung von Chromeisenstein 150.	
Vanadium 150.	

Nickel und Kobalt	150.
Kalk und Magnesia	151.
Zink	151. Fällung als Schwefelzink in ameisensaurer Lösung 152. Wägung als Schwefelzink 152.
Barium	153.
Alkalien	153.
Kupfer, Blei, Arsen und Antimon	153. Destillation des Arsens als Arsenrichlorid 154. Arsenbestimmungsapparat 155. Arsenbestimmung, maßanalytisch nach Györy 155. Jodometrisch 155. Bestimmung als Arsentrisulfid 156.
Phosphorsäure	156. Fällung als Phosphorammonmolybdat 156. Voraussetzungen für die vollständige Fällung 156. Ausführung der Bestimmung nach den Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 157. Behandlung des Phosphorammonmolybdates nach Finkener 158; nach Meinecke 158. Vorsichtsmaßregeln bei Bestimmung sehr kleiner Phosphorgehalte 158. Magnesiaverfahren 159. Abänderung nach Jörgensen 159. Bestimmung der Phosphorsäure in arsenhaltigen Erzen 159; in titanhaltigen Erzen 160. Schwerspathhaltige Erze 160. Maßanalytische Bestimmung nach Emmerton - Macagno - Wdowiszewski 160.
Schwefel	160.
Titansäure	161. Methylenblau-Verfahren von Knecht und Hibbert 162. Reinigen käuflicher Titansäure 162.
Kohlensäure	163. Untersuchung der Zuschläge 163. Untersuchung der Schlacken 163. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure 164. Analyse von Hochofenschlacken 164. Abgeklärtes Verfahren nach Textor 164. Prüfung der Erze auf Reduzierbarkeit nach Wiborgh 165. Leicht und schwer reduzible Erze 165. Reduktionsapparat 166. Das Reduktionsverfahren 166. Analyse des reduzierten Erzes 166. 1. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 167. 2. Bestimmung des metallischen Eisens 167. 3. Gesamt-Eisengehalt 168. 4. Bestimmung des Oxydationsgrades 168. 5. Reduktionsgrad 168.
B. Untersuchung des Eisens	169
Die Probenahme	169.
Das Lösen der Probe	172.
Silicium	173. a) In Roheisen und schmiedbarem Eisen 173. b) In Ferrosilicium 174. Verfahren von Herwig für hochprozentiges Ferrosilicium 174. In Ferrochrom 175.
Titan	175.
Kohlenstoff	176. 1. Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege nach Sarnström: „Leitverfahren“ des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 176. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach Sarnström - Corleis 177. Ausführung 178. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach Wüst 179. Chloraufschluß bei hochprozentigem Ferrosilicium, Ferrochrom und wolframhaltigem Eisen 180. 2. Abscheidung des Kohlenstoffs durch Weglösen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes 180. Verfahren von Mc Creath 181. Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom 181. Zuschläge für Ferromangan, Spiegeleisen, Chromeisen und Siliciumeisen 181. Ofen nach Mars 182. a) Bestimmung des Kohlendioxyds auf gewichtsanalytischem Wege 183. Nachweis von Kohlenoxyd nach Brunck 185. Kobaltoxyd als Katalysator 185. Vorschlag von Koch für die Bestimmung des Kohlenstoffs in Ferrochrom 185. b) Bestimmung des Kohlendioxyds auf volumetrischem Wege 186;

nach Wirtz-Mars 187. 3. Die kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz 188. Normalstahl von bekanntem Kohlenstoffgehalt 188.

Bestimmung einzelner Arten von Kohlenstoff 192. a) Graphit und Temperkohle 192. b) Carbidkohle 193. c) Härtungskohle 193. Mangan 193. Mangangehalt verschiedener Eisensorten 193. 1. Das Permanganatverfahren nach Volhard-Wolff 194. 2. Das Kaliumchloratverfahren nach Hampe 196. 3. Das Persulfatverfahren 198. Ausführung nach den Vorschlägen des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 199. Modifikationen des Verfahrens 199. Das Wismutatverfahren 200.

Nickel 201. Verfahren von Tschugaeff-Brunck mit α -Dimethylglyoxim 201. Bestimmung mit Dicyandiamidinsulfat nach Großmann (Nickelreagens „Großmann“) 203. Maßanalytische Bestimmung des Nickels mit Cyankalium 203. Elektrolytische Bestimmung 205.

Kobalt 205. Fällung durch Nitroso- β -Naphthol 206.

Aluminium 206.

Chrom 207. Bestimmung des Chroms in Ferrochrom (Chrom-eisen) 207; in Chromstahl (Roheisen) 208. Bestimmung des Chroms in Gegenwart von Wolfram 210. Abscheidung der Wolframsäure 210. Umgehung des Abscheidens der Wolframsäure 211. Verfahren nach Hinrichsen 211. Bestimmung von Chrom in Gegenwart von Molybdän 212. Bestimmung von Chrom in Gegenwart von Vanadin 213.

Wolfram 214. Bestimmung in Ferrowolfram und Wolframmetall 214. Bestimmung im Stahl 214. Verfahren von v. Knorre mit Benzidin 215.

Molybdän 216. Bestimmung in Ferromolybdän 216. Bestimmung im Stahl 216. Maßanalytische Bestimmung nach Auchy 217.

Vanadium 218. Bestimmung in Ferrovanadin 218. Bestimmung im Stahl 218. Untersuchung von Schnelldrehstahl 218. Bestimmung von Wolfram, Chrom, Vanadin und Molybdän 219.

Kupfer 220.

Arsen 220. Destillationsverfahren 220.

Zinn 221. Verfahren von Victor 221.

Schwefel 222. Verfahren von Schulte 222. Maßanalytische Bestimmung des Cadmiumsulfids nach Reinhardt 224. Verfahren von Krug 227. Bromsalzsäureverfahren (Leitverfahren) 227. Abmeßapparat für Bromsalzsäure nach Corleis 228. Wiborghs Färbungsverfahren 228.

Phosphor 228. Bestimmung in Roheisen nach den Angaben des Chemiker-Ausschusses Deutscher Eisenhüttenleute 229. Titrimetrische Phosphorbestimmung 229. Bestimmung in hochprozentigem Ferrosilicium 230. In Stahl 231. Elemente, die das Ergebnis der Phosphorbestimmung beeinflussen 231.

Sauerstoff 232. Verfahren von Ledebur 232. Sauerstoffbestimmungsapparat nach Oberhoffer 234.

Stickstoff 234. Verfahren von Herwig 234.

Schlacke 235. Verfahren von Eggertz nach den Angaben des Chemiker-Ausschusses Deutscher Eisenhüttenleute zur Bestimmung des Schlackengehaltes 235.

Metalle außer Eisen. Metallsalze. Von Geh. Bergrat Dr. O. Pufahl, Berlin 236

Vorbereitung der Erzproben 236

Verkleinerungsapparate 236. Wasserbestimmung (Nässeprobe) 237. Vorrichtungen zum Teilen der pulverisierten Proben 237. Probeteiler von Jones, Rillenprobenteiler 238.

	Seite
Probenahme von Metallen und Legierungen	239
Schöpf- und Granalienprobe 239. Perrot-Ofen, Gebläsewindöfen 240. Hoskins Benzinbrenner, Hoskins Muffelofen und Tiegelofen 240. Barren- oder Aushiebprobe 240. Verunreinigungen der Probe- späne 242.	
Abwägen	242
Schlieg- oder Erzwaage 242. Waage von Hase 242. Präzisions-Tarier- waage nach Mach 243. Kornwaage (Probierwaage) von Spoer- hase 244.	
Silber	245
„Trockener und nasser Weg“ 245. Die wichtigsten Silbererze und deren Zusammensetzung 246. Silberproben auf trockenem Wege 246.	
I. Trockene Proben für Erze usw., ausgenommen Silberlegierungen .	246
a) Verbleiung 246.	
1. Die Ansiedeprobe (Verschlackungs- oder Eintränkprobe) 246. Oberharzer und Freiburger Probierzentner 247. Probier- blei 248. Ansiedescherben 249. „Heißtun“ der Schmelz- periode 249. Verschlackungsperiode 249. Werkbleikönige 250.	
2. Die Tiegelprobe (Krätzprobe) 250. Beschickung 251. „Fluß“ nach Loevy 251. Krätzbeschickung nach Kerl 252. Beschickung des Staatshüttenlaboratoriums in Hamburg 253. Probieren von Bleierzen 253. Behandlung von Blei und Silber enthaltenden Rückständen von der Zinkdestillation nach Sander 253.	
b) Kupellation (das Abtreiben des Werkbleies) 254. Herstellung der Kapellen (Erzkapellen) 254. Ausführung der Probe 255. Ursachen von Silberverlusten 257. Amerikanisches Verfahren von C. Withehead und Titus Ulke 257.	
1. Kombinierte Blei- und Silberprobe 257. Die quantita- tative Lötrohrprobe nach Plattner 258.	
2. Kombinierte nasse und trockene Silberprobe für Erze 258. Röstmethode 258. Van Liews Methode für Schwarzkupfer als Normalmethode für die Silberbestimmung in stark kupferhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten 258. Die Schwefelsäuremethode für Edelmetallbestimmung in Schwarz- kupfer 259; in Kupferstein nach Fulton 259. Untersuchung von metallischem Zink oder hochhaltigen zinkischen Hütten- produkte 260.	
3. Ballings maßanalytische Silberprobe für reine Blei- glanze 260. Vollständige Analysen von Silbererzen 261.	
II. Proben für Legierungen	261
a) Trockene Proben 262.	
1. Werkblei 262. 2. Hartblei (Antimonblei) 262. 3. Silber- haltiges Wismut 262. 4. Silberhaltiges Schwarzkupfer und Garkupfer 262. 5. Silberamalgam 262. 6. Zinkschaum 262. 7. Blicksilber, Brandsilber und Zementsilber 262. 8. Kupfer- haltiges Silber und Münzlegierungen 262. Vorprobe, Strich- probe auf Probierstein 263. Feingehalt des Silbers, „Lötigkeit“ 263. Der „Strich“ zum Nachweis, ob eine Legierung Silber enthält 263. Hauptprobe 263.	
b) Nasse Proben für Silberlegierungen 264.	
1. Gay-Lussacs Chlornatriummethode 265. Erforder- liche Lösungen 265. Titerstellung der Normalkochsalzlösung mit Probesilber 266. Pipette nach Stas 267. Einfluß fremder Metalle 268. Verhalten des Chlorsilbers 268. Mulders neutraler Punkt 268. Genauigkeit der Probe 269.	

	Seite
2. Volhards Rhodanammonmethode 269. Notwendige Lösungen 269. Einfluß fremder Metalle 270. Kombination der Methoden von Gay Lussac und Volhard 270. Silberbestimmung in Barrensilber 271.	
3. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers 271. Fällung als Jodsilber nach Benedikt und Gans 271. Prüfung von Probiereblei, Glätte und Bleiweiß auf Silber 272. Untersuchung von Barrensilber 272. Qualitative Prüfung 272. Bestimmung von Schwefel 272. Quantitative Bestimmung von Selen 272. Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten (Silberbädern) 273. Bestimmung von Kupfer und Cadmium nach A. W. Hofmanns Methode 273. Ermittlung des Cyanalkaliumgehalts 273. Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodan Silber 274. Herstellung von Probesilber 274. Silberwiedergewinnungsapparat von Priwoznik 275. Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legierungen 275.	
Gold	276
Die wichtigsten Golderze 276.	
I. Proben für Erze	277
a) Trockene Proben 277.	
Vorproben 277. Schlämmvorrichtungen 277. Sichertrog und Batea 277. 1. Ansiedeprobe 278. 2. Tiegelprobe 278. Amerikanische Probiereinheit, die „Probiertonne“ 279. In England und Kanada übliche Probiertonne 279. Behandlung von Erzen mit höherem Gehalt an Schwefel und arsen- oder antimonreichen Erzen 280. Verschmelzen des Röstrückstandes von Pyriten 280. 3. Abtreiben des güldischen Bleies 280. Goldverluste durch Kapellenzug 281. Wiedergewinnung des Goldes aus der Kapellenmasse 281. 4. Scheidung 281. Plattners quantitative Lötrohrprobe 282. Verfahren von G. Koenig von der Michigan-Bergschule im Gold- und Silberprobierofen ohne Muffel 283.	
b) Kombinierte trockene und nasse Proben für Erze 283. Plattners Chlorationsverfahren 283. Sonstige Goldextraktionsmethoden 283. Feststellung des Goldgehalts der Lösungen während der verschiedenen Phasen der Extraktion, sog. Chiddy-Methode 284. Nachweis geringer Goldmengen 284. Die colorimetrische Goldprobe von Carnot 285. Verfahren von Schmelck 285. Elektrolytischer Nachweis 285. Verfahren von Döring 285. Gold in Goldbädern für galvanische Vergoldung 286. Bestimmung des Goldes 286, des Cyankaliumgehaltes 287.	
II. Gold und Goldlegierungen	287
Goldanalyse 287. Röllchenprobe 287. Verfahren zur Bestimmung des Goldgehaltes und aller das Gold begleitenden Metalle in Handelsgold und in Goldmünzen nach Mylius (Ätherverfahren) 288. Herstellung von sehr reinem „Probegold“ nach Mylius 288. Technische Schnellbestimmung des Goldgehaltes in Barren gold 288. Scheidung mittels Salpetersäure. Quartation mit Silber 289.	
a) Vorproben 289.	
1. Für kupferfreie Legierungen 289. Strichprobe 289. Einfluß des Silbergehaltes auf die Farbe von Gold-Silberlegierungen 290. Erforderliche Menge Quartationssilber 290.	
2. Für kupferhaltige Legierungen 290.	

- b) Die Hauptprobe 291.
 - Röllchenprobe 291. „Normaltemperaturen“ für das Probieren der Goldlegierungen von verschiedenen Feingehalten 291. Goldkochkolben 292. Goldscheidestativ 292. Goldglühtiegel 293. Erkennung von Goldverlusten 294. „Probegold“ von Roberts - Austen 294. „Probegold“ von Scheideanstalten 294. Verbesserung der Münzprobe von Bock 295.
 - Einfluß der Platinmetalle auf die Münzprobe 295. Trennung des Goldes von Platin nach Vanino und Seemann 295.
 - Güldischprobe oder Staubprobe 296. Bestimmung der Edelmetalle in kupferreichen Gold-Silberlegierungen nach C. Whitehead und Titus Ulke 296. Verlustlose Goldbestimmung durch Lösen in heißer, konzentrierter Schwefelsäure 297. Analyse von Blicksilber 298. Zinn- und zinkhaltige Goldlegierungen 298. Quartation mit Cadmium nach Balling 298. Modifikation nach Kraus 298.
 - Goldbestimmung in verschiedenen Legierungen 299. Kupferreiche Legierungen 299. Goldamalgam 299. Blei- und Wismutgoldlegierungen 299. Goldhaltiges Antimon 299. Weißgold 299. Goldähnliche Legierungen 301.

Platin 301

- Rohmaterialien 302. Rohplatin (Waschplatin), Zusammensetzung 302. Spez. Gewicht von Platinerzen 302. Platinerzanalyse 302. Probiermethoden für Erze 302.
- a) Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege nach Deville und Debray 303. 1. Sandgehalt 303. 2. Goldgehalt 303. 3. Plattingehalt 303.
- b) Nasse Proben 304. Verfahren von Heß 304; von Miller 305. Goldhaltige Erze 305. Platinhaltige Kupfererze 305. Platiniertes Asbest 306.
 - Untersuchung von platinverdächtigen Gesteinen auf kombiniertem nassem und trockenem Wege 306.
 - Colorimetrische Platinbestimmung nach Lothar Wöhler 307.
 - Nachweis geringer Mengen von Platin mit Kaliumjodid 308.
 - Handelsplatin 309. Iridiumgehalt von Platingeräten 309. Untersuchungen von Handelsplatin im Generalprobieramt in Wien, Gang der Analyse 309. Platinproben des Handels, Zusammensetzung 312. Platinschwamm von der elektrolytischen Goldscheidung herführend 312.
 - Handelsplatin und nominell reines Platin 313. Erkennung der Platinmetalle nebeneinander, ihre Trennung und quantitative Bestimmung 313. Reinigung des Platins 314.
 - Untersuchung der Abfälle von der Platinverarbeitung 314.
 - Platinlegierungen 315. Bestimmung von Gold, Silber und Platin nach Trenkner 315. Silber-Platinlegierungen 316.
 - Platin in Anodenschlamm von der Schwarzkupfer-Elektrolyse 317.
 - Trennung des Palladiums von Gold und den anderen Platinmetallen durch Acetylen 317.

Quecksilber 317

- Quecksilbergehalt von Zinnober und anderen Quecksilbererzen 317.
- a) Destillationsproben auf Quecksilber 318.
- b) Eschkasche Golddeckel- oder Goldamalgamprobe 319.
 - Abänderung nach Kroupa 320. Verbesserung nach Biewend 320.
 - Bestimmung des Quecksilbers in Amalgamen 320. In Antifrikationsmetallen 321.
 - Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen 321. Quantitative Analyse des Quecksilbers 321. Sauerstoffhaltiges Quecksilber 323.
 - Anhang: Reinigung des Quecksilbers 323. Verfahren von R. Finckener, Modifikation von Ulex 323.

	Seite
Kupfer	324
Kupfererze, Zusammensetzung 324. Kupfersteine, Kupferspeisen, Kupferschlacken, Schwarzkupfer, Konverterkupfer, Zementkupfer, Garkupfer (Raffinadkupfer des Handels), elektrolytisches Kupfer usw. 325.	
I. Gewichtsanalytische Methoden	325
Auflösung der Probesubstanzen 326.	
1. Die von Kerl abgeänderte schwedische Probe 326. „Bleiprobe“ 327. Titration von Bleisulfat in Ammonacetatlösung nach der Molybdat-Methode von Alexander 327. Ausfällung des Kupfers 327. Fällung des Kupfers mit Zink oder Cadmium 328; mit Aluminium 329. Einfluß anderer Metalle 329.	
2. Die elektrolytische Bestimmung 329. Behandlung von arsen- und antimonhaltigen Erzen, Kupferspeisen usw. 329.	
3. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür nach H. Rose 330.	
4. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat 331. Analyse von Kupfersteinen und Kupferbleisteinen nach Nissen-son und Neumann 331.	
5. Die Fällung des Kupfers als Rhodanür nach Rivot 332. Garkupferanalyse nach Hampe 332. Abscheidung von Nickel und Kobalt 333. Analyse von Neusilber 333. Verbesserung der Rhodanür-Methode durch Fenner und Forschmann 334.	
II. Maßanalytische Methoden	335
1. Die von Low abgeänderte de Haënsche Jodidmethode 335. Herstellung und Titerstellung der Thiosulfatlösung 336. Behandlung der Erze nach Low 336. Vermeidung der Ausfällung des Kupfers aus eisenhaltigen Lösungen nach Fraser 337. Abänderung der Jodidmethode für die Kupferbestimmung bei Gegenwart geringer Mengen von Eisen nach Ley 338.	
2. Parkes Cyankaliummethode 338.	
3. Titration mit Rhodanammon nach Volhard 340.	
III. Colorimetrische Proben	341
Heines Probe für arme Erze und Schlacken 342.	
IV. Spezielle Untersuchungsmethoden	344
a) Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken 344.	
1. Kupferbestimmung 344.	
In Pyriten und Kiesabbränden nach dem Verfahren der Duisburger Kupferhütte 344. In Kiesen, Abbränden, Steinen und Speisen nach Pufahl 345. Behandlung sehr eisenreicher Schlacken 346. Analytische Schnellmethoden amerikanischer Kupferhütten 346.	
2. Schwefelbestimmung 346. Schnellmethode amerikanischer Kupferhütten für Erze und Steine 347.	
b) Für Handelskupfer (Kupferraffinad, Garkupfer, Elektrolyt- kupfer) 347. 1. Gesamtanalyse 348. α) Jodürmethode von Jungfer 349. β) Rhodanürmethode von Hampe 353. 2. Einzelbestimmungen 355. Kupfer 355. Gesamtsauerstoff 355. Schwefel 356. Phosphor 356. Arsen 356. Antimon 358. Wismut 358. Verfahren des Staatlichen Materialprüfungsamtes zu Berlin 358. Verfahren von Fernandez - Krug und Hampe 359. Colori- metrische Wismutbestimmung nach Beringer 360. Nachweis sehr geringer Mengen von Wismut nach Abel und Field 361. Zinn 361. Selen und Tellur 361.	
c) Für Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer) 362. Schwefelbestimmung 363. Kupferglimmer 363.	
d) Für Zementkupfer 363. Bestimmung des Chlorgehaltes 363.	

e) Für Kupferaschen (Glühspan und Walzsinter), Krätzen und Fegsel	364.
f) Für Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und Mangan- kupfer	364. 1. Phosphorkupfer 365. 2. Siliciumkupfer 367. 3. Mangankupfer 367. Schnellmethode nach Pufahl 368. Man- ganbestimmung in Deltametall und Mangan-Messing 368.
g) Für Kupferlegierungen mit Zinn, Zink, Blei, Eisen, Mangan und Edelmetallen	369.
1. Bronzen	369. Glockengut, Kanonenbronze, Phosphorbronze, Phosphorbleibronze, Maschinenbronze, Manganbronze, Sta- tuenbronze, Medaillenbronze, Siliciumbronze 369. Zinkhaltige Bronzen 371. Verunreinigungen der Zinnsäure und deren Bestimmung 372. Phosphorbronze 373. Phosphor-Bleibronzen 374. „Kühnes Phosphor-Bleibronze“ 375. Siliciumbronze 375. Weillers Patent-Siliciumbronze 376.
2. Messing und messingähnliche Legierungen	376. Betriebs- probe für Messingwerke 377. Gleichzeitige elektrolytische Bestimmung von Kupfer und Blei 377. Betriebs-Schnell- methode für die Bestimmung des Kupfergehaltes allein 377.
3. Legierungen des Kupfers mit Gold und Silber	378.
h) Kupferlaugen (Vitriollaugen, Chloridlaugen von Extraktions- prozessen)	379.
i) Verkupferungsbäder	379.
Blei	379
Bleierze, Bleigehalt und Zusammensetzung	379. Blei-Antimonerze 380. Bemusterung von Bleierzen, Goldquarzen, Sand- und Schlammerzen, Graupen und präparierten Gekräzten nach Nissenson
	380
I. Trockene Bleiprobe für Erze usw.	381
1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe	381.
2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze	382. Die Ilse mannsche oder Oberharzer Pottaschenprobe 382. Die Schwefelsäureprobe 383.
3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte	383.
II. Nasse Bleiprobe für Erze usw.	383
a) Gewichtsanalytische Methoden	384.
1. Bestimmung des Bleis als Sulfat	384.
2. Bestimmung des Bleis als Metall oder als Legierung mit Wood-Metall	386. Verfahren von v. Schulz und Low 386. Verfahren von C. Rößler 386.
3. Elektrolytische Abscheidung des Bleis als Superoxyd	388.
b) Maßanalytische Methoden	388.
1. Molybdätmethode von Alexander	388.
2. Beebes Ferrocyanalkaliummethode	389.
3. Die Chromatmethode	390.
III. Analyse von Handelsblei (Weichblei, raffiniertem Blei)	390
IV. Werkbleianalyse	394
V. Analyse von Hartblei (Antimonblei)	395
Titrimetrische Bestimmung des Antimons	396. Betriebsprobe auf Hüttenwerken 397. Hartbleiersatz, Legierungen von Blei mit Natrium, Calcium und Barium 397. Lurgie-Metall 398.
VI. Bleireiche Legierungen	398
a) Bleireiche Zinnlegierungen (Klempnerlot, Legierung für Spiel- waren)	398. b) Schrot, antimonfreies 398. c) Letternmetall, Schrot, bleireiches Lagermetall 399.
VII. Bleistein, Kupferbleistein, Speisen, Schlacken, geröstete Erze und Glätte	401

	Seite
VIII. Bleikräzzen und Bleiaschen	403
IX. Bleiglasuren, Bestimmung des löslichen Bleis	404
Wismut	404
Wismuthaltige Erze, Wismutgehalt 404.	
I. Untersuchungsmethoden für Erze und Hüttenprodukte	405
Methode von Fresenius 405. Trennung des Wismuts von Blei 405. Analyse von Wismutocker 407. Methode von W. Heintorf 407. a) Frischglätte 407. b) Arme Wismutglätte 408. c) Armer Wismutherd 408. d) Blicksilber 408. e) Wismutarme Bleierze 408. f) Raffiniertes Weichblei 408. Trennung von Wismut und Blei nach J. Clark 409. Hampes Wismutbestimmung in Silberraffinierschlacke 409.	
II. Handelswismut	410
Verunreinigungen des Rohwismuts 410. Qualitative Prüfung auf Verunreinigungen 410. Quantitative Analyse 411. Bestimmung von Selen, Tellur und Schwefel 413. Bestimmung von Edelmetallen 413. Elektrolytische Bestimmung des Wismuts 413. Colorimetrische Wismutbestimmung nach der Jodid-Methode von C. und J. J. Beringer 413.	
III. Analyse der Wismutlegierungen	414
Analyse von Woodmetall 414. Verfahren von Jannasch 415. Zusammensetzung und Schmelzpunkte der bekanntesten leicht schmelzbaren Legierungen 415.	
Zinn	415
Zinnerz (Zinnstein), Zinnkies, Zusammensetzung und Zinngehalt 415.	
I. Probieren des Zinnsteins	416
Die Cyankalium-Probe von Mitchell 416. Reinigung der Erzprobe 416. Ausführung der Cyankaliumprobe 416. Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg 417. Das im öffentlichen chemischen Laboratorium Dr. Gilbert, Hamburg gebräuchliche Verfahren 418. Sonstige Methoden 418.	
II. Analyse von Handelszinn, Legierungen usw.	419
1. Zinnanalyse 419. Roh-Zinn 419. Titrimetrische Zinnbestimmung nach Victor 419. Handelszinnuntersuchung nach dem Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg: a) Bestimmung von Kupfer, Blei und Wismut 420. b) Antimonbestimmung 421. c) Arsenbestimmung 421. d) Eisenbestimmung 421. Zinnfolie (Stanniol) 421.	
2. Zinn auf Weißblech und Weißblechabfällen 422. Bleigehalt in Verzinnung, Feststellung, ob der Bleigehalt nicht den zulässigen Gehalt von 0,5% übersteigt.	
3. Zinnlegierungen. Analyse der Weißmetalle (Antifrikationsmetalle), Britannia-Metall usw. 422. Aufschließen mit Chlor 423. Trennung von Zinn, Antimon und Arsen 424. Trennung der in Schwefelammon unlöslichen Schwefelmetalle 425. Absorptionsvorlage nach H. Wölbling 425. Stark bleihaltige Legierungen 426. Verfahren von Pufahl 426. Quecksilberhaltiges Weißmetall 429. Zinkhaltige Legierungen 430. Bleireiche Legierungen 430. Arsen in Weißmetallen und ähnlichen Legierungen 431. Aluminium in Zinnlegierungen 431. Methode von Kurek und Flath für die Analyse von Weißmetallen 431. Schnellmethode 431. Bleibestimmung allein 432.	
4. Zinnhärtlinge 432. Analysengang von R. Fresenius und E. Hintz 432.	

	Seite
5. Phosphorzinn 432. Phosphorbestimmung 433. Methode von Lee, Fegely und Reichel 433. Bestimmung der Phosphorsäure durch Reduktion des Ammonphosphormolybdats und Titration des Molybdänesquioxids mit Permanganatlösung 434. Jones-Reduktor 434.	
6. Arsensinn 434.	
7. Zinnkrätze und Zinnasche 435.	
8. Zinnroß 435.	
9. Zinnschlacken 435.	
Zinn in Zinn- und Weißmetallaschen, in Zinnschlamm, Schlacken, Zinnerz und Zinnhärtlingen nach Welwart 436.	
10. In Zinnbädern, Schlämmen 437.	
Maßanalytische Bestimmungsmethoden 437.	
Elektrolytische Zinnbestimmung 438.	
Nachweis kleinster Mengen von Zinn 438.	
Arsen	438
Arsenerze, Zusammensetzung und Arsengehalt 439.	
I. Gewichtsanalytische Methoden	439
1. Als Trisulfid 439. 2. Als Ammoniummagnesiumarsenat 440.	
3. Als Silberarsenat 440. Colorimetrische Arsenbestimmungsmethoden 441.	
II. Maßanalytische Methoden	441
1. Für arsenige Säure 441; mit Jodlösung 441; mit Kaliumbromatlösung 442. 2. Für Arsensäure mit Uranlösung und jodometrisch nach Rosenthaler 443.	
III. Spezielle Methoden	443
1. Für Erze, Speisen, Abbrände usw. 443. Verfahren der Freiburger Hüttenwerke von F. Reich und Th. Richter 443. Aufschließen von Arsenerten nach Nissenson und Crotogino 444.	
2. Für Arsen oder Fliegenstein 445.	
3. Für rohe arsenige Säure (Giftmehl) und Flugstaub 445.	
4. Für künstlich hergestelltes Realgar (rotes Arsenglas) und Auri-pigment (gelbes Arsenglas) 446.	
5. Für Fuchsin, Fuchsinrückstände u. arsenverdächtige Farben 446.	
6. Für rohe Salzsäure und Schwefelsäure des Handels 446.	
7. Schrot (Hagel, Arsenblei) 447.	
Bestimmung des Arsens in Erzen, Hüttenprodukten usw. nach der Destillationsmethode nach E. Fischer 447. Schnellmethoden zur Arsenbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation mit nachfolgender Titration nach G. Fenner 448. Gravimetrische Bestimmung von Arsen 449. Spezielle Verfahren: 1. Raffinadkupfer für Feuerbüchsen 450. 2. Arsenarmes Raffinadkupfer 450. 3. Zementkupfer 450. 4. Kupfererze 450. 5. Bleierze 450. 6. Pyrite 450. 7. Kiesabbrände und Eisenerze 450. 9. Hochprozentige Silbererze, Zinnerze, Chromeisenstein, Speisen und Schlacken 450. 10. Metalle 451.	
Nachweis des Arsens 451. Lötrohrprobe 451. Marshsche Probe, Unterscheidung der Arsenflecke von Antimonflecken 451. Arsen-nachweis neben Antimon mit reinem Eisen 452. Verfahren schwedischer Handelschemiker für den Nachweis von Arsen in Tapeten, Jalousien usw. 452.	
Antimon	452
Antimonerze, Zusammensetzung 452.	
A. Bestimmungsmethoden	453
1. Bestimmung als Trisulfid 453. Schnellmethode von H. Wölb-ling 454. 2. Bestimmung als antimonige Säure (Sb ₂ O ₄) 454.	
3. Elektrolytische Bestimmung 454. 4. Titration des Antimon-	

	Seite
oxyds mit Jodlösung nach Mohr 454. 5. Titration des Antimonoxyds und der Antimonsäure nach F. A. Gooch und H. W. Gruener 455. Titration des Antimonoxyds mit Kaliumbromat 455. 7. Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs nach R. Schneider 455.	
B. Nachweis und Trennung von Antimon, Arsen und Zinn	455
Qualitatives Trennungsverfahren nach F. L. Hahn 456; nach Gilmour 456. Trennung von Antimon und Zinn nach Panajolow 457; nach H. Wölbling 457; nach Hampe 457.	
C. Spezielle Methoden	458
1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken 458. Betriebsproben auf dem Antimonwerke Szalónak (Schlaining) 458. Kombinierte trockene und nasse Probe für Schlacken nach Nissenson und Pohl 459. Schwefelbestimmung 459.	
2. Für metallisches Antimon (Regulus antimonii) 459. Verfahren von Groschuff für die Analyse von „nominell reinem Antimon“ 460. Schwefelbestimmung 460.	
3. Für Antimonlegierungen 461.	
4. Für Antimonpräparate (Oxyde, Brechweinstein, Goldschwefel, Antimonzinnober) 461. Weinsäurelöslichkeit von Antimonoxyd 461.	
Z i n k	461
Zinkerze, Zusammensetzung und Zinkgehalt 461.	
A. Bestimmungsmethoden	462
1. Bestimmung als Schwefelzink 462. Fällung aus stark verdünnter, ganz schwach schwefelsaurer Lösung 462. Fällung aus essigsaurer, ameisensaurer oder mit Benzolsulfosäure angesäuerter Lösung 464. Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat und als Zinkpyrophosphat 464.	
2. Die elektrolytische Fällung des Zinks 464.	
3. Maßanalytische Bestimmung des Zinks 464. a) Titration nach Schaffner 464. Behandlung salzsaurer Erzlösungen 465. b) Die Ferrocyanalkaliummethode von Galetti 466. Ausführungsart nach Springer 467.	
B. Spezielle Methoden	467
I. Für Erze, geröstete Erze, Ofenbrüche, Räumasche usw. 467. Glühverlust, Schwefelbestimmung, Zinkbestimmung 467. Die im Zentrallaboratorium der Hohenlohehütte üblichen Methoden zur Untersuchung von Zinkerzen, Rohzink, raffiniertem Zink, „Feinzink“ und Zinkstaub 467.	
Zinkerz-Analyse: 1. Titrimetrische Zinkbestimmung nach Galetti 467. 2. Gewichtsanalytische Methoden: a) Fällung als Sulfid aus ameisensaurer Lösung 468. b) Fällung aus essigsaurer Lösung nach Bornemann 468. 3. Bleibestimmung 468. 4. Eisenbestimmung 469. 5. Manganbestimmung 469. 6. Kalkbestimmung 469. 7. Magnesiabestimmung 469. 9. Schwefelbestimmung 470. 10. Sulfidschwefelbestimmung in Röstblenden 470. 11. Wertbestimmung für Zinkstaub 470.	
Analyse von Rohzink, raffiniertem Zink und Feinzink 470. 1. Bleibestimmung 470. 2. Cadmiumbestimmung 470. 3. Eisenbestimmung 471. 4. Schwefel-, Arsen- und Antimonbestimmung 471. Hartzink 471.	
II. Für metallisches Zink (Rohzink, Handelszink, Feinzink und Zinkstaub 471. a) Rohzink 471. b) Handelszink 472. Verfahren von Mylius und Fromm 472. Bestimmung von Schwefel, Arsen und Antimon nach Günther 473. Bestimmung von Zinn 473; von Silicium 474. c) Feinzink 474. d) Zink-	

	Seite
staub (Poussière) 474. 1. Gewichtsanalytische Bestimmung nach R. Fresenius 475. 2. Maßanalytische Wertbestimmung nach Wahl 475. 3. Gasvolumetrische Bestimmung 476. Verfahren von V. Haßreidter 477.	
III. Für Legierungen 478. Hartzink 478. Zinkzunderlegierung 479. „Gf.“-Legierung, Ersatz für Kupferführungsbänder 479.	
IV. Für Zinkkrätzen und Aschen 480. Verfahren des Laboratoriums für Geschützigießerei in Spandau 480. Salmiak-schlacken, Probenahme und Analyse 483. Zinkweißrückstände, Ofenbrüche und Räumasche 484.	
C a d m i u m	484
Cadmiumminerale 484.	
A. Bestimmung des Cadmiums	485
Trennung des Cadmiums von anderen Metallen 485.	
B. Untersuchung cadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte . . .	486
C. Metallisches Cadmium	486
D. Cadmiumlegierungen	487
N i c k e l u n d K o b a l t	487
Nickel- und Kobalterze 488.	
A. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle	488
B. Trennung von Nickel und Kobalt	492
1. Quantitative Trennung und Bestimmung des Kobalts. a) Durch Kaliumnitrit 492. b) Durch α -Nitroso- β -Naphthol 492.	
2. Quantitative Trennung und Bestimmung des Nickels: a) Durch α -Dimethylglyoxim 493. b) Durch Dicyandiamid 494.	
3. Nachweis des Kobalts 495.	
4. Nachweis des Nickels 496.	
C. Spezielle Methoden	496
1. Für Erze usw. 496. 2. Für Handelsnickel 499. 3. Für metallisches Kobalt und Kobaltoxyd 501. 4. Für Nickellegierungen 501. 5. Für Eisen-Nickellegierungen (Nickelstahl) 504. 6. Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenfabrikaten 504. 7. Nickelbestimmung in Bädern für galvanische Vernickelung 504.	
M a n g a n	505
C h r o m	505
Chrom Eisenstein 505. Chrom im Chromerz 506. Bestimmung von Chromat neben Chromoxyd 506. Nachweis des Chroms 506. Verfahren zur Analyse von Chrom Eisenstein von Duparc und Leuba 507.	
W o l f r a m	508
Wolframerze 508. a) Methode von Scheele 508. b) Methode von Berzelius (für reinere Erze) 508. c) Methode von Bullnheimer (für alle Erze) 509. d) Methode des öffentlichen chemischen Laboratoriums Dr. Gilbert für Wolfram- und Wolfram-Zinn-Erze 510. e) Methode Angenot - Bornträger für zinnreichen Wolframit 511. f) Schnellbestimmung von Wolfram 513. 1. Nach F. W. Foote und R. S. Ransom 513; 2. nach A. H. Low 513. Untersuchung von metallischem Wolfram, Wolfram-Eisen-Legierungen, amorphem Wolfram für Metallfadenlampen und Wolframbronzen 514.	
U r a n	514
Uranhaltige Erze 514.	
Untersuchungsmethoden: a) von H. Rose 515; b) A. Pateras technische Probe für Erze und Aufbereitungs-Rückstände 515. c) Bestimmung des Urans in P_2O_5 und As_2O_5 -haltigen Erzen nach	

	Seite
R. Fresenius und E. Hintz 516. d) Analyse von Uran-Vanadin-Erz (Carnotit) 517. e) Schnellmethode zur Bestimmung des Uran-gehaltes in Carnotit 517. f) Das Urangelb des Handels 518. Colorimetrische Uranbestimmung 518.	
V a n a d i u m	518
Vanadiumerze, Zusammensetzung und Vanadiningehalt 518.	
Nachweis von Vanadium in Gesteinen usw. nach Hillebrand 519.	
Nachweis in Eisenerzen usw. nach Lindemann 519.	
Bestimmungsmethoden	520
A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Vanadiums	520
B. Maßanalytische Bestimmung der Vanadinsäure	521
1. Titration des Vanadylsulfats mit Permanganat 521. 2. Bestimmung der Vanadinsäure mit Ferrosulfat nach Lindemann 522. 3. Jodometrische Bestimmung des Vanadins nach Holver-scheidt 523.	
C. Bestimmung des Vanadiums in Erzen und Hüttenpro-dukten	523
1. Bestimmung in eigentlichen Vanadinerzen (Vanadinit, Descloizit, Cupro-Descloizit, Mottramit usw.) 523. a) Roses Methode 523. b) Verfahren von Hillebrand und Ransome 524. 2. Unter-suchung von Uran-Vanadinerzen (Carnotit usw.) 525. a) Methode von Fritchle 525. b) Methode von A. N. Finn 526. c) Me-thode von Ledoux und Co. 526. 3. Bestimmung des Vanadiums in Ofensauen 527. 4. Bestimmung des Vanadiums in Schlacken 528.	
M o l y b d ä n	528
Molybdänerze 528.	
I. Molybdän in Molybdänglanz	528
a) Methode von A. Gilbert 528. b) Methode eines anderen Ham-burger Laboratoriums 530.	
II. Molybdän in Gelbbleierz (Wulfenit)	530
a) Methode einiger Handelslaboratorien 530. b) Methode der Blei-berger Bergwerks-Union in Klagenfurt für Gelbbleierz, Schlacken und bleihaltige Rückstände 530.	
III. Molybdän-Bestimmung in Mansfeldschen Eisensauen	531
IV. Molybdän-Bestimmung in Ferromolybdän und in Molybdänstahl	532
V. Nachweis geringer Mengen von Molybdän in Erzen usw.	532
A l u m i n i u m	532
A. Technische Aluminiumanalyse	532
I. Gewöhnliche Untersuchung 532. a) Silicium-(Gesamt-Si-)Be-stimmung 533. Bestimmung des Gehaltes an graphitischem (kristallinischem) Silicium 534. b) Eisenbestimmung 534. c) Kupferbestimmung 534. Betriebsanalyse des Laboratoriums der Aluminium-Industrie Aktiengesellschaft Neuhausen 535.	
II. Genauere Untersuchung 536. a) Aluminiumgehalt 536. b) Kohlen-stoffgehalt 536. c) Natriumgehalt 536. d) Bleigehalt 537. e) Phos-phor, Schwefel und Arsen 537. f) Stickstoff 537.	
B. Aluminiumlegierungen	538
a) Aluminium mit Kupfer 538. b) Aluminium mit Kupfer und Nickel 538. c) Aluminium und Mangan 538. d) Aluminium und Wolfram 539. e) Aluminium und Chrom 539. f) Eisen-Alu-miniumlegierungen (Ferro-Aluminium und Ferro-Siliciumalumi-nium) 539. g) Kupferaluminiumlegierungen (Aluminiumbronzen) 540. h) Zink-Aluminiumlegierungen 540. i) Magnesium-Alu-miniumlegierungen 541. k) Lote für Aluminium und Aluminium-bronzen usw. 541. l) Aluminiummessing 542.	

	Seite
Thorium	542
Analyse von Thorit nach Hintz und Weber 542. Thoriumbestimmung in Monazitsand nach Benz 544. Thoriumnitrat 545.	
Tantal	545
Analyse des Tantalits 546. Technische Methode des Laboratoriums von Kunheim u. Co. 546. Verfahren von W. B. Giles 547. Verfahren von E. S. Simpson 548.	
Nachtrag. Cupferron als Fällungsmittel für Eisen und Kupfer 548.	
Zur Bestimmung von Schwerspat in Erzen 548.	
Metallsalze	549
Eisensalze	549
Eisenvitriol (Ferrosulfat) 549. Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferro-sulfat) 550. Eisenalaun (Ferriammoniumsulfat) 550. Ferrinitrat 550. Eisenacetate 551. Eisenchlorid 551. Ferro- und Ferricyankalium 552.	
Aluminiumsalze	552
Mangansalze	552
Mangansulfat, Manganchlorür, Manganacetat, Kaliumpermanganat, Natriumpermanganat 552.	
Chromsalze	552
Bestimmung des Chroms in Chromsalzen gravimetrisch als Chromoxyd 552.	
Bestimmung des Chroms und der Chromsäure in Chromaten 553. Gravimetrisch als Chromoxyd 553. Maßanalytische Bestimmungen 554. Kaliumchromat 554. Natriumchromat 555. Kaliumbichromat 555. Natriumbichromat 556. Chromfluorid 556. Chromacetat usw. 556. Chromalaun 556.	
Zinksalze	557
Zinkvitriol 557. Zinkchlorid 558. Zinkacetat, Zinkbisulfid und Zinknitrat 558.	
Kupfersalze	558
Kupfervitriol 558. Kupferchlorid 559. Kupfernitrat 559. Kupferacetate (kristallisierter und blauer Grünspan) 560.	
Bleisalze	560
Bleiacetat (Bleizucker) 560. Bleiessig 561. Bleichromat (Chromgelb) 561. Bleinitrat 561. Bleisulfat 561.	
Zinnsalze	562
Zinnchlorür (Zinnsalz) 562. Zinnchlorid 563. Ammonzinnchlorid (Pinksalz) 564. Natriumstannat (zinnsaures Natron), Präpariersalz 564.	
Antimonverbindungen	564
Antimonoxyd 564. Brechweinstein 564. Natriumbrechweinstein 564. Brechweinsteinersatzmittel 564. Antimonkaliumoxalat 565. Antimonnatriumoxalat 565. Antimonnatriumfluorid („Patentsalz“) 565. Antimonammonfluorid 565.	
Silber- und Goldsalze	565
Silbernitrat (Höllenstein) 565. Goldchlorid 565. Goldchlorwasserstoffsäure 565. Natriumgoldchlorid (Goldsalz) 566. Kaliumgoldchlorid 566. Ammongoldchlorid 566.	
Tonerdepräparate. Von Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt	567
A. Bauxit	567
Bauxitanalyse nach den Angaben der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen 567. Colorimetrische Titansäurebestimmung nach A. Weller 569. Bauxitanalyse nach Angaben von P. Kienlen	

	Seite
570. Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure mit Cupferron 571. Bauxitanalyse nach Taurel 572. Trennung größerer Mengen Titansäure von Tonerde nach der Methode von Gooch 573. Betriebskontrolle 573. Rohschmelze 573. Aluminatlauge 573. Filterpresse-Kuchen 574.	
B. Kryolith	574
1. Silicium- und Eisenbestimmung nach Fresenius und Hintz 574. Bestimmung der Kieselsäure nach der Methode des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig 575. 2. Eisenbestimmung 576. 3. Fluorbestimmung 576. a) Maßanalytische Bestimmungsmethoden 576. b) Gasvolumetrische Bestimmung nach Öttel 578. Gleichzeitige Bestimmung von Fluor und Kohlendioxyd 579.	
Tonerdepräparate	579
I. Schwefelsaure Tonerde 579. Qualitative Untersuchung 579. Quantitative Analyse 582. 1. Bestimmung der Tonerde: a) gewichtsanalytisch 582; b) maßanalytisch 583; α) nach Kretzschmar 583; β) nach Stock 586; γ) nach Gyzander 586; δ) Jodometrische Methoden 587. Handelssorten 587. 2. Bestimmung des Eisens 587. 3. Bestimmung der freien Säure 588. 4. Anderweitige Bestandteile 590.	
II. Kali-, Natron- und Ammoniak-Alaun 591.	
III. Natriumaluminat 591.	
IV. Tonerde 592.	
V. Aluminiumsalze für Färberei usw. (Acetat, Rhodanür usw.) 595.	
Die Untersuchung der Tone. Von Ingenieur-Keramiker H. Ludwig in Friedrichsfeld i. B.	596
Allgemeines 596. Tonsubstanz, Trockenschwindung, Brennschwindung, „fetter Ton“ 596. Magerungsmittel, Flußmittel 597.	
A. Mechanische Untersuchung	597
I. Vorprobe 598.	
II. Schlämmanalyse 599. Schlämffractionen, Korngröße und zugehörige Stromgeschwindigkeit im Schlämraum 599. Schönescher Schlämmapparat 599. Schulzescher Schlämkelch 599. Apparat von Bollenbach 599. Eichung von Schlämmapparaten 599. Schlämmlung durch Siebe 601. Schädliche Verunreinigungen der Tone 602.	
III. Magnetanalyse 602.	
IV. Prüfung des Verhaltens beim Formen und Trocknen 603	603
a) Bestimmung des Anmachewassers 603.	
b) Plastizität und Bindevormögen 604. Methode von Kreiling 604.	
c) Prüfung auf Verformbarkeit 606. Ermittlung der für ein rationelles Gießverfahren nötigen Sodamenge nach Simonis 606. Böttchers viskosimetrische Methode 607. Modifikation von Bollenbach 607. Eine andere, der Praxis angepaßte Arbeitsweise von Bollenbach 608. Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz in Gießschlicker nach dem Eindampfverfahren und der Pyknometermethode 608. Glasurprüfer von Herzog 609.	
d) Trockenschwindung 609.	
e) Sonstige Beobachtungen während des Trocknens 610. Atmometer 610.	

	Seite
V. Prüfung des Verhaltens beim Brennen 611.	
a) Aussehen der Oberfläche und des Bruchs, sowie Härte des Scherbens 612. b) Brenn- und Gesamtschwindung 612. c) Porosität, Erweichungs- und Sinterungspunkt 613. d) Feuerfestigkeit 613. Bishofs indirekte oder Tonerde-Kieselsäure-Titriermethode 614.	
B. Chemische Untersuchungsmethoden	614
I. Chemische Analyse 614. Probenahme 614. Feuchtigkeitsgehalt 615. Fällung von Tonerde und Eisen 615. Modifikation der Flußsäuremethode für Alkalibestimmung 615. Bestimmung von Schwefelsäure, löslichen Sulfaten und Sulfidschwefel 616. Kohlendioxydbestimmung 616. Umrechnung der Analyse des ungebrannten Tones in die des gebrannten 616.	
II. Rationelle Analyse 617.	
Krazes Modifikation der Sabeckschen Methode 617. Segers Arbeitsweise, vervollkommenet von Berdel 618. Verfahren von Kreiling 619; nach Burian und Juranek 620. Analysengang nach Körner 620. Von Bollenbach ausgearbeitete Vorschrift 621. Ausführungsform nach Greiner 622. Vorschlag von Kallauner und Matěja 623. Arbeitsmodus nach Zschokke 624. Verfahren nach Vogt 625. Bollenbachs „Keramische Rechentafeln“ 625. Zusammenstellung der Methoden zur rationellen Analyse 626.	
III. Lösliche Salze 628.	
a) Methoden ohne Basenbestimmung 629. Bestimmung der löslichen Sulfate nach den Angaben des Tonindustrialaboratoriums Berlin 629. Technische Methode des genannten Laboratoriums 629. Nach Kreiling 630.	
b) Methoden mit Basenbestimmung 631. Bestimmung von Kalk, Magnesia, Kali und Natron 631. Isolierung der löslichen Salzkristalloide mit Hilfe eines Pukallschen Ballonfilters nach Bollenbach 631. Arbeitsweise bei Gegenwart von Carbonaten 632. Faktoren zur Berechnung der Zusätze von Bariumchlorid und Calciumcarbonat 632.	
Die Untersuchung von Tonwaren und Porzellan. Von Ing.-Keramiker Herbert Ludwig in Friedrichsfeld i. B.	634
A. Physikalische Untersuchungsmethoden	634
I. Aussehen von Scherben und Glasur und Härte derselben 634.	
a) Aussehen des Scherbens 634. b) Aussehen der Glasur 636. c) Härte 637. Mohssche Härteskala 637.	
II. Dichte 638.	
a) Volumengewicht oder spezifisches Gewicht und Raumbgewicht 638. Spezifisches Volumen 639. Volumometer von Seger, Schumann, Ludwig und Michaelis 639. Volumenmessung mit dem Luftvolumenometer 640. Volumenbestimmung mit dem Pyknometer 642. Arbeitsweise bei Anwesenheit größerer Mengen wasserlöslicher Salze 643. Bestimmung des spez. Gewichtes mit Hilfe der hydrostatischen Wage 643; mit der Nicholsonischen Wage 644. Spezifisches scheinbares Volumen (= spezifischer Raum) 645. Bestimmung des scheinbaren Volumens 645. Tetmajersche Paraffinüberzugsmethode 646.	
b) Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit 648. Volumenporosität und Gewichtsporosität 648. Arbeitsweise der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie zu Friedrichsfeld i. B. für die Bestimmung	

- der Wasseraufnahmefähigkeit 649. Tafel zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Ludwig 651. Scheinbare und wahre Porosität 652. Absolute Porosität 653. Größe der Poren 654.
- c) Volumen- und Raumbeständigkeit bzw. -veränderung 654.
 - d) Wasseraufsaugvermögen, Wasserdurchlässigkeit und Wassersteigfähigkeit 659. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit 659. Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit 660. Arbeitsweise des chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin 660. Verfahren von Rudeloff zur Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit unter Druck 661. Wassersteigfähigkeit 661.
 - e) Gasdurchlässigkeit 662. Apparatur nach den Angaben des Laboratoriums der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie Friedrichsfeld i. B. 662. Arbeiten mit einem anderen Gas als Luft 663. Arbeitsweise von Wologdine 664.
 - f) Durchlässigkeit für Katalyse 665.
 - g) Durchlässigkeit für Osmose und Dialyse (Halbdurchlässigkeit) 665.
 - h) Adsorption, Resorption und hygroskopische Eigenschaft 667.
- III. Elastizitätsmodul 667.
- Definition 668. Bestimmung nach dem Biegeverfahren 668. Durch Messung des Neigungswinkels 669. Feststellung der Durchbiegung mittels Mikrometerschraube 670. Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Porzellan und Glasuren 670. Bestimmung durch Schallschwingungen 671.
- IV. Wärme 673.
- a) Ausdehnungskoeffizient 673. „Wahrer linearer Ausdehnungskoeffizient“ 673. „Mittlerer Ausdehnungskoeffizient“ 673. Bestimmung des linearen Ausdehnungskoeffizienten 674. Spiegelpyrometer 675. Apparat von Fueß 676. Apparatur für Messung bei hohen Temperaturen nach Hohlborn, Day und Rieke 676. Optische Messungen 677. Newtonsche Ringe 677. Methode von Fizeau bzw. Benoit 678. Verbesserung von Abbe und Weitervervollkommnung von Pulfrich 679. Abbe - Fizeausches Dilatometer 679. Interferenzapparat nach Pulfrich 691. Methode von Coupeau 692. Berechnung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten auf Grund der chemischen Analyse 692.
 - b) Spezifische Wärme 693. Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme 693. Verfahren von Kopp, vervollkommnet von Wüllner 696. Arbeitsweise bei höheren Temperaturen nach Steger 696. Versuche Winkelmanns, die spezifische Wärme aus der analytischen Zusammensetzung zu berechnen 696.
 - c) Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, Wärmeübergangszahl, Wärmedurchgangszahl und Wärmedurchlässigkeitszahl 696. Definitionen 697. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 698. Werte für Wärmeleitfähigkeit feuerfester Materialien 699. Arbeitsweise von Wologdine und von Goerens 700. Die Heynsehe Versuchsanordnung 700.
 - d) Schmelzpunkt und Feuerfestigkeit 708. Segerkegel 708. Untere Grenze der Feuerfestigkeit 709. Öfen zur Bestimmung des Schmelzpunktes, Segerofen, Heineckeofen, Ofen von Issem, von Dujardin, von Barthel, von der Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M., Devilleofen,

elektrischer Ofen von Ricke und Simonis 710. Elektrischer Kohlengrieß-Widerstandsofen 712. Versuche, den Schmelzpunkt bzw. den Feuerfestigkeitsgrad aus der chemischen Analyse zu berechnen 713. Methode von Bischoff 713. Methode von Ludwig, Ludwigsche Summenformel 714. Simonis Schmelzbarkeitszahlen 715.

e) Erweichungspunkt 715. Bestimmung nach Cramer 715. Verfahren nach Ricke 716. Ermittlung der Erweichungstemperatur von Glasuren 716. Feststellung der Standfestigkeit feuerfester Steine bei der Praxis angepaßter Temperatur und unter Druck nach Endell 716.

f) Sinterungspunkt 717.

g) Temperaturbeständigkeit und thermischer Widerstandskoeffizient 717. Berechnung des thermischen Widerstandes nach Winkelmann und Schott 717. Prüfung von „temperaturbeständigem“ Kochgeschirr und Isolationsporzellan 718. Prüfung von Steinzeuggefäßen 718.

h) Widerstand gegen pyrochemische Einflüsse 719.

V. Elektrizität 720.

a) Diaphragmen-Prüfung (Widerstand gegen Stromdurchgang) 720. Im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgearbeitete Prüfungsweise 721. Apparatur zur mit der Stromdurchlässigkeitsprüfung verbundenen Feststellung der Wasserdurchlässigkeit 724.

b) Oberflächenwiderstand 725.

c) Durchgangswiderstand 727.

d) Durchschlagsfestigkeit 728.

e) Erwärmung bei Stromdauerbelastung 731.

f) Dielektrizitätskonstante 731. Ausführungsformen der Kondensatormeßmethode 731.

VI. Optische Untersuchungsmethoden 733.

a) Mikroskopische Untersuchungen 733

b) Farbe 733.

c) Transparenz 734.

B. Chemische Untersuchungsmethoden 734

I. Chemische Analyse 734.

Probenahme 734. Qualitative Untersuchung 735. Quantitative Analyse 736. Bestimmung der Kieselsäure 735; des Aluminiums und Eisens 737; des Calciums 739; des Magnesiums 739. Bestimmung der Alkalien nach der Flußsäuremethode von Berzelius 740. Alkalibestimmung nach Lawrence Smith 741. Indirekte Bestimmung der Alkalien 742. Trennung von Kalium und Natrium 743. Alkalienbestimmung nach Aufschluß von Jannasch 744. Glühverlust 745. Bestimmung des Ferroeisens 745. Cookesche Arbeitsweise 745. Bestimmung von Titan 746. Methode von Rossi 746. Von Neumann und Murphy ausgearbeitete Methode mit Methylenblau 747. Colorimetrische Methode nach Weller 747. Bestimmung der Schwefelsäure 748. Manganbestimmung 749. Bestimmung von Barium 749. Berechnung des Molekular- oder Äquivalentverhältnisses 749. Tscherschnersche Molekularformel, Ludwigs Summenformel und Segerformel 749. Säurestufe 749. Keramische Rechentafeln 750.

II. Prüfung auf lösliche Salze 751.

Die vom Laboratorium für Tonindustrie (Seger und Cramer) Berlin empfohlene Methode 751. Nach den Beschlüssen der Konferenzen zu München, Dresden usw. über einheitliche Untersuchungsmethoden bei der Prüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien 751.

III. Säurelöslichkeit und chemische Resistenz des Scherbens 752.	
Verfahren des Laboratoriums der Deutschen Töpfer- und Zieglerzeitung 752. Arbeitsweise von Kämmerer 753. Des chemischen Laboratoriums für Tonindustrie (Seger und Cramer) Berlin 753. Im Laboratorium der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld i. B. übliche Modifikation letzterer Methode 753. Bestimmung nach einer südamerikanischen Norm für Kanalisationsrohre 754.	
IV. Chemische Resistenz der Glasur 754.	
a) Prüfung auf Verwitterbarkeit 754. Webers Verfahren zur Prüfung der Gläser 754.	
b) Resistenz der Glasur gegen Säuren, Laugen und Salze 755.	
c) Prüfung nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.	
C. Technische Untersuchungsmethoden	756
I. Statische und dynamische Festigkeitsprüfungen 756.	
a) Zugfestigkeit 756. Definition 756. Prüfung mittels des Zerreißapparates von Frühling-Michaelis 756.	
b) Druckfestigkeit 758. Definition 758. Druckprüfung von Ziegeln 758. Prüfung von Deckensteinen 758. Prüfung ganzer Deckenkonstruktionen nach dem Verfahren des Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde 759. Mindestdruckfestigkeit der Ziegelfabrikate nach den Beschlüssen des Vereins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie 759.	
c) Prüfung von Röhren auf äußeren Druck (Scheitelbelastung) 759.	
d) Prüfung von Röhren und chemischen Apparaten auf inneren Druck 760.	
e) Biegefestigkeit 760. Definition 760. Apparatur zur Ausführung der Prüfung 761.	
f) Schlagdruckfestigkeit 762.	
g) Schlagbiegefestigkeit 762.	
h) Statische Festigkeit zwischen Scherben und Mörtel 763.	
a) Haftfestigkeit 763. β) Scherfestigkeit 763.	
II. Abnutzungsbeständigkeit (Verschleißfestigkeit) 763.	
a) Widerstand gegen Abschleifen 764. b) Zähigkeit 764.	
c) Widerstand gegen Sandstrahl 764.	
III. Wetterbeständigkeit 765.	
a) Prüfung auf verwitternde und auswitternde Einlagerungen 765. b) Prüfung auf Frostbeständigkeit 766.	
IV. Feuerbeständigkeit 767.	
V. Praktische Prüfungsmethoden auf Dichte 768.	
a) Praktische Wasseraufnahmefähigkeit von Dachdeckungsmaterialien 768. b) Praktische Flüssigkeitsdichte von Steinzeugröhren (Fuchsinprobe) 768. c) Praktische Flüssigkeitsdichte von Röhren, Einmachtopfen und chemischen Gefäßen (Kochsalzprobe) 768.	
d) Anderweitige Methoden zur Prüfung auf Flüssigkeitsdichte 768.	
e) Sickerfähigkeit 768. f) Dichte gegen Druckwasser 769.	
g) Dichte gegen Druckluft bzw. -gas 769.	
VI. Prüfung von Steinzeugmaschinen 769.	
D. Anhang: Prüfung der Dachschiefer	770
Die Mörtelindustrie. Von Geh. Regierungsrat Prof. Dr. ing. e. h. Max Gary, Berlin-Dahlem	772
Probenahme	772
A. Kalk	774
I. Kalkstein 774.	
a) Vorprüfungen 774. Bestimmung des kohlen-sauren Kalks 775. Tabelle für die Gewichte der zu untersuchenden Kalk-	

	Seite
steinmenge, wenn 1 ccm Kohlendioxyd 1% Calciumcarbonat anzeigen soll 776. Calcimeter nach Scheibler - Dietrich 778. Calcimeter von Baur - Cramer 779. Titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure 780. Titrimetrische Kalk- und Magnesiabestimmung nebeneinander nach Newberry 780; nach Balthasar 782. Verfahren von Hendrick zur Ermittlung des Ätzkalkes neben kohlensaurem Kalk und Magnesia 783.	
b) Aufschluß 784.	
c) Vollständige Analyse 785. Grubenfeuchtigkeit 785. Gesamtglühverlust 786.	
1. Unaufgeschlossenes (Ton und Sand), Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd 786. Reaktion auf Tonerde von Rathgen 787. 2. Kalk 787. 3. Magnesia 788. Schnellanalyse nach Killig 789. 4. Schwefelsäure 790. Rasche Sulfatbestimmung nach Jackson 790. 5. Sulfide 792. 6. Eisen 792.	
II. Ätzkalk	793
1. Luftkalke 793.	
Technische Prüfungen des Kalks für Bauzwecke 793.	
a) Stehvermögen 793. b) Löschfähigkeit 793. Stiepels Kalkcalorimeter 794. Über die Formen des gelöschten Kalkes 796.	
c) Ausgiebigkeit 797. Vom Verein der Kalkinteressenten vereinbartes Löschverfahren 797. Apparat zur Bestimmung der Ausgiebigkeit des Kalkes nach Michaelis 798. Steifigkeitsmesser nach Tetmajer 798. Normenkalk 799. Pulverförmiges Kalkhydrat (Sackkalk) 800. d) Sprengkörner im Kalk 800. Apparate zur Probenahme von Kalkbrei und flüssigem Kalk 801.	
2. Hydraulische (Wasser-)Kalke 802.	
Schwach hydraulische Kalke 802. Stark hydraulische Kalke oder Wasserkalke 802. a) Abbindeverhältnisse 802. Abbindeprüfer nach Ritter 802. b) Raumbeständigkeit 803.	
B. Sand	804
Analyse von Quarzsand nach Pufahl 805. Untersuchung durch Schwebeanalyse 806.	
C. Kalkmörtel	807
1. Erhärtung 807.	
2. Mörtelfestigkeit 807. Normensand 808. a) Ermittlung des Wasserzusatzes 808. b) Herstellung der Zug-Probekörper 808. Probenentformer nach Hauenschild 809. c) Lagerung der Probekörper 809. d) Prüfung der Probekörper 810. Zugfestigkeitsprüfer nach Frühling - Michaelis 810. e) Mindestfestigkeiten 811.	
3. Prüfung des Kalkgehaltes 812. a) Verfahren von Frühling 812. b) Verfahren von Holmblad 813. Methode von Reiser und F. M. Meyer 814.	
4. Verlängerte Zementmörtel 814.	
D. Kalksandsteine	814
Im Laboratorium für Tonindustrie ausgearbeitete Methode zur Kalkbestimmung in Kalksandsteinen 814. Nachweis von treibendem Kalk im Preßmörtel nach Beil 815. Festigkeitsentwicklung von Kalksandsteinen mit wachsendem Pressedruck, Dampfdruck und Länge der Härtezeit 816. Gefügeprüfung 816.	
E. Hydraulische Zuschläge zum Kalk	817
a) Natürliche Zuschlagstoffe (Puzzolanen) 817. Chemische Zusammensetzung von Traß, Puzzolanerde und Santorinerde 817.	

- Traß 819. Anweisungen von J. J. Pennink für die Untersuchung 819. In Salzsäure Lösliches 819. In Natronlauge lösliche Kieselsäure 819. Bautechnische Prüfung 820. 1. Bestimmung des hygroskopischen Wassers und des Hydratwassers (Glühverlust) 821. a) Vorbereitung der Proben 821. b) Ermittlung des Trockenverlustes 821. c) Ermittlung des Glühverlustes 821. 2. Mahlfeinheit 822. 3. Festigkeitsproben 822. Herstellung der Probenkörper zur Ermittlung der Zug- und Druckfestigkeit 823. a) Mischen des Mörtels 823. b) Formarbeit 823. Prüfung 824. 4. Die Nadelprobe 824. Lochungsfestigkeit 825. Prüfung der Biegefestigkeit 825. Literatur über Traß und Puzzolane 825. Allgemeine Vorschriften der Holländischen Regierung 825. Vorschläge Féréts für die allgemeine Prüfung der Puzzolane 826. 5. Raumbeständigkeit 826. Mörtelergiebigkeit, Putzfähigkeit und Frostbeständigkeit 827. Maßgewicht des Trasses 827. 6. Einfluß des Mischverfahrens auf die Erhärtung von Kalktraßmörteln 828.
- b) Künstliche Zuschlagstoffe (Puzzolanen) 829.
Gesichtspunkte für die Auswahl geeigneter Hochofenschlacken 829. Zusammensetzung gut geeigneter Schlacken 829. Puzzolanzenement und Schlackenzement 830. Si-Stoffe 830. Mörtelfestigkeiten von Schlackenzement-Sand-Mischung 832. Ursachen der Zerstörung der unter Wasser erhärtenden Mörtel 832.
- F. Wassermörtel** 832
- Begriffserklärungen 832. Hydraulischer Löschkalk 832. Extrakalke 833. Dolomitenkalke (Grau- und Schwarzkalke) 833. Hydraulische (Wasser-)Kalke 833. Puzzolanzenement (Schlackenzement) 833. Römischer Zement (Romanzenement) 835. Naturzement 835. Portlandzement 836. Deutsche Normen für Portlandzement 836. Norwegische Normen 836. Erzzement 836. Eisenportlandzement 836. Hochofenzement 837. Anforderungen an Schlacken für Zement 837. Sandzement 837. Andere gemischte Zemente 837.
- a) Der eigentliche hydraulische Kalk 838.
Analyse des hydraulischen Kalkes 838. 1. Kieselsäure + Rest 838. 2. Sesquioxyde (Tonerde und Eisenoxyd) 839. 3. Kalk und Magnesia 840. 4. Trennung von Tonerde und Eisenoxyd 840. 5. Eisenoxydul neben Eisenoxyd 840. 6. Schwefelsäure 841. Untersuchung von Mergeln für hydraulische Zwecke 841. Unterscheidung des hydraulischen Kalkes, Naturzement oder Romanzenement 841. Eigenfestigkeit, Abbindezeit und Raumbeständigkeit des hydraulischen Kalkes 842.
- b) Romanzenement 843.
„Hydraulischer Modul“ 843. Zusammensetzung von Romanzenementen 843. Spezifisches Gewicht, Glühverlust, Abbindezeit, Raumbeständigkeit, Feinheitsgrad, Mindestfestigkeiten 844. Eigenfestigkeit 845.
- c) Dolomit-(Magnesia)zement 845.
Über die Brauchbarkeit dolomitischer Gesteine 845. Spezifisches Gewicht, Bindezeit, Festigkeit 845. Abgekürzte Bestimmung der Magnesia in Magnesiten nach Mayerhofer 845.
- d) Künstliche hydraulische Kalke (Portlandzement usw.) 846.
1. Rohstoffe 846.
Zusammensetzung von Gießerei-Hochofenschlacke, Hochofenzement, Eisenportlandzement und Portlandzement 846. Dreistoffsystem Kalk-Tonerde-Kieselsäure nach Endell 847. Prüfung der Rohstoffe 847. Bestimmung von Kieselsäure 848.

- Aluminium und Eisen 851. Mangan 851. Titansäure 852. Bestimmung von Sulfaten und Sulfiden 854. Schlämmanalyse zur Ermittlung des Sandgehaltes von Tonen 854. Schlämmanalyse nach Schulz und nach Schöne 855. Korngrößen von Sand 856. Bestimmung von Eisen in Schlacken durch Fällung mit Nitrosonaphthol 856. Bestimmung des Sulfidschwefels in Schlacken nach Pattinson - Fresenius 856.
2. Klinker 857.
 Probenahme 857. Teilkreuz für Probenahme 858. Zementanalyse, von Hillebrand ausgearbeitete Normalmethoden für Zementanalysen 859. a) Probeentnahme und Aufbewahrung des Analysenmaterials 859. b) Konzentration der Lösungen und Reagentien 860. c) Vorbereitende Arbeiten für die Analyse 860. d) Die einzelnen Bestimmungen der Analyse 860. 1. Glühverlust 860. 2. Kieselsäure + Unlösliches, Sesquioxide, Kalk und Magnesia 860. 3. Unlöslicher Rückstand, Eisen, Schwefelsäure 862. 4. Sulfidschwefel 863. 5. Alkalien, nach Finkener - Michaelis 864. Bestimmung der Alkalien nach dem Verfahren von J. Lawrence Smith 866. Weitere Verfahren für die Bestimmung von Kali und Natron 867. Abgekürzte Verfahren zur Bestimmung der Magnesia 868.
3. Konstitution des Portland - Zements 869.
 Versuche von Cobb 869. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der reinen ternären Schmelzen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 870. Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution 871. Vorhandensein des sogenannten „freien Kalkes“ 871. Prüfung des Kleingefüges von Portlandzement 872. Versuche Sterns, den Portlandzement im auffallenden Lichte zu prüfen 872. Ätzversuche 874. Folgerung 875.
4. Physikalische und mechanische Prüfungen 875.
 Spezifisches Gewicht 875. a) Raummesser von Schumann 876. Der Apparat nach Erdmenger - Mann 876; verbessert von v. Wrochem 877. Raummesser von F. M. Meyer 878. Apparat von D. D. Jackson 878. Raumgewicht 879.
 Mahlfeinheit 880. Einfluß der Mahlfeinheit auf die Eigenschaften des Portlandzements 881. Flurometer von Goreham 881. Windsichter nach Gary - Lindner 881. Windsichter nach Hauenschild 882.
 Abbindezeit 883. Nadelapparat nach Vicat 884. Verfahren zur richtigen Bemessung des Wasserzusatzes 884. Normalkonsistenz 885. Verschiedene Apparate zur Bestimmung der Abbindezeit 886. Studien über die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten des Zements 886. Stoffe, welche das Abbinden des Zements beeinflussen 886. Wärmeerhöhung 887. Messung der Wärmeerhöhung nach Gary 887. Thermograph nach Gary 888. Umschlagen der Zemente 891. Kugelbildungen im erhärtenden Zement 892.
 Raumbeständigkeit 892. Treiberscheinungen 893. Ursachen des Treibens 893. Freier Kalk als Ursache der Raumbeständigkeit 894. Verfahren zur Bestimmung der Raumbeständigkeit nach den preußischen Normen 894. Kochprobe nach Michaelis 895. Verfahren von Maclay (Dampfdarre) 895. Heintzelsche Kugelglühprobe 896. Preßkuchenprobe von Prüssing 896. Hochdampfdruckproben von Erdmenger 896. Beschluß des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 897. Englische Darrprobe 898. Devalsche Heißbadprobe 899. Apparat von Le Chatelier zur Erkennung

von „freiem Kalk“ 899. Bauschinger Tastapparat zur Ermittlung der Dehnungen von Zementen und ihrer Mörtel 899. Meßkeil nach Klebe 901. Meßapparat nach Martens 903. Komparator von Guttman 903.

Festigkeit 904. Normen für die Festigkeitsprüfung 905. Proben zur Ermittlung der Festigkeit 906. Mörtelmischer nach Steinbrück - Schmelzer 907. Bestimmung des Wasserzusatzes 908. Herstellung der Probekörper 908. Hammerapparat nach Boehme 909. Fallramme nach Tetmajer 910. Normensand 913. Zugfestigkeit 914. Zugfestigkeitsapparat nach Frühling - Michaelis 915. Zugprüfer nach Martens 917. Methode von Johnson 917. Festigkeitszunahme im Laufe der Zeit 918. Beobachtungen Aikens über die Beziehung zwischen Festigkeit und chemischer Zusammensetzung der Zemente 918. Druckfestigkeit 918. Die Amsler-Pressen mit hydraulischem Druck 918. Vorrichtung Grüblers zur Prüfung der Druckfestigkeit an Hohlzylindern 922. Verhältnis von Zug- zu Druckfestigkeit 922. Das österreichische Prüfungsverfahren für Portlandzemente 923. Österreichischer Normensand 923. Vergleich der Wirkung des österreichischen mit der des deutschen Prüfungsverfahrens 924. Haftfestigkeit, Scherfestigkeit 925. Biegefestigkeit 925. Apparat nach Michaelis 926. Apparat nach Féret 926. Stoßfestigkeit 927. Zerschmetterungsfestigkeit 927. Schlagbiegeprobe 928. „Spez. Schlagarbeit“ 929. Pendelschlagwerk von L. Schopper 929. Biegefestigkeits-Prüfungsapparat von Amsler - Laffon und Sohn für Beton 930. Lochungsfestigkeit 931. Apparat von Michaelis 931. Abnutzbarkeit 932. Schleifmaschine von Bauschinger 932. Sandstrahlgebläse als Abnutzungsapparat 932. Sandstrahlgebläse nach Gary 933. Abhängigkeit der Abnutzbarkeit vom Sandgehalt des Mörtels 935. Sandfestigkeit der Zemente 936. Mörtelausgiebigkeit 936. Wasserdurchlässigkeit 937. Apparat von Tetmajer 937. Apparat von Gary 938. Der Amsler - Laffonsche Apparat 938. Einfluß von vorhandenem Porendruck auf die Zugfestigkeit von Zement- und Traßmörtel 939. Bedingungen, welche die Durchlässigkeit des Mörtels beeinflussen 940. Frostbeständigkeit 940. Mischungsverhältnis 940. Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit 942. Nachträgliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses von abgebundenem oder erhärtetem Mörtel oder Beton 942. Mikroskopische Untersuchung 944. Mikroskopische Prüfung des Kleingefüges von Zement 945.

- e) Zusätze zum Portlandzement 946.
 - Verfahren des Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem zum Nachweis von Verfälschungen von Portlandzement mit Hochofenschlacke 946. Verfahren von Berkhoff zur Ermittlung, ob eine Schlacke viel oder wenig Sulfidschwefel enthält 947.
- f) Ablagerung von Zementen 948.
- g) Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser 948.
 - Titrimetrische Bestimmung 948. Marmorlösungsversuch nach Heyer 949.
- h) Angriff schädlicher Lösungen 949.

G. Beton 950

Druckprobe 950. Vorschriften des preußischen Ministeriums für öffentliche Arbeiten für die Prüfung von Beton bei der Ausführung von Bauwerken aus Eisenbeton und Stampfbeton 950. Mischungsverhältnis 954.

	Seite
H. Gips	955
Stuckgips und Estrichgips, spez. Gewichte 955. Prüfungsverfahren und Unterscheidungsmerkmale 956. Farbe, Hydratwasser, Hydrate und Anhydrite 956. Spezifisches Gewicht und Literaturgewicht 856. Mahlung, Vorschriften des Deutschen Gipsvereins 957. Einstreuung, Wasserbedarf und Anmachen 957. Gießzeit und Streichzeit 957. Abbinden 957. Härteprüfung 959. Festigkeit 959. Porosität und Raumgewicht 960. Ermittlung von Ätzkalk, kohlen-saurem Kalk und Schwefelcalcium 960.	
J. Anhydrit als Mörtelbildner	961
Leukolith 961.	
Literatur über Mörtelindustrie 962.	
Glas. Von Dr. Ing. L. Springer, Glashüttenchemiker in Zwiesel (Bayern)	964
A. Die Rohmaterialien und ihre Prüfung	964
1. Die Kieselsäure 964.	
Zulässiger Eisengehalt des Sandes für verschiedene Glassorten 964. Vorprüfung des Sandes 965. Korngröße 965. Vollständige Untersuchung eines Sandes 965. Genaue Bestimmung des Eisen-oxidgehaltes 966. Springers Verfahren zur colorimetrischen Eisenbestimmung 966.	
Quarz und Feuerstein 967.	
Natürliche Silicate 967.	
Künstliche Silicate 967.	
2. Borsäure und Borate 967.	
Raffinierte und Roh-Borsäure 968. Maßanalytische Bestimmung der Borsäure 968. Verunreinigungen der Rohborsäure 968. Borax 969. Wassergehalt 969. Bestimmung der Borsäure in Boraten nach Rosenblatt-Gooch 969. Alkalimetrische Titration von Borax 970.	
Natürliche Borate 970.	
Bor-Ersatz 970.	
3. Alkalische Flußmittel 970.	
Pottasche 971. Untersuchung 971. Ersatz für Pottasche 972. Soda 972. Untersuchung 972. Soda-Ersatzstoffe 972. Sulfat 973. Bewertung für die Glasindustrie 973.	
4. Erdalkalien und Metalloxyde 974.	
Kalk 974. Baryt 975. Bleioxyd 975. Mennige 975. Zink-oxyd 977.	
5. Trübungsmittel 977.	
Zinnoxid (Zinnasche) 977. Arsenik 977. Flußspat 978. Bestimmung der Kieselsäure in Flußspat 979. Kieselfluornatrium 979. Kryolith 979. Chiolith 979. Kryolithersatzstoffe 979. Phosphathaltige Trübungsmittel (Knochenasche und Guano) 980. Federweiß (Talk) 980.	
6. Färbungs- und Entfärbungsstoffe 980.	
Eisenverbindungen 981. Manganverbindungen 981. Kupferverbindungen 981. Kobaltverbindungen 981. Nickelverbindungen 982. Chromverbindungen 982. Uranverbindungen 982. Silberverbindungen 982. Goldverbindungen 982. Selenverbindungen 982. Schwefel und Schwefelverbindungen 983. Organische Stoffe 983. Antimonverbindungen 983. Arsenverbindungen 983. Salpeter und Salpeterersatzstoffe 984.	
B. Zusammensetzung, Widerstandsfähigkeit und Prüfung des Glases .	984
I. Zusammensetzung des Glases 984.	
Normalformel für gewöhnliches Glas 985. Tscheuschnersche Glasformel 985. Modifikation von Keppeler für Kalikalkgläser 985. Formel von Körner 985.	

1. Alkalikalkgläser 985.
 2. Tonerdereiche Kalkgläser 986.
 3. Bleigläser 986. Echter Bleikrystall und Halb- oder Spezialkrystall 986.
 4. Spezialgläser 986.
- II. Chemische Widerstandsfähigkeit des Glases 987.
- Verwitterung und Quellung 987. Löslichkeit von Kalikalk- und Natronkalkgläsern in siedendem Wasser 988. Löslichkeit technischer Gläser verschiedener Firmen 988. Die Wirkung der Säuren, Alkalien und anderer chemischer Agentien auf Glas 989. Untersuchungen verschiedener Glassorten von Kohlrausch nach der Leitfähigkeitsmethode 990. Jenæer Gerätéglass 991. Glas nach Stas 991. Prüfung von Gläsern nach Förster und Mylius mit Jodeosin 992. „Natürliche Alkalinität des Glases“ 992. „Verwitterungsalkalinität“ 992. „Lösungsalkalinität“ 992. Hydrolytische Klassifikation der Gläser 992. Prüfung von Gläsern für medizinische und pharmazeutische Zwecke 992. Quellung des Glases 992.
- III. Prüfung des Glases 993
1. Qualitative Methoden 993. a) Die Salzsäureprobe von R. Weber 993. b) Die Eosinprobe von Mylius 993. c) Die Narcotinhydrochloridprobe von Anneler 994. d) Qualitätsprüfung durch Photographieren 994.
 2. Quantitative Methoden 994. a) Gewichtsanalytische Prüfung von Glaspulver oder Glasstückchen 994. b) Gewichtsanalytische Prüfung von Glashohlgefäßen nach R. Weber und E. Sauer 995. c) Die titrimetrische Prüfung der Lösungsprodukte nach Mylius und Förster 995. d) Das colorimetrische Verfahren von Förster und Mylius 996. e) Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit 997.
- Physikalische Untersuchung des Glases 997.
- IV. Analyse des Glases 997
1. Einfache Vorproben 998.
 - a) Auf trockenem Wege mittels des Lötrohres oder Gebläses 998. Unterschied zwischen bleifreiem und bleihaltigem Glas 998. Unterschied zwischen Gold- und Kupfer Rubin 998. Grünfärbung durch Kupfer oder Chrom unterscheiden 998.
 - b) Einfacher, kurzer Untersuchungsgang (mikrochemische Analyse) zur Feststellung der Hauptbestandteile bzw. Glasorte 998.
 2. Qualitative Glasuntersuchung 999.
 - a) Ermittlung sämtlicher Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure, Borsäure und des Fluors 999. Nachweis von Selen 1000. Aufschluß des Glases mit Flußsäure und Salpetersäure 1000. Erkennung von Uran und Zirkon 1000.
 - b) Prüfung auf Kieselsäure, Borsäure und Fluor 1001. Sulfide, Sulfate, Chloride 1002.
 3. Quantitative Glasanalyse 1002.

Vorbereitung der Substanz 1002. Aufschließung 1003.

 - a) Analyse blei- und barytfreier Gläser: α) Bestimmung der Kieselsäure 1004. β) Bestimmung der wichtigsten Metalloxyde und Erdalkalien 1006. γ) Bestimmung der Alkalien 1007. Abscheidung der Magnesia 1009.
 - b) Analyse der Blei- und Barytgläser 1009. Untersuchung von kalk- und barytfreiem Bleiglas 1011. Schnellmethode für die chemische Untersuchung von Gläsern nach Sullivan und Taylor 1012.

- c) Analyse borsäurehaltiger Gläser 1013. Maßanalytische Bestimmung der Borsäure nach Hönig und Spitz 1013. Gewichtsanalytisch nach Rosenblatt-Gooch 1014. Schnellmethode nach Wherry 1014.
- d) Analyse fluorhaltiger Gläser 1015. Fluorbestimmung 1015. Bestimmung der Kieselsäure 1016. Untersuchung von bor- und fluorhaltigen Gläsern 1016.
- e) Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser 1016. Bestimmung der Phosphorsäure 1016. Bestimmung der Alkalien, Kieselsäure, Metalloxyden und Erdalkalien 1017. Untersuchung von Phosphorsäure, Bor und Fluor enthaltenden Gläsern 1017.
- f) Analyse von Farbgläsern 1018. Bestimmung von Zinn, Antimon und Arsen 1018. Bestimmung der Kieselsäure in antimonhaltigen Gläsern 1019. Analyse von Zinnoxid enthaltenden Gläsern, Glasuren und Emails 1019. Untersuchung von Selengläsern 1020. Jodometrische Selenbestimmung nach Mayer und Garn 1020. Selenbestimmung durch Abscheidung mit Hydrazin 1020. Colorimetrische Methode zur Bestimmung der Menge des färbenden Selens 1021. Sulfide, Sulfate und Chloride 1021. Löslichkeit von Natriumsulfat und Natriumchlorid in Glas 1021.
- g) Analyse von Glasemails und Schmelzfarbe 1022. Quantitative Analyse von farblosem Fluß (Opakemail, Krystall-email) 1022. Glasmalerfarben 1022.

Methoden der quantitativen Analyse des Emails und der Emailrohmaterialien. Nach R. D. Landrums „Methods of Analysis for Enamel and Enamel raw Materials“, deutsch bearbeitet und ergänzt

von Dr. J. Grünwald, Wien	1024
Methode von de Luyeres zur Probenahme von Email von Geschirren 1025.	
A. Analyse von fluorhaltigen Emails	1025
1. Fluorbestimmung in Email 1025. 2. Kieselsäurebestimmung 1027. 3. Eisen-, Tonerde- und Manganbestimmung 1027. 4. Calciumoxyd 1028. 5. Magnesiumoxyd 1028.	
B. Alkalienbestimmung im Email	1028
C. Trennung und Bestimmung von Antimon, Zinn, Mangan und Kobalt im Email	1028
1. Antimon 1029. 2. Zinn 1030. 3. Eisen und Aluminium 1030. 4. Mangan und Kobalt 1030.	
D. Die Bestimmung von Borsäureanhydrid in Email	1031
E. Bleibestimmung	1032
Nachweis geringer Mengen 1032.	
F. Bestimmung der Phosphorsäure in Email	1033

Calciumcarbid und Acetylen. Von Prof. Ing. Dr. Berl, Darmstadt. . . 1034

A. Ausgangsmaterialien für die Fabrikation des Carbids	1034
1. Kohle 1034. 2. Kalkstein 1034.	
B. Calciumcarbid als Handelsprodukt	1035
Bestandteile des technischen Produktes 1035.	
I. Probenahme 1036.	
Normen für die Probenahme nach den Beschlüssen des Deutschen Acetylenvereins 1037. Vorschriften des Österreichischen Acetylenvereins 1038.	

	Seite
II. Bestimmung der Gasausbeute 1038. Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins 1038. Acetylenmenge aus 1 kg chemisch reinem Calciumcarbid 1039. Tabelle von Hamerschmidt zur Reduktion eines Acetylenvolumens auf 15° und 760 mm 1040. Umrechnungsformel von Hamerschmidt 1040. a) Totalvergasung 1040. Anforderungen an die zu verwendenden Apparate 1040. Apparat von Caro 1042. b) Teilvergasung 1043. 1. Bestimmung auf volumetrischem Wege 1043. Methode von Enoch 1043. Apparat von v. Drathen 1044. 2. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege 1044.	
III. Gesamtanalyse	1045
Gehalt an Reincarbid 1045. Bestimmung von Schwefel, Kohlenstoff (nicht Carbid-), Silicium, Phosphor 1045; Kalk, Tonerde, Eisenoxyd und Magnesia 1046. Bestimmung der Carbonate 1046.	
C. Acetylen	1046
Maßanalytische Bestimmung des Acetylens durch Titration des abgeschiedenen Acetylenkupfers nach Willstätter und Maschmann 1046. Zulässiger Gehalt an Phosphorwasserstoff nach den Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins 1047. Wasserstoff im Rohacetylen 1048. Reagenz von Keppeler auf schädliche Verunreinigungen 1048. Bestimmung fremder Gase im Acetylen nach Rossel und Landriset 1048. Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs nach Lunge und Cedercreutz 1048. Kaliumchlorat und Kupferchlorid als Oxydationsmittel für Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff 1050. Verbrennungsmethode nach Eitner und Keppeler 1050. Bestimmung der Siliciumverbindungen nach der Verbrennungsmethode 1051. Volumetrische Methode zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs im Rohacetylen nach Mauricheau 1052. Verfahren nach Hempel und Kahl 1052. Ammoniak in Acetylen 1053.	
Cyanverbindungen. Von Dr. W. Bertelsmann, Chemiker der Berliner Gaswerke	1054
A. Nachweis	1054
Nachweis als Berlinerblau nach Berl und Delpy 1054. Nachweis bei stark gefärbten Lösungen nach Lockemann 1054. Nachweis als Rhodaneisen 1055. Wortmannsche Nitroprussidreaktion 1055. Jaffésche Reaktion mit Pikrinsäure 1056. Reaktion von Pertusi und Gastaldi mit Kupferacetat und Benzidin 1056. Probe von Moir 1056. Reaktion von Schönbeinpagenstecher 1056. Versuche von Anderson und Kolthoff über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der verschiedenen Cyanreaktionen 1057.	
B. Einfache Cyanide	1057
I. Gewichtsanalytische Bestimmung 1057. Fällung als Cyansilber 1057. Trennung des Cyansilbers von Chlor-, Brom- oder Jodsilber 1057.	
II. Maßanalytische Bestimmungsmethoden 1058. a) nach Liebig 1058; b) nach Fordos und Gélis 1058. Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 1059. Titration nach Rose-Finkener 1059. Bestimmung von Cyan und Cyanwasserstoff nebeneinander 1059. Cyanwasserstoff neben Chloridion 1060. Cyanwasserstoff neben Halogenwasserstoff und Rhodanwasserstoff 1060. Bestimmung von Cyanwasserstoff, Cyansäure und Bromwasserstoff nebeneinander 1060.	

Kirschchlorbeer- und Bittermandelwasser 1060. Gesamtcyan 1060. Bestimmung des freien Cyanwasserstoffs neben Benzaldehydcyanhydrin 1061.

Cyankalium 1061. Analyse 1062. Probenahme: 1. Bestimmung des Cyanwasserstoffs nach Liebig 1062; 2. nach Fordos und Gélis 1063; 3. nach Mc Dowall 1063. 4. Bestimmung der Verunreinigungen 1063. Feuchtigkeit, Kali, Natron, Carbonat, freies Ätzalkali 1064. Cyanat, Chlorid 1065. Ferrocyan, Cyanamid, Schwefel 1066. Bestimmung von freiem Cyanid in galvanischen Lösungen 1067.

Cyannatrium 1067. Cyanidbriketts 1067.

Cyanammonium 1068.

Cyanide der Erdalkalien 1068.

Cyanquecksilber 1068.

Unlösliche Cyanmetalle 1068.

C. Komplexe Cyanide 1069

I. Ferrocyanalkalium, gelbes Blutlaugensalz 1069.

a) Untersuchung der Gasreinigungsmassen 1069. Wasserbestimmung 1069. Blaubestimmung: a) nach Knublauch 1070; b) nach Nauß 1071. c) Methode von Moldenhauer und Leybold 1072. d) Verfahren von Drehschmidt 1072. Verfahren von Feld zur Analyse der Gasmasse 1073. Ausführungsweise nach Witzeck 1073. Verfahren der Chemischen Fabrik Residua zur Analyse des nach dem Bueb-Verfahren erhaltenen Cyanschlammes 1074. Bestimmung des Ferrocycans im Gaswasser 1075. Analyse von Ferrocyanalkaliumcalcium 1075.

b) Handelsprodukte 1076. a) Ferrocyanalkalium 1076. Bestimmung des Ferrocycangehaltes nach de Haen, modifiziert von Bollenbach 1076. Jodometrische Titration nach Rupp und Schiedt 1076. Verunreinigungen im Ferrocyanalkalium 1076. Bestimmung des Carbonylferrocycans in Ferrocyanalkalilösungen 1077. b) Ferricyanalkalium, rotes Blutlaugensalz 1077. Bestimmung von Ferro- und Ferricyan nebeneinander 1078. Einfache Cyanverbindungen in Ferricyanlösung 1078. c) Ferrocyanatrium 1078. Analyse unlöslicher Ferrocyanide 1079. Analyse von Ferrocyankupfer 1079. Untersuchung von Berlinerblau 1079.

II. Andere komplexe Cyanide 1079.

D. Rhodanverbindungen 1080

Rhodanammonium 1080. Rohmaterialien, Rhodanbestimmung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 1080. Fällung als Kupferrhodanür 1080. Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Chloridion 1081. Schwefelwasserstoff neben Rhodan 1082. Trennung von Rhodan-, Cyan- und Chlorion 1082. Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Cyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure 1082. Bestimmung des Ammoniak in Rhodanammonium 1082. Rhodankalium 1082.

E. Cyanamidverbindungen 1083

Calciumcyanamid (Kalkstickstoff, Stickstoffkalk) 1083. Bestimmung von Calciumcarbid 1083. Bestimmung des Cyanamids 1083. Bestimmung des Dicyandiamids 1084. Bestimmung von Cyanamid, Dicyanamid und Harnstoff nach Caro und Schück 1085. Bestimmung von Cyaniden in Kalkstickstoff 1085.

	Seite
Boden. Von Prof. Dr. E. Haselhoff, Vorsteher der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Harleshausen (Cassel)	1086
Mineral- und Moorböden 1086. Fragen, welche bei der Boden- untersuchung vorzugsweise beachtet werden müssen 1087.	
A. Mineralboden	1088
I. Probenahme 1088.	
Angaben, welche bei der Probenahme gesammelt werden sollen 1089.	
II. Mechanische Untersuchung 1089.	
Untersuchungsverfahren nach J. Kühn 1089. Einteilung der Bodenkörner 1090. Zerlegung der Feinerde durch Schlämmen 1091. Apparate für Schlämmanalyse 1091. Kühnscher Schlämm- zylinder 1091. Verfahren von Arntz für die Tonbestimmung im Boden 1092.	
III. Physikalische Untersuchung 1093.	
a) Bestimmung der Capillarität oder des Aufsaugungsver- mögens des Bodens 1093. b) Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder Wasserkapazität des Bodens 1094. c) Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen Lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe 1094. Filtriermethode von Pillitz und Zalomanoff 1094. Absorptionskoeffizient 1095. Bestimmung des Absorptionsvermögens nach Knop 1095. Verfahren in Holland 1095. d) Bestimmung der Bodenkolloide 1096. e) Weitere Eigenschaften des Bodens, Benetzungswärme usw. 1096.	
IV. Chemische Untersuchung 1096.	
In England und Nordamerika gebräuchliche Verfahren 1097.	
a) Behandlung des Bodens mit kaltem Wasser 1097. b) Be- handlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser 1098. c) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure 1098. d) Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure 1100. Bestimmung des Kaliums in holländischen Versuchsstationen 1101. Verfahren der österreichischen Versuchsstationen 1101. Phosphorsäurebestimmung 1101; nach den Vereinbarungen der holländischen Versuchsstationen 1101. Vorschrift der öster- reichischen Versuchsstationen 1102. Schnelle Bestimmung der Phosphorsäure nach Märcker 1102. Bestimmung von Kalk und Magnesia 1102. Verfahren der österreichischen Versuchsstationen 1103. Bestimmung der Magnesia 1103. e) Behandlung des Bodens mit konzentrierter Schwefelsäure 1103. f) Behandlung mit Fluß- säure 1103. In England gebräuchliches Verfahren zur Fest- stellung der leichtlöslichen Mengen Phosphorsäure und Kali 1104. Andere Verfahren zur Bestimmung der assimilierbaren Phosphor- säure 1104.	
Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens 1104.	
1. Hygroskopisches Wasser 1104. 2. Chemisch gebundenes Wasser bzw. Glühverlust 1104. 3. Humus 1105. Bestimmung nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchs- stationen 1105. Verbrennung nach Dennstedt 1106. Berech- nung der Humussubstanz aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt 1106. In Amerika gebräuchliches Verfahren zur Bestimmung des Humus 1106. Löslicher Humus 1107. Bestimmung des Humus- stickstoffes 1107. Beschaffenheit der Humussubstanz 1107. Reaktion des Bodens 1107. Bestimmung der Bodensäure in Amerika 1107. 4. Kohlensäure 1108. Feststellung des Verhält- nisses der Carbonate von Kalk und Magnesia nach Laufer und Wahnschaffe 1108. Gasförmige Kohlensäure im Boden 1109. 5. Stickstoff: a) Gesamtstickstoff 1109. b) Ammoniakstickstoff 1109. Bestimmung nach Wolff 1109. c) Salpetersäurerstickstoff	

1110. Nitrat- neben Nitritstickstoff 1110. d) Stickstoff in Form von organischen Verbindungen 1111. 6. Chloride 1111. 7. Schwefel 1111. Berechnung der in pflanzenschädlicher Form vorhandenen Schwefelsäure nach Fleischer 1112. 8. Eisenoxydul 1112. 9. Kupfer und Blei 1113. 10. Zink 1114. 11. Die katalytische Kraft 1114.

B. Moorboden 1114

- I. Probenahme 1114.
 - Von der Moorversuchsstation in Bremen aufgestellte Grundsätze für die Probenahme 1114.
- II. Die Untersuchung des Moorbodens 1115.
 - a) Bestimmung des Volumgewichtes 1116. b) Bestimmung der Trockensubstanz 1116. c) Bestimmung der Mineralstoffe 1116. d) Bestimmung der freien Humussäure 1117. Verfahren von Tacke 1117. Modifikation von Süchting 1117. Bestimmung der Bodenacidität nach Albert 1118.
- III. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens 1118.

Künstliche Düngemittel. Von Prof. Dr. O. Böttcher †. Neubearbeitet von Prof. Dr. Barnstein 1120

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel . 1120

- I. Die Stickstoffbestimmung 1120
 - 1. In salpetersäurefreien Substanzen organischen Ursprungs 1120. Kjeldahl'sche Methode, modifiziert von Wilfahrt-Böttcher 1120.
 - 2. In Düngemitteln, die organischen Stickstoff und Salpeter enthalten 1122.
 - Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Jodlbaur 1122. Das Förstersche Verfahren 1122.
 - 3. Ammoniakstickstoff 1123.
 - 4. Salpeterstickstoff 1124.
 - Verfahren von Raab-Böttcher 1124. Verfahren von Arnd 1124.
- II. Die Bestimmung der Phosphorsäure 1125
 - Wasserlösliche und citratlösliche Phosphorsäure 1126. Auflösung der Düngemittel 1126. Citronensäurelösung 1127. Aufschließen von Thomasmehl 1128. Herstellung der Lösung nach Vorschrift des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchstationen 1129. Lösung der Phosphorsäure nach der Vorschrift von A. Petermann 1129. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Futterkalk nach Vorschrift des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchstationen 1129.
 - A. Die Citratmethode 1130. Reagenzien, Ammonicitratlösung und Magnesiamischung 1130. Ausführung 1130. B. Die von Lorenz'sche Molybdänmethode 1132. Erforderliche Reagenzien 1132. Herstellung der Dünger- und Düngermaterialienlösung 1133. Ausführung 1134. C. Bestimmung der Phosphorsäure nach dem allgemeinen Molybdänverfahren 1136. Vom Verein Deutscher Düngerefabrikanten vorgeschriebenes Verfahren 1136. Erforderliche Lösungen 1136. Auflösung der Substanz 1136. Ausführung 1137. D. Die Eisencitratmethode 1137. Titrimetrische Bestimmung der dreibasischen Phosphorsäure 1138.
- III. Die Bestimmung des Kalis 1139
 - Überchlorsäuremethode 1139. Die von Neubauer abgeänderte Finkenersche Methode und die abgekürzte Methode von Müller 1140.

	Seite
IV. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde	1140
Das vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen für maßgebend erklärte Verfahren von Glaser 1141. Verbesserungen von R. Jones 1141. Gesonderte Bestimmung des Eisenoxyds und der Tonerde nach von Grueber 1142. Verfahren von Hauffe und von Lichtschlag 1142.	
V. Die Bestimmung des Fluors	1143
Verfahren von Offermann-Hauffe 1143. Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen vom Österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig 1145.	
B. Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel	1146
I. Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen 1146.	
II. Bestimmung der Feuchtigkeit 1147.	
III. Untersuchung der Rohphosphate 1147.	
a) Mineralphosphate (Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Osteolithe usw.) 1147. Feuchtigkeit, Phosphorsäure 1147. Kohlensäurebestimmung 1148.	
b) Guanophosphate 1148.	
c) Knochenphosphate (Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk) 1149.	
d) Präzipitierte Phosphate 1149.	
IV. Untersuchung der Superphosphate 1150.	
1. Feuchtigkeit 1150. 2. In Wasser lösliche Phosphorsäure 1150. Verfahren zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach Vorschrift des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen 1151. Methode des Vereins Deutscher Düngemittelfabrikanten 1151. Bestimmung der freien Phosphorsäure 1152.	
V. Untersuchung der Thomasmehle 1152.	
1. Gesamtphosphorsäure 1152. 2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure 1153. 4. Kalk, Methode von Hollemann 1154. 4. Kieselsäure und Sand 1154. 5. Spezifisches Gewicht 1154. 6. Feinmehl 1155. 7. Nachweis von Verfälschungen 1155.	
VI. Peruguano, Chinchaguano 1156.	
a) Rother Peruguano 1156.	
1. Feuchtigkeit 1156. 2. Phosphorsäure 1156. 3. Stickstoff 1156. 4. Kali 1157. 5. Asche 1157. 6. Prüfung auf Reinheit 1157. Bestimmung der Oxalsäure und Harnsäure 1157.	
b) Aufgeschlossener Peruguano 1158.	
VII. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub usw. 1158.	
VIII. Knochenmehle 1158.	
a) Rohes und gedämpftes Knochenmehl 1158.	
1. Feuchtigkeit 1158. 2. Phosphorsäure 1158. 3. Stickstoff 1158. 4. Asche, Glührückstand resp. organische Substanz und Sand 1158. Nachweis von Phosphoriten, Gips und Sägespänen 1159. 5. Haut- und Hornbestandteile 1159. 6. Kohlensäure 1159. 7. Fette 1159. 8. Feinheitsgrad 1160.	
b) Aufgeschlossenes Knochenmehl 1160.	
IX. Superphosphatgips 1160.	
X. Gips 1161.	
XI. Salpeter 1161.	
a) Chilisalpeter 1161.	
Chlorat- und Perchlorat, Nachweis und Bestimmung 1162. Mikrochemischer Nachweis von Perchlorat mit Rubidiumchlorid 1163.	

- b) Kalisalpeter 1164.
- c) Kalksalpeter (Norgesalpeter) 1164.
- XII. Schwefelsaures Ammoniak 1164.
- XIII. Kalkstickstoff 1165.
Bestimmung des Dicyandiamids nach Stutzer und Söll 1165.
- XIV. Kalisalze 1166.
- XV. Düngergemische (Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate, Kaliammoniaksuperphosphate, Salpetersuperphosphate, Kaliammonsalpeter) 1166.
Formaldehydmethode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffes 1167.
- XVI. Kalkdüngemittel 1168.
- XVII. Weinbergschwefel 1169.
Untersuchung nach dem Beschluß des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen 1169.
- XVIII. Eisenvitriol 1171.
- C. Anhang 1171**
 - I. Vorschriften für die Untersuchung der Fabrikate und Rohmaterialien der Düngerfabrikation im internationalen Großhandel 1171.
 - a) Probenahme 1171. b) Vorbereitung der Proben 1172.
 - II. Analysenmethoden 1172.
 - a) Wasserbestimmung 1172. b) Bestimmung des Unlöslichen 1173. c) Bestimmung der Phosphorsäure 1173. d) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde 1174. e) Bestimmung des Stickstoffs 1174. f) Bestimmung des Kalis 1174. g) Bestimmung von Kalk und Magnesia 1174. h) Tabelle für eine einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien und Apparate 1175.

Futterstoffe. Von Prof. Dr. Barnstein, Leipzig-Möckern 1176

A. Kraftfuttermittel 1176

Probenahme 1176. Wasserbestimmung. Vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen empfohlene Vorschrift 1177. Fettbestimmung, Extraktionsverfahren 1178. Verfahren von Dormeyer 1179. Verfahren von Loges zur raschen Orientierung über den annähernden Fettgehalt 1179. Beurteilung des Frischezustandes von Ölkuchen 1179. Bestimmung des Rohproteins 1180. Bestimmung des Reinproteins nach Barnstein 1180. Stutzersche Methode 1181. O. Kellners Verfahren zur Bestimmung des Nicht-Eiweiß-Stickstoffs 1181. Verfahren von Strigel zur Trennung von Eiweiß- und Leimstickstoff 1181. Bestimmung des verdaulichen Proteins, Verfahren von Wedemeyer 1182. Bestimmung der Rohfaser nach Henneberg und Stohmann (Weender-Methode) 1182. Vorschrift des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen 1183. Modifikation des Weender-Verfahrens von Holdefleiß 1183. Verfahren von König zur Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser 1184. Methode von Cross und Bevan 1185. Aschebestimmung 1185. Zollamtliche Vorschriften für die Aschebestimmung in mehligem Futterstoffen 1186. Bestimmung des Sandgehaltes 1187. Verfahren von F. Mach 1187. Methode von Emmerling 1188. Bestimmung der Bestandteile der Asche 1188. Stickstofffreie Extraktivstoffe 1189. Bestimmung von Zucker-, Stärke- und Dextringehalt 1189. Ewerssche Methode zur Bestimmung der Stärke in Körnern und Müllereiprodukten 1190.

	Seite
Bestimmung der Pentosane 1191. Untersuchung von Rapskuchen auf Ergiebigkeit an Senföl 1191. Nachweis von Blausäure, Pikrinsäurereagenspapier 1192. Bestimmung der Blausäure nach Arragon 1192. Prüfung der Lupinen auf genügende Entbitterung 1193.	
B. Untersuchung von Grünfutter, Heu und Stroh	1193
Probenahme 1193. Vortrocknung 1194.	
C. Untersuchung von Kartoffeln, Rüben und Rübenblättern	1194
Oxalsäure-Bestimmung in Rübenblättern nach Grandeau 1194.	
D. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempen, Trebern	1194
E. Untersuchung von Melassefutter	1195
Bestimmung des Gehaltes an Melassträger nach Schmöger 1195. Bestimmung des Melassegehaltes nach Neubauer 1195. Zuckerbestimmung nach Vorschrift des Institutes für Zuckerindustrie 1197. Fettbestimmung nach Hissink 1198. Bestimmung des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs nach Kellner 1199. Wassergehalt 1199.	
F. Untersuchung von Futterkalk	1199
Nachweis von Arsen 1199. Bestimmung des Arsens nach Fresenius 1199. Bestimmung der schwefligen Säure 1200.	
Anhang	1201
Vorschriften für die Untersuchung der Futtermittel im internationalen Großhandel 1201.	
 Sprengstoffe und Zündwaren. Von Prof. Dr. H. Kast, Regierungsrat und Mitglied der Chemisch-Technischen Reichsanstalt	 1203
A. Sprengstoffe	1203
I. Rohstoffe 1203.	
1. Kalisalpeter: a) Rohsalpeter 1204; b) raffinierter Salpeter 1204. Anforderungen 1204. Untersuchung 1205. In Frankreich gebräuchliche Verfahren zur Bestimmung von Chlorid und Chlorat 1205. Nachweis geringer Mengen Chlorat mit Anilinchlorhydrat 1206. Methode von Dupré zur Bestimmung des Perchlorats 1206. Amtliche Vorschrift für die Perchloratbestimmung in Frankreich 1207. Nachweis des Perchlorats mit Methylenblau nach Monnier 1208.	
2. Natronsalpeter (Chilisalpeter) 1208.	
3. Ammonsalpeter 1208.	
4. Barytsalpeter 1209.	
5. Kaliumchlorat 1210. Anforderungen und Untersuchung 1210. Nachweis von Kaliumbromat 1210.	
6. Natriumchlorat 1211.	
7. Kaliumperchlorat 1211. Nachweis von Chlorat 1211.	
8. Ammonperchlorat 1211.	
9. Schwefel 1212.	
10. Holzkohle 1212. Rotkohle 1213.	
11. Nitriersäure 1213. a) Salpetersäure 1213. b) Schwefelsäure und Oleum 1214. c) Mischsäure 1214. Methode zur direkten Bestimmung des Wassergehaltes von Mischsäuren nach Berl und v. Boltens Stern 1215. d) Abfallsäure 1216. Bestimmung von Nitroglycerin 1216. Bestimmung der organischen Stoffe 1217.	
12. Cellulose 1217. Anforderungen 1217. a) Baumwolle 1217. b) Holzzellstoff 1218. Untersuchung 1218. Bestimmung von Holzgummi 1219. Ermittlung des Bleichgrades (Oxy-	

- cellulose) 1219. Hydrocellulose, Hydrolyszahl nach Schwalbe und Schrimppf 1219. Mercerisierungsgrad (Hydratcellulose) 1219.
13. Glycerin 1220. Anforderungen 1220. Untersuchung 1220. Verseifungswert 1221. Nitrierprobe 1221. Glycerinnitrierapparat von Schlegel 1222.
 14. Chlorhydrin 1222. Chlorbestimmung 1222.
 15. Wasser 1222.
 16. Gelatinierungsmittel 1223. a) Äthyläther 1223. b) Äthylalkohol 1223. c) Aceton 1223.
 17. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole 1225. a) Benzol 1226. b) Toluol 1227. Titrimetrische Bromierungsprobe der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron 1227. c) Naphthalin 1228. d) Phenol 1228. e) Kresol 1229. f) Xylol und Solventnaphtha 1229. g) Dimethylanilin 1230.
 18. Zusätze und Stabilisatoren 1230. a) Campher 1230. b) Diphenylamin 1231. c) Substituierte Harnstoffe (Carbamide), „Centralit I und II“, Akardit 1231. d) Vaseline 1232. e) Paraffin 1232. f) Natrium- und Ammoniumoxalat 1233. g) Natriumcarbonat 1233. h) Natriumbicarbonat 1233. i) Schlammkreide 1234.
 19. Graphit 1234.
 20. Kieselguhr 1234.
 21. Holzmehl 1235.
 22. Getreidemehl 1236.
 23. Naphthalinruß 1236.
 24. Ricinusöl 1236.
 25. Kolophonium 1237.
 26. Aluminium 1237. Bestimmung des Metallwerts 1238.
 27. Quecksilber 1238.
- II. Erzeugnis 1238
1. Schwarzpulver und ähnliche Sprengmittel 1238.
 - a) Allgemeine Untersuchung 1239. Äußere Beschaffenheit 1239. Physikalische Beschaffenheit, kubisches Gewicht, Dichtkeitsmesser 1239. Hygroskopizität 1240. Entmischbarkeit 1241.
 - b) Analytische Untersuchung 1242. Qualitative und quantitative Analyse 1242. Chemische Beständigkeit 1243.
 2. Cellulosenitrate (Nitrocellulose) 1244.

Untersuchung, qualitativ und quantitativ 1244. Feuchtigkeit 1245. Asche 1245. Kohlensaurer Kalk 1245. Wasserlösliche Beimengungen 1245. Stickstoffbestimmung 1246. Nicht nitrierte Cellulose 1247. Verfahren von Lunge und Weintraub 1248. Lösliche Nitrocellulose 1248. Bestimmung der Löslichkeit nach der deutschen Methode und nach der englischen Vorschrift 1248. Das in den Vereinigten Staaten übliche Verfahren von Williams 1249. Französisches Verfahren nach Bruley und die bei der französischen Marine maßgebende Vorschrift 1249. Gelatinierfähigkeit 1250. Viscosität (Zähflüssigkeit) 1251. Viscosimeter verschiedener Art 1251. Sublimat 1252. Faserlänge 1253. Chemische Beständigkeit (Stabilität) 1253. Anforderungen 1253. Bestimmung der Verpuffungstemperatur 1254.
 3. Glycerinnitrate 1255. Nitroglycerin 1255. Stickstoff-Bestimmung 1255. Erstarrungspunkt, Siedepunktserhöhung in Äthylacetatlösung und kritische Lösungstemperatur 1256. Chemische Beständigkeit 1256. $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Glycerindinitrat 1256. Dinitrochlorhydrin 1256.

4. Gewerbliche Sprengmittel (Dynamite, Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffe) 1256.

Qualitative Untersuchung 1257. Nachweis von Nitroglycerin 1257. Nachweis von Schwefel, Paraffin und Harz 1257. Nachweis von Nitrocellulose, Chloraten, Aluminium usw. 1258. Quantitative Untersuchung 1258. Bestimmung von Nitroglycerin, Harz, Schwefel und Paraffin 1259. Sublimatbestimmung 1260. Nitrocellulose 1260. Chlorate, Perchlorat, Oxalat 1260. Analysengang nach Heß für Sprengelatine und Gelatinedynamit 1261. Stabilitätsprüfung für Dynamite 1263. Bestimmung der Verpuffungstemperatur 1264. In England geltende Bedingungen für Chloratsprengstoffe 1264. Vernichtung von Untersuchungsmustern von Dynamit, Schießwolle u. dgl. 1264.
5. Militärische Sprengmittel 1264.

Probenahme 1264.
 Schießbaumwolle, Tonit usw. 1265.
 Aromatische Nitroverbindungen 1265. Nachweis der Nitrogruppe 1266. Schmelz- und Erstarrungspunkt 1266. Stickstoffbestimmung 1266. Die Kjeldahl-Methode in der von Williams empfohlenen Modifikation nach Wilfahrt - Scovell - Förster - Gunning 1267. Nitrogruppenstickstoff-Bestimmung nach Berl und Weiß 1267. Bestimmung des Stickstoffs der Pikrinsäure nach Utz und nach der Nitronmethode von Busch und Blume 1267. Unmittelbare titrimetrische Bestimmung der Nitrogruppe 1267. Stabilitätsprüfung 1268. Prüfung der Nitroverbindungen nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung 1268.
 Pikrinsäure und Trinitrokresol 1269. Anforderungen in Deutschland und Großbritannien 1269. Untersuchung 1270. Bestimmung von Dinitrophenol in Pikrinsäure 1270. „Isopurpursäurereaktion“ der Pikrinsäure 1270. Verschiedene andere Reaktionen zum Nachweis der Pikrinsäure 1270. Unterscheidung des Trinitrokresols von Pikrinsäure 1270. Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure 1271.
 Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Dinitrobenzol 1271. Anforderungen 1272. Untersuchung 1272. Nachweis von Dinitrobenzol 1272. Unterscheidung von Dinitrotoluol und Trinitrotoluol 1273.
6. Physikalische und sprengtechnische Prüfung der Sprengmittel 1274.

Proben, die in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschrieben sind: a) Empfindlichkeit gegen Schlag (Fallhammerprobe) 1274. b) Auf Empfindlichkeit gegen Reibung 1275. c) Auf Empfindlichkeit gegen Wärme 1275. d) Trauzilsche Bleiblockprobe 1275. e) Stauch- (Brisanz-) Probe 1276.
7. Rauchschwache Pulver 1277.

Ermittlung der flüchtigen Stoffe im Nitroglycerinpulver nach Dupré 1278. Stickstoffbestimmung 1279. Bestimmung von Campher 1279. Diphenylaminbestimmung 1280. Trennung des Camphers von Diphenylamin und Anilin 1281. Chemische Beständigkeit, Vorschriften der deutschen Eisenbahnverwaltung 1281. Lagerbeständigkeit, Brisanz (Offensivität), ballistische Prüfung 1282.
8. Knallsätze und Zündsätze 1282.

a) Knallquecksilber 1282. b) Bleiacid 1284. c) Knall- und Zündsätze 1286. d) Physikalische und sprengtechnische Prüfung 1288.

	Seite
III. Stabilitäts- und Wärmeproben	1289
1. Qualitative Proben 1289.	
a) Abelsche Wärmeprobe 1289. Vorschrift für die Ausführung in England 1290. In Deutschland gültige Vorschrift für die Prüfung mit Jodzinkstärkepapier 1292. Testzeiten für den Wärmetest in England 1293.	
b) Andere Wärmeproben 1294. Die Erhitzungs- oder „Deutsche Probe“ 1294. Die in Frankreich übliche Vieille-Probe 1295.	
2. Quantitative Proben 1295.	
a) Probe von Will 1295. b) Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Junk 1295. c) Manometrische Methode von Obermiller 1298. Dampfspannungstest nach Dupré 1298.	
3. Proben für rauchschwaches Pulver 1298. In England für Cordit gebräuchliche Methoden 1299. Silbergefäßprobe („Silvered vessel test“) 1299. Im Frankford-Arsenal in Philadelphia gebräuchliche Methode für Nitrocellulosepulver 1299.	
4. Proben für Sprengmittel 1300.	
5. Lagerversuche 1300. Die Warmlagermethode 1300.	
6. Kritik der Beständigkeitsproben 1301.	
B. Zündwaren und Feuerwerkskörper	1302
I. Zündhölzer 1302.	
1. Holzarten und deren Ersatzmittel 1302.	
a) Holzarten 1303. b) Ersatzstoffe 1303. c) Wachskerzen 1303.	
2. Imprägnierungsmittel der Stäbchen 1303.	
a) Mittel zur Verhütung des Nachglimmens 1303. b) Brennbare Stoffe 1304. Schwefel 1304. Paraffin 1304. Stearin 1305. Wachs 1305. Harze 1305.	
3. Rohstoffe für die Zündmassen 1305.	
a) Die Verbrennung einleitende und fördernde Stoffe 1305.	
α) Farbloser Phosphor 1305. β) Roter Phosphor 1306. Prüfung auf gelben Phosphor, Verfahren von Siemens 1307. Bestimmung des Gesamtphosphors nach den Angaben der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron 1308. γ) Hellroter Phosphor nach Schenk 1308. Tetraphosphortrisulfid, Phosphorsesquisulfid, Phosphorsubstulfür 1309. Bleithiosulfat 1310. Calciumorthophosphat 1310. Dreifach-Schwefelantimon 1310.	
b) Sauerstoff abgebende Stoffe 1311. Mennige 1311. Bleisuperoxyd 1311. Bleinitrat 1312. Mangansuperoxyd (Braunstein) 1312. Kaliumchlorat 1312. Kaliumbichromat 1312. Kaliumnitrat 1313.	
c) Die Reibung vermehrende Stoffe 1313.	
Glaspulver, Bimsstein, Sand, Kreide, Kieselguhr, Quarzmehl 1313.	
d) Bindemittel 1313. Leim, Gummisorten 1313. Arabisches Gummi 1313. Senegalgummi 1313. Tragant 1314. Stärke, Dextrin 1314. Erkennung von Kirschgummi, Senegalgummi und Dextrin in arabischem Gummi 1316. Oxydasereaktion, Furfurolprobe 1316. Prüfung auf Ersatzgummi nach Jaksch 1317.	
e) Farb- und Füllstoffe 1317.	
4. Stoffe für die Reibfläche 1317.	

5. Erzeugnis 1317.	
a) Zündmassen mit gewöhnlichem Phosphor 1317.	
b) Zündmassen ohne gewöhnlichen Phosphor; an jeder Reibfläche entzündliche Streichhölzer 1318. Vorschriften von Rossel 1318. Persulfocycansäure als Ersatzmittel 1319. Die Zündmasse von Böhy Gallay u. Co. 1319. Die Schwiengische sog. Reichsmasse 1319. „S.- und C.-Zündmasse“ mit Phosphoresquisulfid 1320. Hypothio-phosphit und Sulfophosphit der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron 1320. Sulfocuprobaryumpolythionat 1321.	
c) Sicherheitszündmassen für „schwedische“ Zündhölzer 1321. Braune Sicherheitszündmasse nach Kellner 1321. Vorschriften von Rossel für Sicherheitsmasse 1322. In Deutschland eingeführte Zündmasse 1322. Sturmzündhölzer 1323.	
d) Chemische Untersuchung der Zündmassen 1323. Qualitative Analyse 1323. Allgemeine Prüfung auf Phosphor 1325. Methode von Mitscherlich 1325. Störender Einfluß von Kaliumchlorat 1326. Verfahren von Dusart-Blondlot zum Nachweis von Phosphor 1327. Modifikation von Dalmon 1327. Prüfung der Zündholzköpfchen auf weißen Phosphor 1328. Verfahren von Scheñk und Scharff 1328. Amtliche Anweisung zur Untersuchung von Zündwaren auf weißen Phosphor 1329. Prüfung auf Cyanverbindungen 1333. Quantitative Analyse 1335. Bestimmung des Kaliumchlorats 1335.	
e) Physikalische Prüfung 1335. Entzündbarkeit an Reibflächen 1335. Entzündungstemperatur 1336. Apparat von Fischer zur Bestimmung der Entzündungstemperatur 1336. Verhalten gegen Stoß und Schlag 1337. Empfindlichkeit gegen feuchte Luft 1338. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure 1338.	
II. Feuerwerkskörper	1338
1. Rohstoffe 1338.	
Alkali-, Erdalkali- und Metallsalze 1339. Schellack 1340. Trennung des Schellacks von Kolophonium 1340. Schwefel und Lampenruß 1340.	
2. Fertige Sätze 1340.	
Schwarzpulver (Mehlpulver) 1340.	
Wagnerscher Pulverprober 1341. Stangenprobe 1342. Salpeterschwefel 1342. Grauer Satz 1342. Kohlsatz 1342. Treib-, Funken-, Leucht- und Farbensätze 1343.	
Kaliumchloratschwefel 1344. Kalte und warme Sätze 1344. Brandsätze, Knallsätze 1345. Rauchsätze 1345. Blitzlichtpulver 1346. Sätze für besondere Feuerwerkskörper 1346.	
3. Zündungen 1347.	
Anfeuerung 1347. Luntten, Ludelfäden, Stoppinen 1347. Lunttenbeize 1348. Zündpapier 1348. Schießwollzündschnüre 1348. Zündlichter 1348. Pillenlichte 1349. Satzröhrchen 1349. Zeitzünder 1349.	
4. Chemische Untersuchung der Feuerwerkssätze 1350.	
5. Physikalische Prüfung der Feuerwerkssätze 1350.	
Brennzeit 1350. Selbstentzündlichkeit 1351. Prüfung nach Meischmeier 1352.	
Namenverzeichnis	1354
Sachverzeichnis	1366

Hierzu eine Tasche mit 19 Tafeln.

Metallographische Untersuchungsverfahren.

Von

Geh. Regierungsrat **E. Heyn**,
o. Prof. der Technischen Hochschule Berlin.

A. Allgemeines. Metallographische Vorbereitungsverfahren.

I. Allgemeines.

Die Metallographie ist die Lehre von dem inneren Aufbau (dem Gefüge) der Metalle und Legierungen und von den Veränderungen, die dieser Aufbau durch mechanische oder thermische Behandlung erfährt.

Sämtliche metallische Stoffe sind aus vielen kleinen Krystallen aufgebaut. Diese sind entweder Krystalle eines und desselben Stoffes, so daß zwischen den einzelnen Krystallen kein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung besteht; oder es sind Krystalle verschiedener Stoffe; der metallische Stoff ist in diesem Falle ein Gemenge mehrerer Krystallarten, die sich durch ihre chemische Zusammensetzung voneinander unterscheiden.

Der Aufbau der metallischen Stoffe hat somit Ähnlichkeit mit dem von Gesteinen. Wir unterscheiden auch da „einfache“ Gesteine mit Krystallen der gleichen Art und „zusammengesetzte“ Gesteine mit Krystallen verschiedener Art. Auch sind die Bedingungen, unter denen die Krystalle sich bilden, bei metallischen Stoffen ähnlich wie bei den Gesteinen, wenigstens soweit diese letzteren auf feuerflüssigem Wege entstanden sind.

Ein Ziel der metallographischen Wissenschaft ist es, die Zusammensetzung der einzelnen, das Gefüge aufbauenden Krystallarten zu ermitteln. Diese Krystalle können sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Gestalt durch Temperatur- und mechanische Einflüsse bestimmte gesetzmäßige Veränderungen erfahren, die die Eigenschaften des metallischen Stoffes von Grund aus verändern können. Die Gesetze dieser Veränderungen zu erforschen, sie technisch beherrschen zu lernen, und umgekehrt aus dem Gefügebau heraus auf die stattgehabte Vorbehandlung Rückschlüsse zu ziehen, bilden die übrigen Ziele der Metallographie.

Wie man sieht, ist der Ersatz der eigentlichen chemisch-technischen Verfahren in den Zielen der Metallographie nicht enthalten. Ein derartiger Ersatz hat sich in einer Reihe von Fällen nur ganz nebenbei ergeben, wie weiter unten ausgeführt werden soll. Viel wichtiger ist die Ergänzung der chemisch-technischen Verfahren durch die metallographische Analyse.

Die Anwendung der üblichen chemischen Verfahren der Untersuchung auf mikroskopisch feine Gemische von Krystallarten entspricht dem, was man in der Gesteinsanalyse als Pauschalanalyse eines zusammengesetzten Gesteines bezeichnet. Die chemische Analyse bestimmt z. B. in einem Granit die Menge von K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 usw. Die Petrographie stellt fest, daß diese Bestandteile besondere Mineralien, wie Feldspat, Quarz und Glimmer bilden, und daß Krystalle dieser Mineralien den Granit aufbauen. Ähnliche Aufgaben auf das Gebiet der Metalle und Legierungen übertragen, bilden die Ziele der Metallographie.

Es wird einleuchten, daß auch für den Chemiker die Kenntnis der verschiedenen Krystallarten, die einen Stoff aufbauen, nicht gleichgültig sein kann, weil vielfach die Wahl der zur Lösung des Stoffes zum Zweck der chemischen Analyse erforderlichen Mittel durch diesen inneren Aufbau bedingt wird. Vor allem ist Kenntnis dieses Aufbaues von Wichtigkeit, wenn es sich um die sogenannte „rationelle“ Analyse von Stoffen handelt.

Einen ganz besonderen, bisher vielfach noch verkannten Vorteil bietet aber die Kenntnis des Aufbaues von Legierungen und namentlich die Kenntnis der unregelmäßigen Verteilung der einzelnen Gefügebildner in der ganzen Masse des Probestückes, wenn es sich um eine zweckentsprechende Probenahme für die chemische Analyse handelt. Durch die Unkenntnis dieser Verhältnisse sind viele und zum Teil sehr grobe Unstimmigkeiten in den Ergebnissen der Analyse verschuldet worden. Gerade auf diesen Punkt muß weiter unten näher eingegangen werden.

Es kann natürlich im folgenden nicht Aufgabe des Verfassers sein, die metallographischen Arbeitsverfahren und die damit zu erzielenden Ergebnisse in größerem Umfange zu schildern, da hierfür ein Raum zur Verfügung gestellt werden müßte, der über den Rahmen dieses Werkes hinausgeht. Wer sich näher unterrichten will, findet das Erforderliche in Martens - Heyn, Handbuch der Materialienkunde, Teil II A, Verlag von Julius Springer.

II. Vorbereitung der Proben für die metallographische Untersuchung.

1. Die Metallproben werden, soweit sie sich mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten lassen, nach bestimmten Gesichtspunkten durchgeteilt, so daß eine ebene Fläche an ihnen entsteht. Diese wird durch Hobeln, Schleifen und Polieren weiter zugerichtet. Es wird also kein Dünnschliff erzeugt, wie bei der Gesteinsuntersuchung. Die Metallproben haben nur eine geschliffene Fläche, welche im reflektierten, nicht im durchfallenden Lichte beobachtet wird.

Die Größe der vorzubereitenden und zu untersuchenden Fläche am Probestück richtet sich nach dem Zweck der Untersuchung. Handelt es sich darum, Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der einzelnen Gefügebestandteile in größeren metallischen Werkstücken aufzudecken, so muß die herzurichtende Fläche einen Schnitt durch das ganze Werkstück darstellen. Bietet die Bearbeitung und Zubereitung dieser großen Fläche Schwierigkeiten, so muß die Fläche planmäßig unterteilt werden. In anderen Fällen, wo es sich nicht um Feststellung von Veränderungen innerhalb des Werkstückes handelt, kann man sich mit kleinen Probestücken für die Herstellung der zu beobachtenden Fläche begnügen.

Bei Materialien, die sich mit schneidenden Werkzeugen nicht bearbeiten lassen (gehärteter Stahl, weißes Roheisen usw.), muß man sich mit abgeschlagenen Stücken behelfen, die eine ebene Fläche durch Anschleifen mittels Schmirgelscheibe erhalten, und zwar unter ständiger Kühlung, damit das Stück nicht warm wird. Um Unregelmäßigkeiten im Gefügebau zu ermitteln, muß man dann Stücke an möglichst vielen verschiedenen Stellen abschlagen. Um eine glatte Fläche zu bekommen, kann man auch so verfahren, daß man das Stück mit einer maschinell betriebenen Bogensäge durchsägt, die keine eigentlichen Zähne mehr hat, sondern mit einem Brei aus Wasser und Schmirgelpulver beständig bestrichen wird. Hat man Diamantstaub zur Verfügung, so kann man ein Sägeblatt aus Zinklech nehmen, das an der einen Kante aufgeraut ist und dort mittels Diamantstaub und Öl befeuchtet wird.

2. Die gehobelte und geschlichtete Fläche wird mittels Schmirgelpapier geschliffen. Das Schmirgelpapier wird hierbei entweder auf hölzerne oder auch auf metallene Scheiben aufgeklebt, wobei zu vermeiden ist, daß durch Unreinlichkeiten im Klebstoff Knötchen in der Fläche des Schmirgelpapiers entstehen, die beim Schleifen Risse erzeugen. Gut geeignet ist das Schmirgelpapier Marke „Hubert“ (Bezugsquelle Hintzpeter & Lohbeck, Berlin, Grüner Weg 41), das in ganzen, nicht gekniffenen Bogen bestellt werden muß. Die zu verwendenden Körnungen sind 3, 2, 1 G, 1 M, 1 F, 0, 00, wobei 3 die größte, 00 die feinste Körnung darstellt. Die Scheiben erhalten einen Durchmesser von etwa 360 mm und eine Umdrehungszahl von 400—450 in der Minute. Man kann die Scheiben an der Rückseite mit einer mit Muttergewinde versehenen Büchse ausrüsten und sie wie Planscheiben auf die Spindel einer Drehbank aufschrauben; oder man kann statt der Drehbank besondere Schleifmaschinen mit Elektromotorantrieb verwenden, wie sie von verschiedenen Firmen geliefert werden (z. B. Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin NW).

Für jede Körnung des Papiers ist eine besondere Scheibe nötig. Das Probestück wird mit der zu schleifenden Fläche unter möglichst geringem Druck an die in Umdrehung befindliche Schleifscheibe angehalten und im Kreis bewegt, damit das Papier nicht einseitig an einer Stelle abgenutzt wird. Starker Andruck ist zu vermeiden, weil sonst brauchbare Schriffe nicht erzielt werden können. Der Druck soll nur so groß sein, daß die Probe von der Zentrifugalkraft nicht weggeschleudert wird. Zu ver-

meiden ist auch zu starkes Erwärmen der zu schleifenden Probe, weil dadurch in manchen Fällen (z. B. bei gehärteten Stählen) Gefügeänderungen bewirkt werden. Es empfiehlt sich hierbei für den Anfänger, den Schliff ohne Zwischenmittel mit der Hand zu halten, weil er dann bei zu weit getriebener Erwärmung die Probe von selbst aus der Hand legt. Zur Abkühlung lege man den Schliff öfters mit der Schlifffläche auf eine saubere Metallplatte. Um Pausen in der Arbeit zu vermeiden, nimmt man am besten zwei Schriffe gleichzeitig in Arbeit, von denen der eine geschliffen, der andere inzwischen abgekühlt wird.

Beim Schleifen geht man allmählich von den Scheiben mit gröberem Schmirgelpapier zu denen mit feinerem über. Es ist nicht in allen Fällen nötig, die ganze Skala der Körnungen zu durchlaufen, man kann auch einige überspringen. Auf den Scheiben mit Papier 3—0 wird trocken geschliffen, bei Papier 00 empfiehlt es sich, den Schliff mit einem Tropfen säurefreien Öls zu befeuchten.

Die Schleifscheiben müssen vor Staub geschützt aufbewahrt werden, weil durch Staubteile Risse im Schliff erzeugt werden können.

Wenn der Schliff nach Behandeln auf der Scheibe 00 eine nahezu rißfreie Fläche zeigt, so gelangt er zur nachfolgenden Arbeit, dem Polieren.

3. Zum Polieren wird eine mit Tuch bespannte Scheibe verwendet. Das Tuch wird mit Polierrot bestreut, das mit einer in Wasser getauchten Bürste auf der Tuchfläche gleichmäßig verrieben wird. Gegen die so vorbereitete und immer feucht gehaltene Fläche wird der Schliff in gleicher Weise wie beim Schleifen gehalten. Gutes Polierrot (Eisenoxyd) in für metallographische Zwecke geeigneter Beschaffenheit liefert die Firma Dr. Meier, Chemische Fabrik, Brötzingen-Pforzheim. Beim Polieren ist Reinlichkeit (Staubschutz) noch mehr Bedingung als beim Schleifen. Wenn der Schliff eine vollständig spiegelnde Fläche angenommen hat, wird das noch anhaftende Polierrot unter Wasser abgespült; dann wird das Wasser durch Alkohol verdrängt und schließlich wird der Schliff durch vorsichtiges Tupfen mit einem weichen Handtuch (nicht Reiben und Wischen!) getrocknet.

Werden Stoffe poliert, die sich leicht oxydieren (Magnesium, Mangan usw.), so verwendet man zum Anfeuchten des Polierrotes statt Wasser Alkohol.

4. Nachbehandlung der Schriffe. In manchen Fällen, wenn die einzelnen Gefügebestandteile sich z. B. durch ihre Farbe wesentlich voneinander unterscheiden, kann eine Nachbehandlung entbehrt werden. In der Mehrzahl der Fälle sind aber Mittel anzuwenden, die die einzelnen Gefügebestandteile voneinander abheben.

a) Hierzu kann man die verschiedene Härte der einzelnen Gefügebestandteile benutzen (Reliefpolieren). Man setzt mit wenig Polierrot und Wasser das Polieren mit leichtestem Druck auf einer Unterlage aus weichem Gummi oder Pergament von Hand fort. Die härteren Gefügebestandteile werden dann im Relief gegenüber den weicheren hervortreten.

b) Man kann auch geeignete Ätzmittel benutzen, welche die verschiedenen Gefügebildner verschieden stark angreifen oder bestimmte Färbungen hervorbringen. Das Ätzmittel muß der Eigenart des zu untersuchenden metallischen Stoffes angepaßt werden. Es wird im folgenden bei den einzelnen Untersuchungsverfahren besonders angegeben werden. In Betracht kommen in vielen Fällen folgende Lösungen: Kupferammoniumchlorid (10 g in 100 ccm Wasser), alkoholische Salzsäure (1 ccm von 1,19 spez. Gew. in 100 ccm absolutem Alkohol), alkoholische Salpetersäure (4 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1,14 in 100 ccm absolutem Alkohol), alkoholische Pikrinsäure (5 g Pikrinsäure in 100 ccm absolutem Alkohol). Die angegebenen Lösungen sind namentlich für die Ätzung von Eisenschliffen verwendbar. Für andere Zwecke sei noch genannt: ammoniakalisches Kupferammonchlorid (10 g in 100 ccm Wasser, so viel Ammoniak zugesetzt, daß der Niederschlag wieder in Lösung geht). Verwendbar für Kupferlegierungen.

Im allgemeinen sind Ätzmittel brauchbar, die keine merkbare Gasentwicklung in Berührung mit dem Schliff liefern, weil durch die Gasblasen gleichmäßige Ätzung erschwert wird.

Bei manchen Stoffen, die durch Ätzmittel schwer angegriffen werden, kann man die Wirkung durch Zuhilfenahme des elektrischen Stromes verstärken. Der Schliff wird als Anode in die Ätzflüssigkeit eingehängt, z. B. in wässrige Salzsäure (1 ccm spez. Gew. 1,19 in 100 ccm Wasser) oder in wässrige Schwefelsäure. Es genügt meist ein Strom von 0,5—0,7 Ampere auf 1 qdm Schlifffläche.

c) Da durch schwaches Erwärmen an der Luft (Anlassen) die Oxydation der verschiedenen Gefügebestandteile verschieden schnell vor sich geht, so überziehen sie sich verschieden schnell mit den infolge dünner Oxydhäutchen auftretenden Anlauffarben und nehmen so verschiedene Färbung an. Anlassen zur Sichtbarmachung des Gefüges ist nur dann zulässig, wenn durch die Anlaßhitze keine Gefügeänderung herbeigeführt wird, nicht aber bei Stoffen wie gehärteter Stahl, dessen Gefüge durch das Anlassen verändert wird.

III. Die zur Untersuchung der Schiffe erforderlichen Hilfsmittel.

1. Makroskopische Untersuchung. In vielen Fällen gibt bereits die Beobachtung mit bloßem Auge wertvolle Aufschlüsse.

2. Mikroskopische Untersuchung. Die geschliffene und polierte Fläche wird hierbei als Spiegel benutzt. Die Beleuchtung kann wie folgt geschehen:

a) Nach Fig. 1 A. S ist die Schlifffläche, oo die optische Achse des Mikroskops, ok das Okular, f das Objektiv. Das einfallende zerstreute Tageslicht e wird von der Schlifffläche zurückgeworfen und gelangt in der Richtung a in das Objektiv f . Diese Art der Beleuchtung ist nur für schwache Vergrößerungen verwendbar, da wegen der Schrägstellung

des Schliffes nur ein Streifen desselben scharf im Gesichtsfeld erscheint, und dieser Streifen um so schmaler wird, je kleiner die Brennweite des Objektivs ist.

b) Bei der Anordnung nach Fig. 1 B steht die Schliifffläche senkrecht zur optischen Achse oo . Die von einer künstlichen Lichtquelle herkommen- den Strahlen e treffen auf ein dünnes, unter 45° zur optischen Achse geneigtes Planparallelglas pl . Ein Teil des Lichtes geht in der Richtung e' durch das Plättchen hindurch und ist für die Beleuchtung verloren. Ein anderer Teil wird in der Richtung des Pfeiles 1 senkrecht auf den Schliff geworfen, von diesem in der Richtung des Pfeiles 2 zurück- geworfen und gelangt nochmals auf das Planparallelglas pl . Nun wird ein Teil in der Richtung 3 durch pl hindurch in das Objektiv treten. Ein anderer Teil wird von pl in der Richtung des Pfeiles 4 reflektiert und geht für die Beleuchtung verloren.

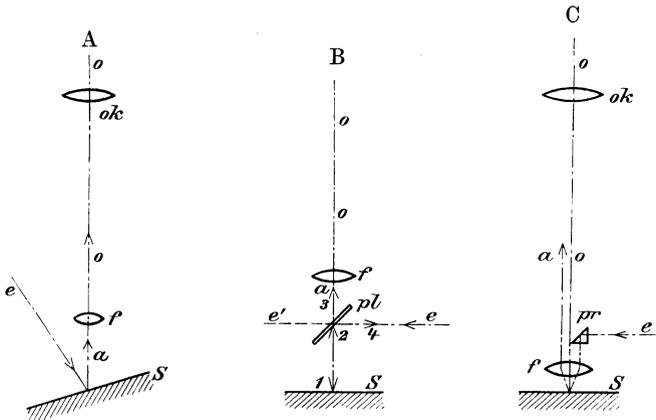


Fig. 1.

Das Plättchen pl kann abweichend von Fig. 1 B auch hinter die Linse f , zwischen Objektiv und Okular eingeschaltet werden.

c) Bei der Beleuchtung nach Fig. 1 C steht der Schliff wiederum senkrecht zur optischen Achse oo . Der von der künstlichen Lichtquelle einfallende Strahl e gelangt zunächst auf ein über dem Objektiv f befindliches total reflektierendes Prisma pr , das das Objektiv zur Hälfte verdeckt. Von hier gelangt der Strahl in der gezeichneten Weise auf das Objektiv und wird von diesem auf die Schliifffläche S gelenkt. Von dieser wird das Licht, wie gezeichnet, zurückgeworfen, so daß es durch das Objektiv in der Richtung a in das Mikroskop eintritt. Die das Prisma pr enthaltende Vorrichtung nennt man Vertikalilluminator.

3. Die Mikroskope. Auf die Einrichtung und die Benutzung dieser näher einzugehen, verbietet mir hier der Raum. Man wird sich leicht die nötige Aufklärung verschaffen können durch die Druckschriften der Firmen: Carl Zeiß, Jena; Optische Werkstätten C. Reichert, Wien; Ernst Leitz, Wetzlar; R. Fueß, Berlin-Steglitz.

B. Besondere metallographische Verfahren im Dienst des Metallanalytikers und aus ihnen sich ergebende Winke.

I. Vorgänge bei der Erstarrung der Legierungen. Die darauf sich aufbauenden qualitativen und quantitativen Untersuchungsverfahren.

Wie bereits erwähnt, ist der eigentliche Zweck der Metallographie nicht der Ersatz chemisch-technischer Untersuchungsverfahren. Ihr Hauptziel bleibt vielmehr die Feststellung der Veränderungen in Metallen und Legierungen, die sich ohne chemische Veränderung vollziehen (Veränderungen durch Erwärmen, Erwärmen und verschiedenartige Abkühlung, durch bleibende Formänderungen bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur usw.). Näheres Eingehen hierauf würde aber wohl außerhalb des unmittelbaren Interessenkreises der technischen Chemiker liegen; ich beschränke mich deshalb im folgenden lediglich auf das, was die Metallographie nebenbei auf dem Gebiete der chemisch-technischen Untersuchungsverfahren hervorgebracht hat und bringe auch hier nur eine Auswahl.

1. Der Begriff „Legierung“.

Eine Legierung im flüssigen Zustand ist eine gegenseitige Lösung verschiedener Metalle ineinander, zu der oft auch noch Nichtmetalle hinzutreten. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle sind zwei oder mehrere Metalle im flüssigen Zustand unbegrenzt ineinander löslich, ähnlich wie Alkohol und Wasser.

In einzelnen Fällen ist die Löslichkeit im flüssigen Aggregatzustand begrenzt, wie z. B. bei Blei und Zink. Das flüssige Blei kann nur eine verhältnismäßig geringe Menge Zink in Lösung halten; dasselbe gilt vom flüssigen Zink gegenüber Blei. Es gibt somit bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der beiden Bestandteile Blei und Zink zwei Lösungen, eine bleireiche (mit bestimmtem Zinkgehalt) und eine zinkreiche (mit bestimmtem Bleigehalt), die sich nicht mischen. Die Zusammensetzung dieser beiden ist von der herrschenden Temperatur abhängig. Bei genügender Ruhe sammeln sich die beiden Lösungen schichtenweise übereinander an, die bleireichere unten, die zinkreichere oben. Der Fall ähnelt dem von Wasser und Äther.

Schließlich gibt es auch noch Metalle, bei denen die gegenseitige Löslichkeit im flüssigen Zustande Null ist; ich weise auf das Beispiel des Eisens und Bleis hin, deren gegenseitiges Verhalten dem von Wasser und Öl analog ist.

Während der Erstarrung können sich Änderungen im gegenseitigen Lösungsverhältnis der Legierungsbestandteile vollziehen.

a) Die im flüssigen Zustande bestehende vollkommene Löslichkeit kann nahezu völlig aufgehoben werden, so daß nach der Erstarrung

die Bestandteile der Legierung ein mechanisches Gemenge bilden. Als Beispiel führe ich die Legierungen des Bleis mit dem Antimon an, die nach der Erstarrung aus einem Gemenge von Blei- und Antimonkryställchen bestehen.

b) Die im flüssigen Zustande bestehende vollkommene Löslichkeit kann aber auch im festen Zustand vollkommen bestehen bleiben, so daß die Legierung auch nach ihrer Erstarrung homogen ¹⁾ bleibt, ebenso wie sie im flüssigen Zustande homogen war. Die Verhältnisse liegen dann während der Erstarrung etwas verwickelt. In der Regel tritt während der Erstarrung eine vorübergehende Entmischung ein, die nach vollendeter Erstarrung wieder vollkommener Löslichkeit Platz macht. Diese auch im festen Aggregatzustand weiter bestehende Lösung nennt man dann eine „feste Lösung“ (nach van't Hoff), oder man sagt, daß die Legierung erstarrt sei zu „Mischkrystallen“ (nach Roozeboom).

c) Zwischen den beiden äußersten Fällen a) und b) können noch Übergänge auftreten. Die Bestandteile der Legierung können nach der Erstarrung noch eine beschränkte Löslichkeit besitzen. Angenommen die Legierung bestehe aus den beiden Stoffen A und B; nach der Erstarrung vermöge A eine bestimmte Menge b des Stoffes B in fester Lösung zu halten, die mit dem Zeichen α bezeichnet werden soll. Ebenso vermöge der Stoff B eine bestimmte Menge a des Stoffes A in fester Lösung zu behalten, und diese soll β genannt werden. Ist der Gehalt der Legierung an Stoff B kleiner als der Grenzbetrag b, so wird die Legierung nach der Erstarrung aus einheitlichen Mischkrystallen α bestehen. Dasselbe gilt für den Fall, daß die Legierung an Stoff A weniger als a enthält, sie erstarrt dann zu Mischkrystallen β . Steigt aber der Gehalt der Legierung an B über den Betrag b oder der Gehalt an A über den Betrag a hinaus, so wird sich ein Gemenge der beiden verschiedenen Mischkrystallsorten α und β bilden, von denen α b% an B und β a% an A enthält, so daß beide als gesättigt gelten können. Der Grad des Lösungsvermögens b bzw. a hängt von der Temperatur ab, so daß auch nach der Erstarrung bei weiterer Abkühlung noch Änderungen im Lösungsvermögen und somit Änderungen in der Zusammensetzung der Mischkrystalle α und β und auch in ihrer Mengenverteilung sich vollziehen können.

d) Weiterhin besteht noch die Möglichkeit, daß sich die Bestandteile A, B, C . . . der Legierung zu einer oder mehreren chemischen Verbindungen X, Y, Z . . . vereinigen können. Es kann hierbei eintreten, daß die chemische Verbindung bei der Temperatur der Erstarrung beständig ist, so daß sie sich während des Erstarrungsvorganges bildet. Es kann aber auch vorkommen, daß sie bei den während der Erstarrung herrschenden Temperaturen nicht beständig ist, sondern erst bei einer niedrigeren Temperatur lebensfähig wird. Zwischen den

¹⁾ Homogen soll hier chemisch homogen bedeuten; physikalisch besteht Unhomogenität insofern, als die Legierung ebenso wie die reinen Metalle in einzelne Kristalle zerfällt. Die Kristalle haben aber sämtlich die gleiche chemische Zusammensetzung.

einzelnen Verbindungen untereinander und zwischen den einfachen Metallen und den Verbindungen sind Löslichkeitsverhältnisse nach a) bis c) möglich, so daß die mannigfaltigsten Krystallarten in der erstarrten Legierung auftreten können.

e) Sehr häufig ist auch noch der Fall, daß die Bestandteile A, B . . . der Legierung, oder die Mischkrystalle α , β . . ., oder auch etwaige chemische Verbindungen X, Y . . . im festen Zustand Umwandlungen (Allotropien, Modifikationen) erleiden, und daß nun die Löslichkeit dieser Umwandlungserzeugnisse nach a) bis c) verschieden sein kann.

Aus obigem folgt, daß der Aufbau einer Legierung nach der Erstarrung unter Umständen recht verwickelt wird. Wenn es auch leicht war, für die flüssige Legierung eine Begriffsbestimmung zu geben, so ist dies für die erstarrte schwer möglich. Die Definition müßte alle unter a) bis e) aufgeführten Punkte umfassen. Man kann nur sagen, daß eine erstarrte Legierung eine erstarrte Lösung von Metallen (oder Metallen und Metalloiden) darstellt.

Nicht zu verwechseln ist eine erstarrte Lösung mit einer festen Lösung. Die letztere ist oben unter b) definiert worden. Die erstarrte Lösung braucht nicht notwendigerweise eine Lösung zu bleiben; die Löslichkeit kann, wie oben gezeigt, ganz oder teilweise aufgehoben werden. Der Ausdruck soll nur andeuten, daß im flüssigen Zustand eine Lösung bestand; was während und nach der Erstarrung erfolgt, darüber besagt der Ausdruck gar nichts.

2. Erstarrungspunkt und Erstarrungsbereich.

Die Erstarrung eines reinen Metalls vollzieht sich bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem **Erstarrungspunkt**. Die Erstarrung einer Legierung hingegen vollzieht sich in der Mehrzahl der Fälle innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, das von der Temperatur des Beginns der Erstarrung und der Temperatur des Endes der **Erstarrung** begrenzt ist. Demzufolge schmilzt auch die Legierung nicht bei einem einheitlichen Schmelzpunkt, wie die reinen Metalle, sondern sie beginnt zu schmelzen bei einer Temperatur, die etwa der Temperatur des Endes der Erstarrung entspricht, und ihre Schmelzung ist, wenn die Erhitzung genügend langsam geführt wird, so daß das Gleichgewicht völlig erreicht werden kann, bei der Temperatur des Beginnes der Erstarrung beendet.

Einheitliche Erstarrungs- (bzw. Schmelz-) Punkte haben außer den reinen Metallen noch solche chemischen Verbindungen dieser Metalle, die bei der Erstarrungstemperatur beständig sind, sowie einige ganz vereinzelte Legierungen, die im folgenden näher besprochen werden sollen.

Eine **Legierungsreihe** bestehe aus den beiden Metallen A und B. Die Endglieder dieser Reihe, die reinen Metalle A und B haben dann einen einheitlichen Erstarrungspunkt, die übrigen zwischen A und B möglichen Legierungen haben dagegen im allgemeinen ein Erstarrungsbereich. Unter gewissen Umständen kann aber unter den unendlich vielen zwischen A und B möglichen Legierungen eine einzige vorkommen,

deren Erstarrungsbereich ebenfalls auf Null zusammenschrumpft, die also auch bei einer bestimmten Temperatur (dem Erstarrungspunkt) aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht und umgekehrt.

3. Erstarrungsbild oder c-t-Bild.

Da während der Erstarrung in dem Maße latente Schmelzwärme frei wird, in dem sich feste Krystalle bilden, so muß diese frei werdende

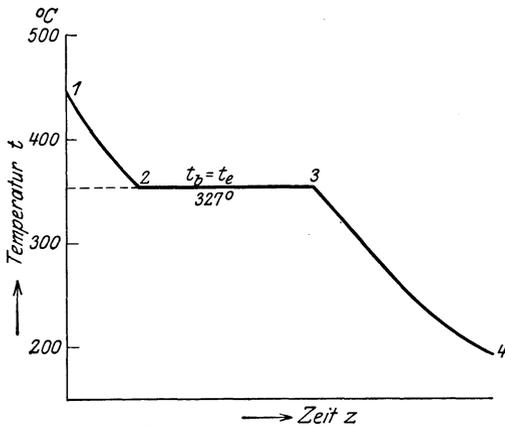


Fig. 2. z-t-Bild für reines Blei.

Wärme den Temperaturabfall verzögern. Das geht bei einheitlichen Stoffen so weit, daß die Temperatur so lange unverändert bleibt, als die Erstarrung noch nicht beendet ist, oder mit anderen Worten, solange noch fester und flüssiger Stoff nebeneinander bestehen. Wir benutzen diesen Umstand ja, um bei den Thermometern den Nullpunkt festzustellen (in einer Mischung von Eis und Wasser). Bringt man in eine flüssige

Legierung ein Thermometer, oder bei höheren Schmelztemperaturen ein Pyrometer, überläßt die Legierung der gleichmäßigen Abkühlung und beobachtet in bestimmten Zeitabschnitten die durch das Thermometer oder Pyrometer angezeigte Temperatur, so kann

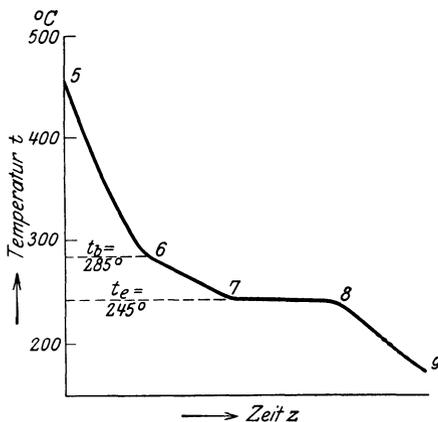


Fig. 3. z-t-Bild für Legierung von 95% Blei mit 5% Antimon.

man ein sogenanntes z-t-Bild aufzeichnen, indem man die Zeit z der betreffenden Temperaturbeobachtung als Abszisse und die Temperatur t selbst als Ordinate aufträgt.

Für reines Blei würde das Bild aussehen wie in Fig. 2. Man habe beispielsweise den Versuch bei 450° begonnen, bei der das Blei flüssig ist. Das Gefäß mit dem flüssigen Blei werde unter Vermeidung von Luftzug an der Luft ungestört der Abkühlung überlassen. Die Temperatur wird infolgedessen gleichmäßig sinken nach 1,2. Bei 2 beginnt die Erstarrung einzusetzen. Die Temperatur

bleibt infolgedessen unverändert von 2 bis 3. Die Erstarrung beginnt bei 2 und ist bei 3 beendet, ohne daß inzwischen die Temperatur gesunken ist. Erst nach völliger Erstarrung kann weitere Abkühlung nach 3, 4 vor sich gehen.

Eine Legierung von 95% Blei und 5% Antimon ¹⁾ verhält sich nach Fig. 3. Hier wird in der Linie bei 6 ein Knick bemerkbar. Der Temperaturabfall wird von 6 ab langsamer, die Kurve verläuft von 6 ab flacher als vorher. Dies rührt davon her, daß sich bei 6 Krystalle auszuscheiden beginnen, die sich bei näherer Untersuchung als Bleikrystalle darstellen, und daß die bei der Ausscheidung dieser Krystalle frei werdende Schmelzwärme die Abkühlung verzögert. Punkt 6 entspricht somit dem Beginn der Erstarrung ($t_b = 285^\circ$). Die Bleiausscheidung setzt sich fort bis Punkt 7. Von da ab bleibt die Temperatur bis zum Punkt 8 unverändert, während sich ein Gemisch von Blei- und Antimonkryställchen gleichzeitig abscheidet. Bei 8 ist die Erstarrung beendet (Ende der Erstarrung $t_e = 245^\circ$); die Kurve fällt nun wieder gleichmäßig nach 8, 9 ab. Der Erstarrungsbereich liegt zwischen $t_b = 285^\circ$ und $t_e = 245^\circ$.

Man nennt die Temperaturen t_b und t_e , bei denen eine Verzögerung der Abkühlung einsetzt oder Temperaturstillstand eintritt, Haltepunkte. In Fig. 2 fallen t_b und t_e aufeinander bei 327° ; es besteht also nur ein Haltepunkt.

Ähnliche z-t-Bilder wie in Fig. 3 erhält man auch für die übrigen zwischen Blei und Antimon möglichen Legierungen. Man kann nun die in den z-t-Bildern für die verschiedenen Blei-Antimon-Legierungen niedergelegten Beobachtungsergebnisse zu einem einzigen Schaubild zusammenfassen, wenn man die Gehalte c der verschiedenen Legierungen an Antimon als Abszissen aufträgt, wie in Fig. 4 ²⁾, und die bei den einzelnen Legierungen beobachteten Haltepunkte t_e und t_b als Ordinaten zu den zugehörigen Abszissen c aufzeichnet. Das Ergebnis der in Fig. 3 dargestellten Untersuchung ist dann in Fig. 4 wiedergegeben durch die Abszisse $c = 5$ und durch die beiden Punkte F und G, deren Ordinaten $t_b = 285^\circ$ und $t_e = 245^\circ$ den beiden Haltepunkten entsprechen. Das so erhaltene Schaubild Fig. 4 soll als ein c-t-Bild bezeichnet werden (Abszisse c = Konzentration an Antimon, Ordinate t = Haltepunkte), zuweilen führt es auch den Namen Erstarrungsbild. Verbindet man die Punkte, welche dem Beginn der Erstarrung für verschiedene Legierungen entsprechen, so erhält man den Linienzug ABC; verbindet man die das Ende der Erstarrung darstellenden Punkte, so ergibt sich die Linie DBE, wobei die Punkte D und E nahezu auf den Ordinaten PbA und SbC durch die Abszissen 0 und 100 liegen. Der senkrechte Abstand der Linien ABC für den Beginn und der Linie DBE für das Ende der Erstarrung gibt die Größe des Erstarrungsbereiches an; z. B. ist für die Legierung $c = 5\%$ Antimon dieser Abstand FG. Die Linie des Beginns der Erstarrung sinkt von A über F nach B mit

¹⁾ Wenn nichts Besonderes erwähnt, sind im folgenden immer Gewichtsprozent gemeint.

²⁾ Nach Gontermann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 419; 1907 und Loebe, Metallurgie 8, 7; 1911.

steigendem Gehalt der Legierung an Antimon; ebenso sinkt die Linie CB von C aus mit steigendem Zusatz von Blei zum Antimon, so daß die Linie des Beginns der Erstarrung aus zwei Kurvenästen AB und CB gebildet wird, die sich in B schneiden. Das Ende der Erstarrung wird für alle Legierungen durch die Gerade DBE dargestellt, findet also für alle Legierungen des Bleis mit Antimon bei der gleichen Temperatur 245° statt.

Nur bei einer einzigen Legierung, nämlich der mit 13% Antimon, ist der Erstarrungsbereich Null, da bei B sich die Linie des Beginns der Erstarrung t_b mit der des Endes der Erstarrung t_e berührt. Diese Legierung mit 13% Antimon nimmt also innerhalb der Legierungsreihe eine ganz besondere Ausnahmestellung ein, indem sie sich bezüglich

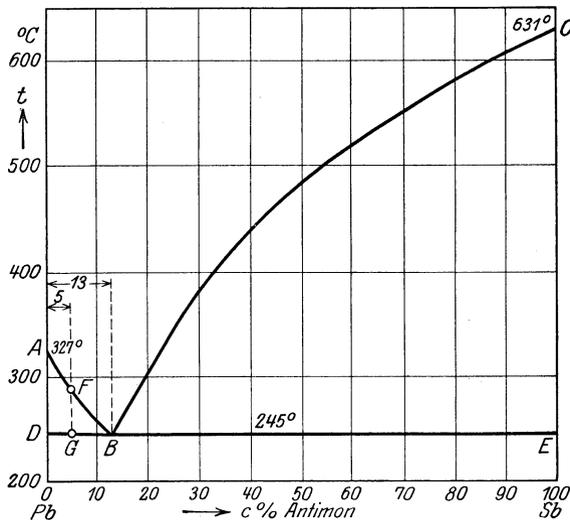


Fig. 4. c-t-Bild der Blei-Antimon-Legierungen.

des Erstarrungsbereiches wie reines Blei und reines Antimon verhält. Da der Erstarrungspunkt dieser Legierung niedriger liegt als der Beginn der Erstarrung aller sonstigen Legierungen zwischen Blei und Antimon, sie also bis zu einer tieferen Temperatur flüssig bleibt als diese, hat sie den Namen eutektische, d. h. gutflüssige Legierung erhalten. Den Punkt B bezeichnet man als den eutektischen Punkt, die Linie DBE als die eutektische Linie, die Ordinate dieser Linie t_e als die eutektische Temperatur.

Die Beobachtung hat ergeben, daß sich bei der Legierungsreihe Blei-Antimon längs des Zweiges AB Bleikristalle, längs des Zweiges CB Antimonkristalle aus der noch flüssigen Mutterlauge abzuschneiden beginnen, und zwar so lange, bis die übrigbleibende Mutterlauge die eutektische Zusammensetzung 13% Antimon neben 87% Blei erreicht hat. Diese Mutterlauge erstarrt dann bei 245° , und zwar unter gleichzeitiger

Abscheidung von Antimon- und Bleikryställchen zu einer innigen, gewöhnlich nur bei sehr starker Vergrößerung unter dem Mikroskop sichtbaren Mischung, der eutektischen Mischung oder dem Eutektikum.

Bei allen Legierungen mit 0–13% Antimon haben sich erst Bleikrystalle aus der flüssigen Mutterlauge ausgeschieden, in der sie schwimmen, bis diese Mutterlauge schließlich nach Erreichen der eutektischen Zusammensetzung bei 245° zum Eutektikum erstarrt. Das Gefüge muß also nach der Erstarrung aus primären Bleikrystallen gebildet sein, die innerhalb des sekundär gebildeten eutektischen Gemisches von winzigen Antimon- und Bleikryställchen liegen. Je mehr sich der Antimongehalt der Legierung der eutektischen Zusammensetzung ($c = 13\%$ Antimon) nähert, um so mehr überwiegt die Menge des Eutektikums im Gefüge, um so mehr treten die zuerst ausgeschiedenen Bleikrystalle zurück, bis schließlich bei 13% Antimon das Gefüge nur noch aus eutektischem Gemisch besteht. Geht man im Antimongehalt

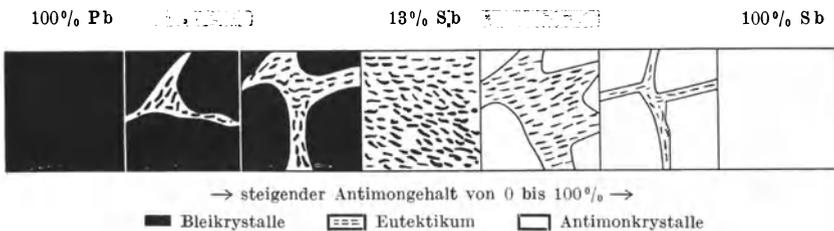


Fig. 5.

der Legierung über 13% hinaus, so wird das Gefüge aus erstlich ausgeschiedenen Antimonkristallen gebildet, die in der später erstarrten eutektischen Mischung eingebettet liegen. Bei 13% Antimon ist die Menge dieser erstlichen Antimonkristalle Null, mit steigendem Antimongehalt steigt sie und drückt schließlich mit Annäherung an den Gehalt 100% Antimon das Eutektikum zurück.

Die Gefügeverhältnisse werden also mit steigendem Antimongehalt so sein, wie es in Fig. 5 schematisch dargestellt ist. Die schwarz gezeichneten Flächen bedeuten darin Bleikrystalle, die weißen Antimonkristalle und die gestrichelten Flächen stellen das Eutektikum aus Blei- und Antimonkryställchen dar. Dieses letztere Gemenge entsteht durch den Zerfall der Mutterlauge mit 13% Antimon und 87% Blei bei 245°. Das Gemenge hat also auch dieselbe durchschnittliche Zusammensetzung wie diese Mutterlauge.

4. Quantitative Analyse mit Hilfe des Eutektikums.

Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung des Eutektikums läßt sich zur qualitativen, in manchen Fällen auch zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer aus 2 Bestandteilen bestehenden Legierung verwenden.

Man weiß, daß eine Legierung mit dem Gefüge nach Fig. 5, 3. Quadrat von links, bestehend aus Bleikristallen und eutektischem Gemisch, einen Gehalt unter 13% Antimon, ebenso, daß eine Legierung, die wie in Fig. 5, 5. Quadrat von links, aus Antimonkristallen und Eutektikum aufgebaut ist, einen Gehalt über 13% Antimon haben muß.

Man kann noch weiter gehen. Wenn man durch Schätzung oder Messung im Gefügebild feststellt, daß der Flächenanteil des Eutektikums an der ganzen beobachteten Fläche f_e % beträgt, und der übrige Teil der Fläche, nämlich $100 - f_e$ % aus Bleikristallen besteht, und wenn man berücksichtigt, daß bei $f_e = 100$ die Legierung 13% Antimon enthält, so ergibt sich der Gehalt x der untersuchten Legierung an Antimon aus der Proportion ¹⁾

$$f_e : 100 = x : 13,$$

mithin
$$x = \frac{13}{100} f_e.$$

a) Quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in gegossenem Kupfer.

Diese gründet sich auf das oben Gesagte. Durch experimentelle Ermittlung des c-t-Bildes der Legierungsreihe Kupfer-Kupferoxydul ist festgestellt (Heyn, Mitt. K. Techn. Versuchsanst. 1900, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1902), daß es denselben kennzeichnenden Verlauf zeigt, wie Fig. 4. Dem Punkte A entspricht der Erstarrungspunkt des reinen Kupfers 1084°, dem Eutektikum B die Temperatur 1065° und die Zusammensetzung 3,4–3,5% Cu₂O. Es müssen also Legierungen des Kupfers mit weniger als 3,4–3,5% Cu₂O aus Eutektikum bestehen, in das Kupferkristalle eingelagert sind, während Legierungen mit höherem Gehalt als 3,4–3,5% Cu₂O neben dem Eutektikum Kupferoxydulkristalle aufweisen müssen, wie dies aus Fig. 6 (Schliff, nicht geätzt. Vergr. 116fach) hervorgeht.

Das quantitative Verfahren ist nur geeignet für Legierungen mit 0–3,5% Cu₂O, bei höheren Gehalten hat die quantitative Feststellung auch wenig praktisches Interesse. Das Verfahren beruht darauf, daß man durch Schätzung oder mit Hilfe des Planimeters (s. S. 16) den Flächenanteil des Eutektikums in Prozenten ermittelt. Dieser sei f_e . Da das Eutektikum 3,4% Cu₂O enthält, so hat man die Proportion:

$$f_e : 100 = x : 3,4 \text{ oder } x = 0,034 f_e \% \text{ Cu}_2\text{O}^1).$$

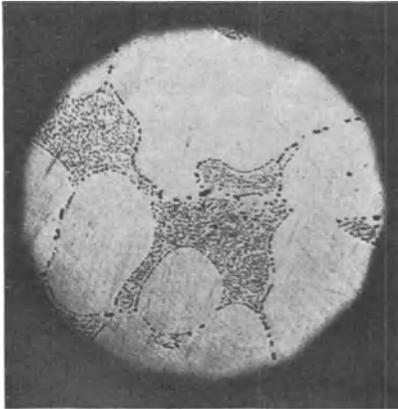
Der Sauerstoffgehalt ergibt sich dann in der bekannten Weise zu

$$0,034 f_e \cdot \frac{16}{144} = 0,034 f_e \cdot \frac{1}{9} = 0,00378 f_e \% \text{ O}.$$

Der Umstand, daß bereits ein Sauerstoffgehalt von 0,378% ausschließlich Eutektikum im Gesichtsfeld, also $f_e = 100\%$ ergibt, bedingt die hohe Genauigkeit des angegebenen Meßverfahrens.

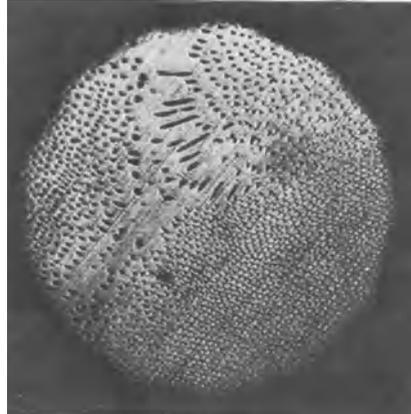
¹⁾ Unter Vernachlässigung des geringfügigen Fehlers infolge der Verschiedenheit der spez. Gewichte. S. Martens-Heyn, II A, Abs. 59.

Da durch das Warm Schmieden und Warmwalzen das Gefüge eine Veränderung erfährt, so daß das Kupferoxydul sich im Kupfer verteilt



1,16% Cu_2O . (Vergr. 116fach.)
Kupferkristalle + Eutektikum.
 $f_e = 33\%$.

Fig. 6a.

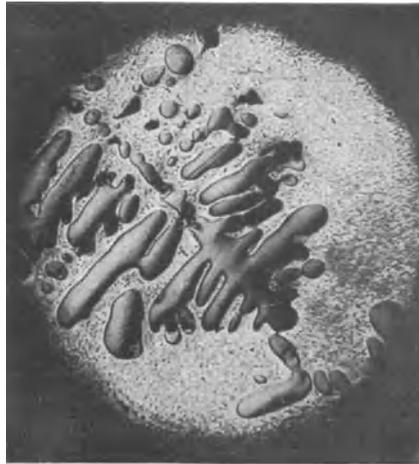


3,4% Cu_2O . (Vergr. 116fach.)
Eutektikum.
 $f_e = 100\%$.

Fig. 6b.

und den kennzeichnenden eutektischen Aufbau verliert, ist das Verfahren quantitativ nur anwendbar für Gußkupfer, insbesondere zur Kontrolle des Raffinierverfahrens. Bei geschmiedetem und gewalztem Kupfer kann es nur noch qualitativ zum Zweck der Schätzung verwendet werden.

Durchführung des Verfahrens: Die Kupferprobe wird mit der Kaltsäge durchschnitten. Die Schnittfläche wird mittels Hobelstahl überschlichtet und dann in der früher beschriebenen Weise geschliffen und poliert. Die ganze Arbeit kann bei nicht zu großen Proben in $\frac{1}{2}$ Stunde beendet sein. Eine Nachbehandlung der Schlifffläche ist nicht nötig, da das



9,0% Cu_2O . (Vergr. 116fach.)
Eutektikum + Kupferoxydulkrystalle.

Fig. 6c.

Kupferoxydul unter dem Mikroskop himmelblau in dem lachsroten Untergrund des Kupfers erscheint. Man beobachtet unter dem Mikroskop

bei schwacher Vergrößerung, die ausreicht, um die Umgrenzung des Eutektikums deutlich erkennen zu lassen. Stärkere Vergrößerung ist zu vermeiden, da sonst die Messung innerhalb eines zu kleinen Gesichtsfeldes geschieht und nicht einem guten Durchschnitt entspricht.

Ein geübtes Auge kann bereits durch Schätzen, ohne Messung, den Flächenanteil des Eutektikums für die meisten Zwecke genügend genau ermitteln; für weniger Geübte empfiehlt es sich, eine Mustersammlung zu Hilfe zu nehmen. Diese erhält man dadurch, daß man Schliche von Kupfersorten mit steigenden Kupferoxydulgehalten in geeigneter Abstufung zusammenstellt und durch Schätzen mit dem Auge die zu untersuchende Probe in diese Abstufung einreihet.

Die Skala von Kupfersorten mit steigenden Oxydulgehalten kann man in folgender Weise herstellen. Man geht von einem Kupfer aus, das frei von Kupferoxydul ist, wovon man sich am sichersten durch die mikroskopische Analyse überzeugt. Dieses Kupfer schmilzt man in Tiegeln

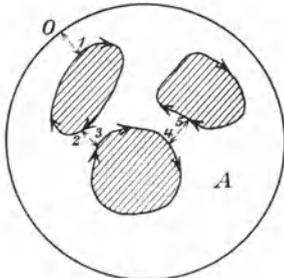


Fig. 7.

aus Biskuitporzellan mit abgewogenen Mengen Kupferoxydul in steigenden Verhältnissen in einer Atmosphäre aus Kohlendioxyd zusammen. Luftzutritt ist zu vermeiden. Die flüssigen Schmelzen sind gut mittels eines Porzellanstäbchens durchzurühren. Die einzelnen Schmelzen werden in der üblichen Weise durchgeschnitten, geschliffen, poliert und dann in einer übersichtlichen Weise zusammengestellt.

Schließlich ist noch ein Weg gangbar, der unabhängig von der Schätzung ist und auch von Ungeübten besritten werden kann. Man verwendet ein oder mehrere Lichtbilder des zu untersuchenden Kupfers, die sich über ein größeres Gesichtsfeld erstrecken, und mißt die Fläche f_e wie folgt:

In Fig. 7 soll die schraffiert gezeichnete Fläche schematisch das Eutektikum darstellen. Von irgend einem Anfangspunkte 0 aus geht man mit der Planimeterspitze nach einem Punkte 1 und befährt dann die schraffierten Inseln immer in der Richtung des Uhrzeigers auf dem Wege 1 2 3 4 5 5 4 3 2 1 0, so wie es die eingezeichneten Pfeile angeben. Die Ablesung am Planimeter zu Beginn der Messung, als die Spitze bei 0 war, sei a , die Ablesung am Ende der Messung, als die Spitze wieder nach 0 zurückgekehrt war, sei b . Dann ist die Fläche des Eutektikums $u_1 = (a - b) C$, wobei C die Konstante des Instrumentes bezeichnet. Man setzt nun mit der Planimeterspitze wieder bei 0 ein, macht an der Rolle die Ablesung c und umfährt mit der Spitze den äußeren Umfang des Gesichtsfeldes. Nach Rückkehr zu 0 sei die Ablesung d . Die ganze Fläche des Gesichtsfeldes ist nun $u_2 = (c - d) C$, wobei C wieder die Konstante des Instrumentes sei. Folglich ergibt sich $f_e = \frac{u_1}{u_2} 100$.

Man muß darauf achten, daß die Planimeterspitze auf den Verbindungsstrecken 01, 23, 45 beim Hin- und Rückgang möglichst genau verbleibt. Denn, wenn auf dem Hinweg eine andere Bahn beschrieben wird, wie auf dem Rückweg, so addieren sich die von den beiden Bahnen eingeschlossenen Flächen zu der gesuchten Fläche und verursachen einen entsprechenden Fehler.

Das mikroskopische Verfahren der quantitativen Sauerstoffbestimmung ist besonders bei kleinen Gehalten an Sauerstoff empfindlicher als das analytische.

b) Quantitative und schätzungsweise Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisenkohlenstoff-Legierungen.

Während das unter a) beschriebene Verfahren dem üblichen analytischen (Reduktion mit Wasserstoff und Wägen des entstandenen Wassers) zum mindesten ebenbürtig ist und bei der nötigen Übung und bei Vorhandensein der erforderlichen Einrichtung schneller als dieses durchgeführt werden kann, kommt das metallographische Verfahren der Kohlenstoffbestimmung nur in beschränkten Fällen als Ersatz der analytischen Ermittlung durch Verbrennen des Eisens im Sauerstoffstrom in Betracht. Es ist aber besonders dann am Platze, wenn es sich darum handelt, örtliche Verschiedenheiten des Kohlenstoffgehaltes innerhalb einer Eisenprobe schnell und sicher festzustellen, und ist für diesen Zweck unersetzlich.

Das Verfahren gründet sich auf folgende Tatsachen: Tief unterhalb der Erstarrungstemperatur vollzieht sich in den Eisenkohlenstoff-Legierungen infolge Allotropie des Eisens eine Umwandlung, die mit ebenso durchgreifenden Umkrystallisationen verbunden ist, wie wir sie bereits beim Übergang der Legierungen aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand kennen gelernt haben. Das c-t-Bild dieser Umwandlung ist dem der Blei-Antimonlegierungen für die Erstarrung ganz analog. Es zeigt wie dieses einen eutektischen Punkt, und zwar bei einem Kohlenstoffgehalt von 1%. Es handelt sich dabei um ein System von Eisen und Eisencarbid Fe_3C . Das Eutektikum stellt sich unter dem Mikroskop als ein inniges Gemenge von Eisen- und Carbidlamellen dar. In den Legierungen mit weniger als 1% Kohlenstoff (untereutektische Legierungen) finden sich Eisen-(Ferrit-)krystalle in einer Grundmasse des Eutektikums, das den Namen Perlit erhalten hat. Die eutektische Legierung mit 1% Kohlenstoff besteht nur aus Perlit. In den über-eutektischen Legierungen, mit über 1% Kohlenstoff, treten in der Perlit-Grundmasse Krystalle von Eisencarbid (Zementit) auf.

Stellt man hier wieder planimetrisch den Flächenanteil f_e des Perlits im Verhältnis zur Fläche des gesamten Gesichtsfeldes fest und multipliziert diesen Wert f_e mit $\frac{1}{100}$, so erhält man den Kohlenstoffgehalt der Legierung. Die Bestimmung ist recht genau in geschmiedeten und gewalzten Eisenkohlenstoff-Legierungen, sowie in gut geglühten Stahlgüssen bis hinauf zu etwa 0,4% Kohlenstoff. Bei höheren Kohlenstoffgehalten und auch bei niederen in gegossenen und nicht genügend ge-

glühten Legierungen ist die Bestimmung nicht anwendbar, weil der freie Ferrit (außerhalb des Perlits) nicht deutlich mehr von dem Ferrit innerhalb des Perlits unterscheidbar ist. Wohl aber leistet auch in letzteren Fällen das Verfahren zur qualitativen Schätzung noch wertvolle Dienste.

Zur Durchführung des Verfahrens der mikroskopischen Kohlenstoffbestimmung ist der Schliff in der gewöhnlichen Weise herzustellen. Die Ätzung wird mit alkoholischer Salz- oder Pikrinsäure vorgenommen.

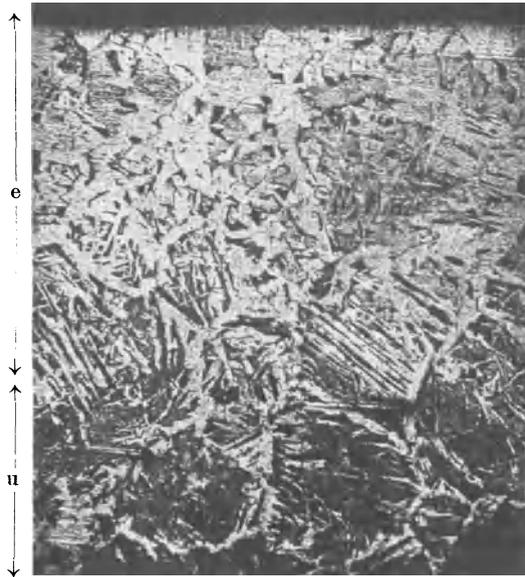


Fig. 8. Flußstahl mit ursprünglich 0,49% Kohlenstoff.

Bei e: Entkohlte Oberflächenschicht. Bei u: Ursprünglicher Kohlenstoffgehalt. (Vergrößerung 112fach.)

Danach erscheint der Perlit bei schwacher Vergrößerung dunkel (gelblich, bräunlich), während der Ferrit hell bleibt. (Bei stärkerer Vergrößerung erst zeigt der Perlit seinen Charakter als Gemenge von Ferrit und Zementit.)

Als Beispiel diene Fig. 8. Sie stellt in 112facher Vergrößerung eine Stelle eines Querschliffes durch einen Stab 26×26 mm aus Flußstahl dar, und zwar einen Teil dicht an der Oberfläche. Der Stab war nach dem Schmieden $\frac{1}{2}$ Stunde bei 1200° ausgeglüht worden. Die Folge davon war eine Entkohlung der Oberfläche, die in Fig. 8 oben liegt. Im unteren Teil des Bildes ist noch der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt der Probe (0,49%) erhalten. Das Gefüge besteht dort zum größten Teil aus schwarz erscheinendem Perlit, zwischen dem helle Ferritadern liegen. Eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ist hier

nicht möglich, weil die Grenze von 0,4⁰/₀ Kohlenstoff bereits überschritten ist. Wohl aber kann man an der deutlichen Abnahme des Perlites nach der Oberfläche der Probe zu die Abnahme des Kohlenstoffes qualitativ feststellen. Unmittelbar an der Oberfläche ergibt die Schätzung der Perlitfläche etwa 10⁰/₀, also einen Kohlenstoffgehalt von 0,1⁰/₀. Die Dicke der entkohlten Schicht beträgt etwa 0,5 mm.

Die oben aus dem Gefügebild sich ohne weiteres ergebenden Feststellungen würden auf rein analytischem Wege nur recht umständlich erzielbar sein. Man hätte dünne Schichten von vielleicht 0,1 mm Dicke der Reihe nach abhobeln und in den entnommenen Spänen getrennt den Kohlenstoff analytisch ermitteln müssen, um zu dem gleichen Überblick zu gelangen.

II. Unterschiede in der Verteilung der Bestandteile innerhalb der Legierungen. Ihre Feststellung und ihre Bedeutung für die Probeentnahme zur Analyse.

1. In vielen Fällen ist es für die Wertbemessung von Metallen und Legierungen von viel größerer Bedeutung, Aufschlüsse über etwaige ungleichmäßige Verteilung der Legierungsbestandteile und über die Gesetze dieser Verteilung zu erhalten, als nur die durchschnittliche Zusammensetzung zu kennen, wie sie die übliche Analyse an die Hand gibt.

Umfangreiche Forschungsreihen über den Einfluß einzelner Stoffe auf die Eigenschaften von Legierungen sind ergebnislos geblieben und haben zu sich widersprechenden Schlüssen geführt, weil eben der Einfluß dieser ungleichmäßigen Verteilung des Stoffes und der Verteilungsgrad unter Umständen den Einfluß der durchschnittlichen Menge des Stoffes überdeckt.

So ist es bekannt, daß der frei als Graphit ausgeschiedene Kohlenstoff in grauen Gußeisensorten die Festigkeit des Gußeisens ganz wesentlich anders beeinflußt, je nachdem ob dieselbe Menge freier Kohlenstoff in Form ganz feiner Pünktchen in der Masse des Eisens gleichmäßig verteilt liegt, oder ob sich der freie Kohlenstoff in Form von mehr oder weniger groben Graphitblättchen ausgeschieden hat. Im ersteren Falle ist die Festigkeit ganz wesentlich höher. Eine Untersuchung über den Einfluß des Graphites auf die Festigkeit des Gußeisens, die diese Wirkung der Verteilung unberücksichtigt läßt, würde zu keiner Aufklärung, sondern höchstens zu Trugschlüssen führen.

Hier ist nun die metallographische Prüfung ein sicherer Wegweiser. Sie gibt Aufschluß über die Verteilung und über die Gesetze dieser Verteilung, über den Verteilungsgrad, und ist somit eine notwendige Ergänzung der chemischen Analyse.

2. Die Ursachen, die zu ungleichmäßiger Verteilung der Legierungsbestandteile führen, sind äußerst mannigfach; eine der bedeutsamsten ist die Seigerung. Da, wie früher auseinandergesetzt, bei den meisten Legierungen die Erstarrung innerhalb eines Temperaturbereiches erfolgt, und da innerhalb dieses Bereiches flüssige Mutterlauge neben festen

Krystallen besteht, so kann es vorkommen, daß sich die Mutterlauge von den Krystallen infolge von Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes trennt. Die Krystalle können dann in der Flüssigkeit aufsteigen, wenn sie leichter als diese sind, oder in ihr untersinken, wenn ihr spezifisches Gewicht größer ist. Man nennt diese Trennung die Seigerung. Sie wird begünstigt durch langsame Abkühlung während der Erstarrung; schnellere ¹⁾ Abkühlung wirkt ihr in vielen Fällen entgegen, ebenso Bewegung der Legierung während der Erstarrung.

a) Seigerungen in Legierungen von Blei und Antimon, sowie von Blei, Antimon und Zinn.

Fig. 9 zeigt in etwa natürlicher Größe ein längs durchgeschnittenes Blöckchen von 80% Blei mit 20% Antimon. Die Schmelzung erfolgte

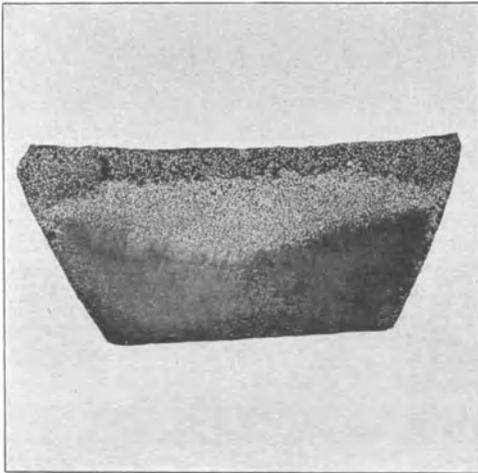


Fig. 9.

in einem dünnwandigen eisernen Tiegel; die Erstarrung ging ziemlich schnell vor sich. Trotzdem war genügend Zeit vorhanden, um die in der Figur sichtbare starke Entmischung herbeizuführen. Infolge der Ätzung mit Salpetersäure 1:5 erscheinen die bleireicheren Teile dunkler, während die Antimonkrystalle hell aussehen. Diese Krystalle sind in dem oberen Teil des Blöckchens stark angereichert, während der untere Teil vorwiegend aus eutektischer Mischung mit 13% Antimon besteht. (Der Charakter der eutektischen Mischung als inniges Ge-

mische von Blei- und Antimonkryställchen wird erst bei stärkerer Vergrößerung erkennbar.) Die Antimonkryställchen sind in einiger Entfernung unter der Oberfläche besonders häufig; wegen der frühzeitigen Erstarrung der Oberflächenkruste konnten sie nicht alle bis zur Oberfläche aufsteigen.

Die Kenntnis dieser ungleichmäßigen Verteilung des Antimons im Blöckchen ist wichtig für die Probeentnahme zur chemischen Analyse. Würde man zu diesem Zweck das Blöckchen an verschiedenen Stellen anbohren, so würde die Analyse der Bohrspäne verschiedener Löcher sehr verschiedene Werte für den Antimongehalt ergeben. Ein Bohrloch, das z. B. nur in den unteren Teil hineinragt, würde etwa

¹⁾ Es gibt auch Fälle, wo schnelle Abkühlung zu örtlich ungleichmäßiger Verteilung der Legierungsbestandteile führt. Es soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

13^o/_o Antimon liefern. Je mehr man mit dem Bohrloch in die antimonreicheren Stellen des Blöckchens (in denen der Antimongehalt bis zu 60^o/_o ansteigt) hineinkommt, um so höher wird man den Antimongehalt finden. Auch dadurch, daß man das Bohrloch ganz durch das Blöckchen hindurchführt, kann man darüber nicht hinwegkommen, da das Ergebnis eben immer wieder von der Lage des Loches im Blöckchen abhängt. Die einzige Möglichkeit, eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen, besteht darin, daß man das Blöckchen in der Mitte längs durchsägt, die Probestäbe durch Abhobeln über die ganze Sägeschnittfläche herstellt und gut durcheinandermischt.

Ähnliche Erscheinungen stellen sich auch bei gewissen Lagermetallen ein. So zeigt z. B. Fig. 10a in etwa natürlicher Größe den Längsdurchschnitt durch ein Blöckchen einer Legierung mit 30^o/_o Blei,

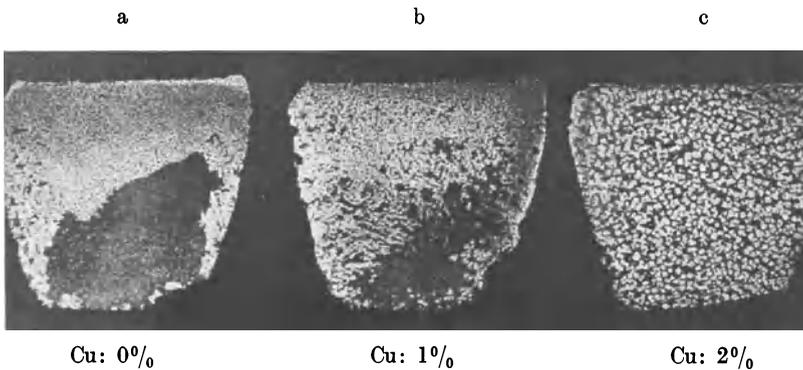


Fig. 10. Seigerung in Lagermetall (30^o/_o Pb, 50^o/_o Sn, 20^o/_o Sb mit verschiedenen hohen Kupferzusätzen).

50^o/_o Zinn und 20^o/_o Antimon. Der nach Ätzung mit alkoholischer Salzsäure grau erscheinende Fleck zeigt eine Stelle geringeren Antimongehaltes an, während die heller aussehende Fläche mit antimonreicheren Krystallen stärker durchsetzt ist. Die Figur 10 läßt gleichzeitig erkennen, daß durch steigenden Kupferzusatz zur Legierung die Neigung zur Seigerung vermindert und schließlich ganz aufgehoben wird (Heyn und Bauer, Untersuchungen über Lagermetalle. Verh. Ver. Bef. Gewerbefl. 1914, Beiheft). Die Fig. 10b zeigt die Wirkung eines Kupferzusatzes von 1^o/_o, Fig. 10c die eines Zusatzes von 2^o/_o. Im letzteren Falle ist die Verteilung der antimonreichen Krystalle völlig gleichmäßig geworden.

Ein Lagermetall wie in Fig. 10a würde sich in einem Lagerausguß ganz verschieden verhalten, je nachdem, ob die antimonreicheren oder die antimonärmeren Stellen mit dem Wellenzapfen in Berührung stehen.

b) Nachweis der Phosphorseigerungen in Flußeisen und Flußstahl.

Als ein sehr brauchbares Mittel hat sich die Ätzung mit Kupferammoniumchlorid erwiesen. (Vgl. Heyn, Einiges über das Kleingefüge

des Eisens. Stahl u. Eisen 1899, Nr. 15 u. 16. — Heyn, Einiges aus der metallographischen Praxis, Stahl u. Eisen 1906, 8. — Heyn: Bericht über Ätzverfahren zur makroskopischen Gefügeuntersuchung des schiedbaren Eisens und die damit zu erzielenden Ergebnisse. Intern. Verb. f. d. Materialprüf. d. Techn. Brüssel 1906, Druckschrift 6 d. Auch: Mitt. K. Materialprüfungsamt, Gr.-Lichterfelde 1906, 253). Der Schliff braucht hierfür nicht einmal besonders sorgfältig poliert zu sein. Er wird nach Fig. 11 mit der Schlißfläche *S* nach oben in die Ätzflüssigkeit *F*

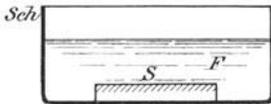


Fig. 11.

auf der polierten Fläche haften bleiben, sonst wird dort das Eisen vor der Ätzung geschützt und es bleiben kleine, spiegelnde, erhabene Inselchen in der geätzten Fläche stehen. Die Einwirkungsdauer der Ätzflüssigkeit beträgt 1–3 Minuten. Infolge des Austausches zwischen dem Eisen der Probe und dem Kupfer der Lösung scheidet sich auf der polierten Fläche schwammiges Kupfer ab. Die Probe wird nach Beendigung der Ätzung rasch in eine bereit stehende, mit Wasser gefüllte Schale übergeführt, in welche man am besten fort-dauernd frisches Wasser zuströmen läßt. Mit einem Wattebausch entfernt man unter dem Wasser den Kupferbeschlag. Wenn die richtige Stärke des Ätzmittels (10 g Kupferammoniumchlorid in 100 g Wasser) eingehalten wird, gelingt dies sehr leicht. Bei zu verdünnter Ätzflüssigkeit setzt sich das Kupfer fest auf dem Schliff ab, die Ätzung mißlingt dann. Zu starke Lösungen greifen zu stark und zu rasch an und bieten keinen Vorteil. Nach



Fig. 12. Ätzung mit Kupferammoniumchlorid. Äußerer Rahmen: Flußeisen mit 0,01% P; innerer Kern: Flußeisen mit 0,28% P.

Abspülen mit Wasser wird der Schliff noch mit etwas Alkohol übergossen und sodann rasch zwischen einem weichen Handtuch durch Tupfen (nicht Reiben) getrocknet. Die so geätzten Schlitze halten sich, ohne zu rosten, verhältnismäßig lange in gewöhnlicher Luft, beliebig lange in einem mit Chlorealcium getrockneten Raum.

Die Kupferammoniumchloridlösung färbt dunkel:

a) Den Perlit, so daß kohlenstoffreichere Stähle nach der Ätzung bei schwacher Vergrößerung dunkler erscheinen, als kohlenstoffärmere.

β) Durch bleibende Formänderung bei gewöhnlicher Temperatur (Kaltrecken) betroffene Stellen.

γ) Phosphorreichere Stellen. Diese erhalten eine kennzeichnende dunkle Färbung mit einem Stich ins Bronzefarbene.

Diese letztere Färbung ist so charakteristisch, daß sie mit denen nach α) und β) nicht zu verwechseln ist. Sollte man trotzdem im Zweifel sein, so zieht man die mikroskopische Nachprüfung bei stärkerer Vergrößerung (siehe S. 17, 18, 24, 25) heran.

Fig. 12 zeigt eine künstlich hergestellte Probe. In einen Rahmen von phosphorarmem Flußeisen (0,07% Kohlenstoff, 0,10% Mangan, 0,01% Phosphor) ist ein innerer Kern eines phosphorreichereren Flußeisens (0,08% Kohlenstoff, 0,27% Mangan, 0,28% Phosphor, ein Thomasmetall vor der völligen Entphosphorung) eingelassen. Beide sind dann zusammen geschliffen, poliert und mit Kupferammoniumchlorid 1 Minute lang geätzt worden. Man erkennt deutlich die Dunkelfärbung des inneren Teiles infolge der Ätzung.

Die Dunkelfärbung des inneren Teiles beruht darauf, daß die Ferritkristalle, die Eisenphosphid in Lösung enthalten, dunkler gefärbt werden als phosphorfreie oder phosphorärmere. Vermutlich ist dies die Folge der Bildung von Phosphorkupfer auf dem Schliff unter der Einwirkung

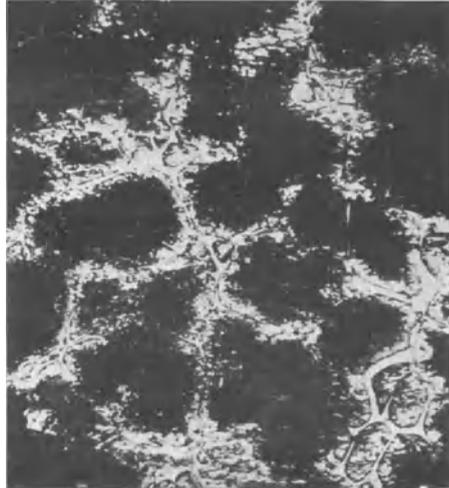


Fig. 13. Eisen mit 0,17% C, 0,19% Mn und 1,78% P. Ätzung mit Kupferammoniumchlorid. (Vergr. 120 fach.)



Fig. 14. Stahlstück an der Oberfläche entkohlt.



Fig. 15. b a: Umfang eines gestoßenen Loches im Flansch eines Flußeisenträgers (vgl. Fig. 16).

des Ätzmittels. Das reine Eisenphosphid wird dagegen vom Kupferammoniumchlorid nicht angegriffen, es bleibt hell, ähnlich wie das Eisencarbid (der Zementit). Da nun das Eisen nur etwas über 1% Phosphor als Phosphid in fester Lösung zu halten vermag (Stead, Eisen und Phosphor. Iron and Steel Institute 1900), so hört auch die Dunkelfärbung durch Kupferammoniumchlorid bei diesem Gehalte auf. Dies ergibt sich aus Fig. 13, die in 120facher Vergrößerung eine Stelle aus

einem noch nicht völlig entphosphorten Thomasmittel mit 0,17% Kohlenstoff, 0,19% Mangan und 1,78% Phosphor darstellt. Die hellen Adern von Eisenphosphid umgrenzen dunkel gefärbte Mischkristalle von Eisen und Phosphid, die mit letzterem gesättigt sind. Die Kupferammoniumlösung färbt also nur Ferritkristalle dunkel, deren Phosphorgehalt einen bestimmten, in der Nähe von 1% Phosphor liegenden Grenzbetrag nicht überschreitet. In schiedbaren Eisensorten wird diese Grenze selbst bei starker Seigerung nicht erreicht.

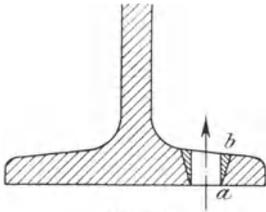


Fig. 16.

Für hochgekohtte Eisensorten, in denen das Gefugeelement Ferrit fortfällt und an seine Stelle der Zementit tritt, versagt die Kupferammoniumchlorid-Reaktion auf Phosphor. Wie bereits angedeutet, reicht die kennzeichnende Färbung der phosphorreichen Stellen aus, sie von kohlenstoffreicheren Stellen (b, α) und solchen, die Kaltreckung erfahren haben (b, β), zu unterscheiden. Es sollen aber trotzdem die besonderen mikroskopischen Kennzeichen angegeben werden, die in Zweifelfallen herangezogen werden können.

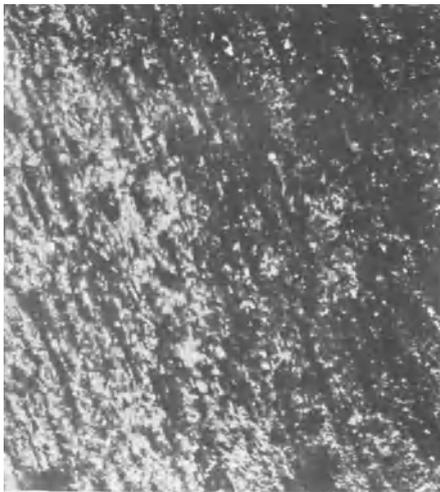


Fig. 17. atzfurchen infolge Kaltreckens von Flueisens. (Vergr. 365fach.)

Fig. 14 zeigt in etwa natürlicher Größe ein Stahlstück, das durch anhaltendes Glühen oberflächlich entkohlt ist. Man könnte irrtümlicherweise auf eine Phosphoranreicherung in dem inneren, durch die Ätzung dunkler gefärbten Teil schließen. Beobachtet man aber unter dem Mikroskop bei stärkerer Vergrößerung, so erkennt man, daß die verschieden starke Dunkelfärbung durch den Unterschied im Gehalt an Perlit bedingt ist. Am Rande ist die Perlitmenge fast Null, innen schließt sich der dunklere Kern mit dem höheren Perlitgehalt an. Der Kohlenstoff ist also in der Oberflächenschicht fast Null, und zwar ist dies die Folge

anhaltenden Glühens der Probe bei höheren Temperaturen, wodurch Entkohlung bewirkt wurde. Im Innern hat die Probe ihren ursprünglichen höheren Kohlenstoffgehalt beibehalten. Unter dem Mikroskop würde der Rand der Probe einen ähnlichen Anblick bieten wie Fig. 8.

Fig. 15 zeigt in etwa natürlicher Größe den in Fig. 16 rechts von b a gelegenen Teil eines Trägerflansches nach Ätzung mit Kupfer-

ammoniumchlorid. In der Richtung des Pfeiles ist durch den Flansch ein Loch kalt durchgestoßen worden. Infolge der bei der Lochung eingetretenen Kaltreckung ist der mit Kupferammoniumchlorid geätzte Schliff längs des Lochumfanges bei *b a* dunkel gefärbt (s. Absatz *b, β*). Eine Verwechslung mit Phosphorseigerung ist unmöglich, wenn man die betreffende Stelle bei stärkerer Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Man erhält dann ein ähnliches Bild wie in Fig. 17 (Vergrößerung 365fach). Hier liegen parallel zu den durch die Kaltreckung langgestreckten Ferritkristallen zahlreiche dunkle Furchen (Ätzfurchen), die von der Ätzflüssigkeit stärker ausgefressen wurden, und die Ursache der Dunkelfärbung des Schliffes längs *b a* sind. Sie sind ein sicheres Kennzeichen dafür, daß starke Kaltreckung stattgefunden hat.



Fig. 18. Flußeisenknüppel. Querschliff am Kopfende.

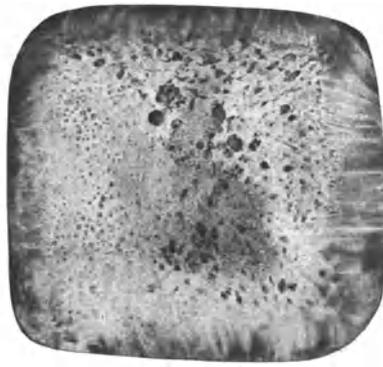


Fig. 19. Flußeisenknüppel. Querschliff am Fußende.

Als Beispiele für Phosphorseigerungen seien folgende Fälle erwähnt:

Die Fig. 18 und 19 stellen mit Kupferammoniumchlorid geätzte Schliffe quer durch einen Flußeisenknüppel in etwa natürlicher Größe dar. Fig. 18 entspricht dem Kopf-, Fig. 19 dem Fußende des Blockes, aus dem der Knüppel gewalzt wurde. Erfahrungsgemäß ist die Seigerung im Kopfende stärker als am Fußende. Dies wird durch einen Vergleich der Ätzproben in Fig. 18 und 19 bestätigt. Am Kopfende ist eine völlige Trennung in zwei Zonen sichtbar, eine hellere Randzone und eine dunklere Innen- oder Kernzone, beide voneinander durch eine dunkle, besonders phosphorreiche Grenzlinie getrennt. Die chemische Pauschalanalyse ergab:

	Kopfende		Fußende
	Rand	Kern	Rand und Kern
Kohlenstoff	0,08	0,11	0,09 %
Mangan	0,50	0,52	0,50 %
Phosphor	0,080	0,125	0,080 %

Auf Grund der Pauschalanalyse ist am Fußende keine Seigerung des Phosphors mehr nachweisbar. In Wirklichkeit ist sie aber doch auf

Grund der dunkleren Flecke in der Ätzprobe noch vorhanden; sie tritt aber gegenüber den schroffen Unterschieden im Kopfe stark zurück¹⁾.

Einen Fall starker Phosphorseigerung bietet ein Kesselblech, von dem ein Schliff in etwa natürlicher Größe in Fig. 20 wiedergegeben ist. Rand- und Kernzone sind deutlich voneinander geschieden. Die dunkle Färbung der Kernzone deutet auf höheren Phosphorgehalt; in den dunklen Streifen, die in der Kernzone eingebettet liegen, muß auf Grund

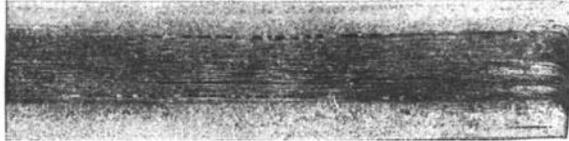


Fig. 20. Seigerung in einem Kesselblech.

der Ätzprobe der Phosphorgehalt besonders hoch sein. Die Analyse bestätigt dies:

In der hellen Außen(Rand)zone	0,088%	Phosphor
In der dunklen Kernzone, längs eines der dunklen Streifen	0,203%	„
Durchschnittlicher Phosphorgehalt im ganzen Blech	0,168%	„

c) Nachweis von Schwefelseigerungen in Eisenlegierungen.

Außer Phosphor nimmt auch der Schwefel an der Seigerung teil. Als spezifisches Mittel zum Nachweis von Schwefelseigerungen dient das Abdruckverfahren nach Heyn und Bauer.

Auf die Schlißfläche, die nicht besonders poliert zu werden braucht, wird ein Seidenläppchen gelegt und mit Quecksilberchloridlösung (10 g Quecksilberchlorid, 20 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,124 und 100 ccm destiliertes Wasser) durch einen Haarpinsel oder einen Wattebausch befeuchtet. An den Stellen, wo Schwefelmetalleinschlüsse liegen, wird der entwickelte Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelquecksilber das Lämpchen dunkel färben.

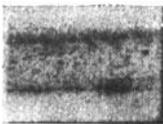


Fig. 21.
Schwefelabdruck.
Seigerung in
Kesselblech.

Ein Schwefelabdruck von einem Teil des in Fig. 20 abgebildeten Kesselblechschliffes ist in Fig. 21 in etwa natürlicher Größe wiedergegeben. Die Analyse bestätigt die mit dem Schwefelabdruckverfahren festgestellte Verteilung des Schwefels. Sie ergab:

¹⁾ Durch die Wiedergabe in Photographie und Druck ist Fig. 19 zu dunkel geworden; der Schliff ist in Wirklichkeit wesentlich heller. Fig. 18 hat etwa die natürliche Färbung.

In der hellen Außenzone	0,04%	Schwefel
In der dunkleren Innenzone längs eines dunklen Streifens	0,16%	„
Durchschnittlicher Gehalt im ganzen Blech .	0,10%	„

Die Wahl des Quecksilberchlorides zur Befeuchtung des Seidenläppchens ist wie folgt begründet. Phosphorreiche Stellen im Eisen, die vielfach neben den schwefelreichen mit auftreten, entwickeln Phosphorwasserstoff unter der Einwirkung der verdünnten Salzsäure. Letzterer gibt mit der salzsauren Quecksilberchloridlösung citronengelbes Phosphorquecksilber, so daß eine Verwechslung mit dem schwarzen Schwefelquecksilber ausgeschlossen ist.

Eine von Baumann (Metallurgie 1906, 416) später vorgeschlagene Abänderung des Verfahrens, die Sulfideinschlüsse mittels aufgelegten Bromsilberpapiers kenntlich zu machen, hat den grundsätzlichen Mangel, daß wegen der dunklen Farbe des Phosphorsilbers nicht nur Sulfid-, sondern auch Phosphideinschlüsse mit angezeigt werden, eine Unterscheidung zwischen Schwefel- und Phosphorseigerungen also nicht möglich ist.

Ein weiterer Nachteil des Baumannschen Verfahrens liegt darin, daß es die Größe der Einschlüsse übertreibt. Dies liegt daran, daß die unter dem befeuchteten Bromsilberpapier entwickelten, schwefel- und phosphorreichen Gase wegen der Undurchlässigkeit des Papiers sich in Form von Blasen ansammeln, und die dunklen Flecken auf dem Bromsilberpapier die Größe dieser Blasen und nicht die Größe der Einschlüsse anzeigen. Aus der Erkenntnis dieses Umstandes heraus wurde von Heyn und Bauer das gasdurchlässige Seidenläppchen gewählt, unter dem die Ansammlung von Gasblasen weniger leicht möglich ist.

d) Die Ätzprobe als Anhalt für die Entnahme der Proben zur chemischen Analyse.

In manchen Laboratorien besteht über den Einfluß der Probeentnahme bei metallischen Stoffen auf die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der Analyseergebnisse noch nicht die wünschenswerte Klarheit. Man bedient sich noch vielfach bei der Probeentnahme des Bohrers oder der Drehbank, und zwar zum Teil in unzulässiger Weise. Eine ganze Reihe von Analysenunterschieden, die gewöhnlich der Art des Analysierens zugeschrieben werden, sind auf solche unrichtige Probeentnahme zurückzuführen. Auch ein Teil der Uneinigkeit der Chemiker bezüglich des Wertes der anzuwendenden Analysenverfahren mag hierin ihren Grund haben.

Zur Erläuterung sollen einige Beispiele angeführt werden.

Aus einem Stück Kesselblech waren durch Bohren senkrecht zur Blechoberfläche Späne zur Schwefelbestimmung entnommen worden. Die Bohrlöcher waren verschieden tief. Die Späne von verschiedenen Bohrlöchern wurden an verschiedene namhafte Chemiker zur Analyse gesandt. Die Schwefelbestimmungen wichen in ganz auffälliger Weise voneinander ab, so daß ein wahre Verwirrung entstand. Zur Aufklärung

wurde eine Gefügeuntersuchung unter dem Mikroskop vorgenommen. Sie ergab außerordentlich ungleichmäßige Verteilung der Sulfideinschlüsse innerhalb des Bleches. Es konnten 3 Zonen unterschieden werden, die in der Fig. 22 durch I—III angedeutet sind. In den Zonen I traten die Einschlüsse zurück, in Zone III herrschten sie stark vor. Zonen II bildeten einen Übergang. Die einzelnen Zonen wurden getrennt chemisch auf Schwefel untersucht, wobei sich ergab:

	1. Bestimmung	2. Bestimmung
Zone I	0,067	0,069% Schwefel
Zone II	0,201	--
Zone III	0,240	0,239% „

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne weiteres der Grund für die mangelnde Übereinstimmung der Schwefelbestimmungen, bei denen die Späne durch planloses Bohren erhalten worden waren. Infolge der verschiedenen Tiefe der Bohrlöcher mußten die Verschiedenheiten auftreten.

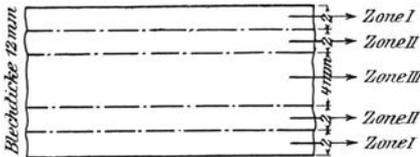


Fig. 22.

Der Fall gab dem Verfasser Anlaß zur Ausbildung des Schwefelabdruckverfahrens, welches ohne mikroskopische

Untersuchung sofort über die Verteilung des Schwefels Aufschluß gibt.

Aus dem Obigen wird man geneigt sein, die Regel abzuleiten, daß zum Zwecke der Probeentnahme die Bohrlöcher durch die ganze Probe hindurchgehen müssen. Das ist zweifellos eine Verbesserung, reicht aber noch nicht aus.

Ein Flacheisen zeige z. B. eine Kernzonenbildung nach Fig. 23. Die an Phosphor und Schwefel reiche Kernzone ist schraffiert gezeichnet.

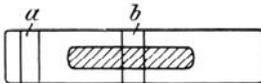


Fig. 23.

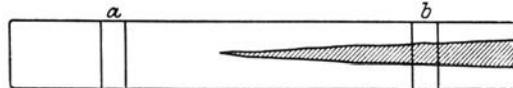


Fig. 24.

Die Phosphor- und Schwefelbestimmung wird dann ein ganz verschiedenes Ergebnis liefern, je nachdem ob das Bohrloch bei a oder bei b durchgelegt ist.

Bei Kesselblechen keilt die Kernzone vielfach an einem Ende aus, wie Fig. 24 zeigt. Hier tritt derselbe Fehler ein, je nachdem ob man beim Bohren die Kernzone trifft (bei b) oder nicht (bei a).

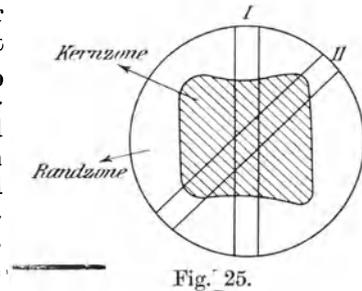
Zeigt ferner ein Rundstab aus Flußeisen Kernzonenbildung wie in Fig. 25, so wird das Ergebnis der Phosphor- und Schwefelbestimmung nicht gleich ausfallen, je nachdem ob man die Bohrung nach I oder nach II legt, da im Bohrloch II mehr phosphor- und schwefelreiche Kernzone enthalten ist, als im Bohrloch I.

Einen groben Fehler würde man selbstverständlich beim Abdrehen der Stange zum Zweck der Probeentnahme begehen.

Eine gute Regel für die Probeentnahme zur chemischen Analyse ist Abhobeln über den ganzen Querschnitt. Empfehlenswert bleibt es aber immer, sich vor der Probeentnahme durch eine Ätzprobe von der Verteilung der Seigerungszone ein Bild zu machen und danach die Probeentnahme zu wählen.

Aber selbst bei richtiger Probeentnahme können in bestimmten Fällen anscheinend unerklärliche Analysenabweichungen entstehen.

Es werde z. B. angenommen, das Material der Stange in Fig. 25 sei früher auf seinen Phosphor- und Schwefelgehalt untersucht worden. Es wurden a bzw. b ‰ ermittelt. Aus der Stange sei ein Konstruktionsteil hergestellt worden, und zwar durch Abdrehen einer Schicht von der Oberfläche. Infolge vorzeitigen und auffälligen Bruches soll die Phosphor-Schwefelbestimmung nachgeprüft werden. Die neue Probeentnahme geschehe wiederum richtig durch Abhobeln über den ganzen, jetzt noch vorhandenen Querschnitt. Trotzdem muß der nun gefundene Gehalt an Phosphor und Schwefel a' bzw. b' ‰ höher sein, als a und b , weil ja die phosphor- und schwefelarme Außenschicht vorher weggedreht war.



Eine Ätzung mit Kupferammoniumchlorid vor der Probeentnahme würde Aufklärung geschaffen und gezeigt haben, daß eine Nachprüfung der ursprünglichen Analyse nun gar nicht mehr möglich ist.

e) Scheinbare Seigerungen.

Vielfach werden aus dem Aussehen des Bruches Schlüsse gezogen. Kein seiner Verantwortung bewußter Sachverständiger wird solche Schlüsse ziehen, ohne sich durch metallographische Verfahren von ihrer Richtigkeit zu überzeugen, denn die Gelegenheit, auf Grund der Beurteilung des Bruchaussehens zu Trugschlüssen zu gelangen, ist groß. Das Bruchaussehen ist nämlich nicht nur abhängig von der Beschaffenheit des Materials, sondern auch von der Art, wie der Bruch herbeigeführt wird. Zum Beleg will ich folgende Beispiele anführen.

Fig. 26 zeigt einen Bruch durch eine Eisenbahnachse. Er hat in seiner oberen Hälfte wesentlich anderes Aussehen als in der unteren. Die Abtrennung zwischen den beiden verschiedenartigen Teilen ist scharf. Daraus auf eine verschiedenartige chemische Zusammensetzung oder auf eine andersgeartete Verteilung von Gefügebildnern in den beiden Hälften zu schließen, wäre falsch. Das Gefüge und die chemische Zusammensetzung sind ganz gleichartig. Die Ursache des verschiedenen Aussehens ist lediglich die Verschiedenheit in der Entstehung des Bruches. Der obere, matte Teil ist ganz allmählich im Verlauf von längeren Zeit-

räumen entstanden (sogenannter Dauerbruch); dadurch wurde der Querschnitt der Achse so weit geschwächt, daß sie die Last nicht

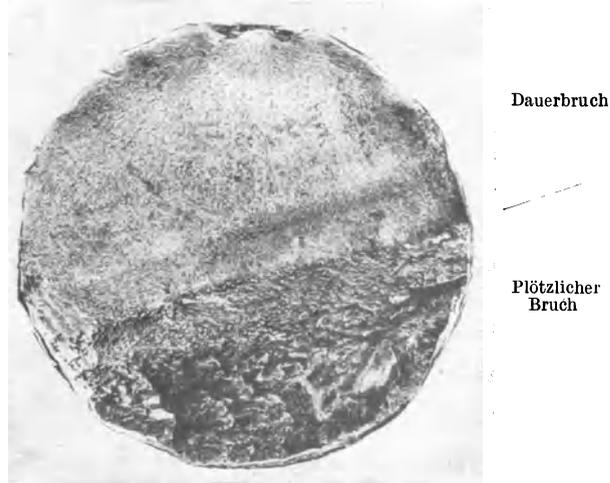


Fig. 26. Gebrochene Eisenbahnachse.

mehr tragen konnte, und der Rest des Querschnittes plötzlich, und zwar mit dem für einen solchen Bruch kennzeichnenden krystallinen Bruchkorn eintrat.

Einen ähnlichen Fall stellt Fig. 27 dar; es ist die Bruchfläche eines Eisenbahnradreifens aus Nickelstahl in etwa $\frac{2}{3}$ der natürlichen Größe. Man bemerkt abwechselnd helle und dunklere Bänder, und man wäre geneigt, in den Bändern verschiedene



Fig. 27. Bruchfläche eines Eisenbahn-Radreifens.

Zusammensetzung oder wenigstens verschiedenartige Gefügebesehaffenheit anzunehmen. Keines von beiden ist der Fall. Das Material ist senkrecht zur Bruchfläche strahlig aufgebaut, wie es Fig. 28 schematisch zeigt. Je nachdem nun der Bruch das strahlige Gefüge schräg durch setzt (wie bei 12, 34, 56), erscheint er von anderer Beschaffenheit, als wenn er es senkrecht durchschneidet (wie bei 23, 45).

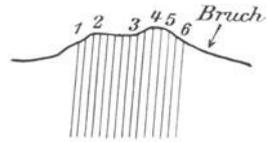


Fig. 28.

Fig. 29 zeigt in etwa natürlicher Größe die Bruchfläche eines ZerreiBstabs, der aus einem Flußeisenkesselblech entnommen war. Die verschiedene Färbung und Körnung in der Mitte und am Rande könnte einen zu dem Glauben verleiten, daß in der Mitte, an den dunkleren Stellen des Bruches eine Fehlstelle im Material liege. Wie aber Fig. 30,

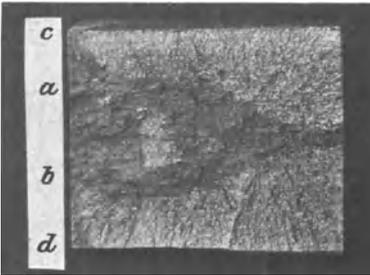


Fig. 29.

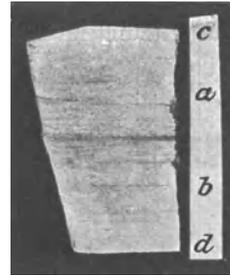


Fig. 30.

eine Schlißfläche senkrecht zu dem in Fig. 29 abgebildeten Bruch nach der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid erkennen läßt, ist das Gefüge gleichartig. Die Verschiedenartigkeit des Bruches ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß der Bruch über a b zackig, über c a und b d verhältnismäßig glatt verläuft, wie es in Fig. 31 schematisch angedeutet ist.

Bei Brüchen von ZerreiBstäben bilden sich vielfach trichterartige Erscheinungen, die ebenfalls leicht Gefügeverschiedenheiten vortäuschen können, wie in der Fig. 32, die Brüche von ZerreiBstäben aus Stahl wiedergibt. Die Gefügeuntersuchung erweist aber völlige Gleichmäßigkeit. Die Erklärung ist ähnlich wie bei den Fig. 29—31.

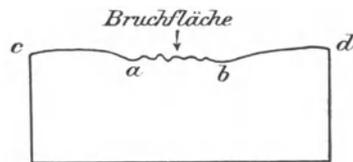


Fig. 31.

Ein anderer Fall betrifft Bronze. Fig. 33 zeigt etwas vergrößert die Bruchfläche eines ZerreiBstabs, in der graue und bronzefarbene Flecken neben einander liegen. Die grauen Flecken sind zur Verdeutlichung in der Figur schraffiert gezeichnet. Auf Grund des Bruchgefüges in Fig. 33 könnte man eine grobe Seigerung, eine Trennung der

Bronze in gröbere Körner einer zinnreicheren Legierung von grauer Farbe und einer zinnärmeren Masse von gelber Färbung erwarten. Trotz der Fleckenbildung ist dies aber nicht der Fall. Nimmt man von den Flecken Probspäne mit Hilfe kleiner Bohrlöcher, so erhält man bei



Fig. 32.

der chemischen Analyse dieselbe Zusammensetzung wie bei der Untersuchung der Bohrspäne aus den gelben Flecken.

Die Erklärung wird durch das Kleingefüge in Fig. 34 geliefert (Vergr. 29fach. Ätzung mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid). Bei

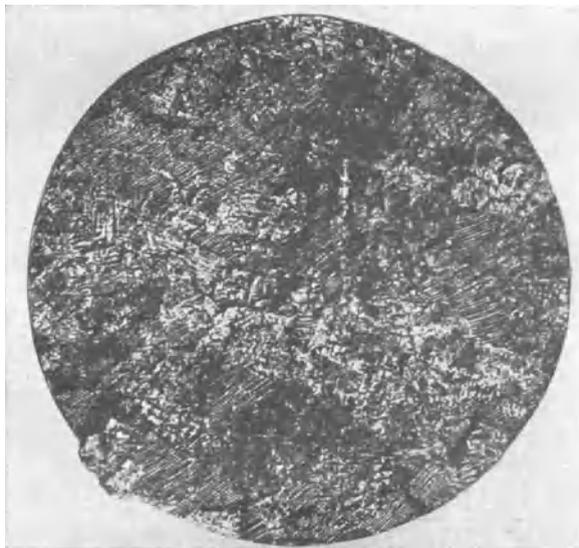


Fig. 33. Bruch eines Zerreißstabes aus Bronze. Schraffierte Stellen: graue Flecke.

der Erstarrung scheiden sich zuerst die in Fig. 34 dunkel erscheinenden kupferreicheren Mischkrystalle α von Kupfer und Zinn aus, während die zinnreichere Mutterlauge noch flüssig ist. Die Mischkrystalle α wachsen mit Abnahme der Temperatur, und zwar in Form von tannenbaumförmigen Gerippen. Die ganze Masse der Legierung bildet innerhalb des Erstarrungsintervalles eine Art Schwamm, dessen Skelett aus den Krystallen α besteht, zwischen dessen Maschen die flüssige zinn-

reichere Legierung liegt. Schließlich erstarrt bei weiterer Abkühlung auch die letztere.

In Fig. 34 sieht man zwei grobe Körner, die aneinanderstoßen; sie unterscheiden sich durch die Orientierung des Krystallskelettes. Folgt nun der Bruch über einer längeren Strecke dem Gerippe der dunkleren α -Krystalle, so erscheint er in der Farbe dieser Krystalle, nämlich bronzefarbig. Springt er dagegen auf einer längeren Strecke über in die zinnreichere Füllmasse, so nimmt er deren graue Farbe an. Hierdurch wird eine grobe Entmischung vorgetäuscht. In Wirklichkeit ist aber die Mischung der beiden Bestandteile α und Füllmasse sehr gleichförmig.

Je grobmaschiger das Skelett ausgebildet ist, um so größer erscheint auch die Fleckenbildung. Die grobe Ausbildung des Skelettes wird bedingt durch langsame Abkühlung innerhalb des Erstarrungsbereiches. Bei schneller Abkühlung sind die Skelette sehr fein ausgebildet, die von ihnen gebildeten Körner sind



Fig. 34. Kleingefüge einer Bronze.
(Vergrößerung 29fach.)

klein, dementsprechend sind auch die gelben und grauen Flecken klein und erscheinen dem Auge nicht mehr einzeln, sondern liefern die Mischfarbe, wie sie den Bronzen eigen ist. (Vgl. Heyn und Bauer, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 65; 1908.)

Nebenbei sei bemerkt, daß die Bronzen mit den groben Flecken wegen ihrer groben Krystallisation in der Regel in der Festigkeit geringwertiger sind als die mit kleineren Flecken oder als die fleckenlosen.

Die obigen Beispiele dürften genügen, auf das Trügerische der Schlüsse hinzuweisen, die man aus dem Bruchaussehen zu ziehen geneigt ist. Die Beobachtung des Bruches ist kein sicherer Wegweiser für die Entnahme der Proben zur chemischen Analyse und muß durch die metallographische Schlißbeobachtung überprüft und ergänzt werden.

III. Gewisse Fehlerquellen bei der Probeentnahme für die chemische Analyse.

Außer den früher besprochenen, durch die Seigerung bedingten Fehlerquellen für die Probeentnahme bei der chemischen Analyse von metallischen Stoffen, treten noch andere auf, die nicht immer richtig gewertet

werden. Ich will zur Erläuterung nur zwei Beispiele aus den vielen möglichen Fällen herausgreifen.

1. Graphitbestimmung in Roheisen.

Graues Roheisen besteht aus einer Eisengrundmasse, in die mehr oder weniger fein verteilte Graphitblättchen eingelagert sind.

Bei der Herstellung der Bohr- oder Hobelspäne für die chemische Graphitbestimmung wird eine Anzahl dieser Blättchen von der Grundmasse getrennt und freigelegt. Sie haften leicht am Werkzeug, an dem bei der Spanabnahme untergelegten Papier, an den Wandungen des Glases, in das die Späne eingefüllt werden. Nicht geübte Probenehmer, die angehalten worden sind, beim Hobeln oder Bohren möglichst sauber zu verfahren, halten die dunklen Staubteilchen des Graphits für Schmutz und bemühen sich, sie während der Arbeit wegzublasen. Hierdurch werden ganz erhebliche Fehler bewirkt.

Das übliche Verfahren, das Probematerial zu sieben und aliquote Teile der verschiedenen Siebungen zur Analyse zu verwenden, ist nicht gut anwendbar, da Graphit an den Sieben hängen bleibt, was auch wieder zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben kann.

In Fällen, wo es auf sehr zuverlässige Ermittlung des Graphitgehaltes in Roheisenproben mit hohen Graphitgehalten ankommt, habe ich aus dem betreffenden Roheisen Stäbchen hergestellt und diese ohne weitere Zerkleinerung der Analyse unterworfen.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung von Kupferoxydul in Kupfer.

Da das Kupferoxydul auch hier in äußerst fein verteilter Form zwischen den Kupferkrystallen eingelagert ist, so gehen bei der Probenentnahme für die Analyse ganz ähnliche Vorgänge vor sich, wie unter 1. Der feine Kupferoxydulstaub haftet am Papier, an den Glaswandungen usw. Schon hierin liegt, namentlich bei kupferoxydulreichen Legierungen, ein Grund, um dem metallographischen Verfahren der Kupferoxydulbestimmung den Vorzug zu geben. (S. 14—16).

IV. Ergänzungen der chemischen Analyse durch metallographische Verfahren.

Die übliche chemische Analyse übersieht leicht gewisse Stoffe, namentlich geringe Mengen von Sauerstoffverbindungen in Metallen und Legierungen, vor allen Dingen dann, wenn diese Sauerstoffverbindungen nicht in einfacher Weise durch Wasserstoff oder ähnliche Mittel reduziert werden können.

1. Bestimmung der Zinnsäure in Bronzen.

Werden Bronzen unter Umständen geschmolzen, die einen Zutritt von Luft ermöglichen, oder wird zur Erzeugung der Bronze kupferoxydulhaltiges Kupfer verwendet, oder gelangen sonst Sauerstoffverbindungen

in die Beschickung, so geht der Sauerstoff an das Zinn unter Bildung von Zinnsäure (SnO_2). Diese macht die Bronzen, selbst wenn nur sehr geringe Mengen anwesend sind, sehr dickflüssig und beeinträchtigt auch sonst die Güte der Legierung stark.

Die Zinnsäure gibt sich unter dem Mikroskop teils in Form von gut ausgebildeten Krystallen, wie in Fig. 35 (nicht geätzt, nur auf Tuch poliert, Vergr. 345), weit häufiger aber in Form von dünnen Häutchen, wie in Fig. 36 (ebenfalls nur auf Tuch poliert, ohne Ätzung, Vergr. 365) zu erkennen (s. Heyn und Bauer, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 52; 1905).

Ein vorläufiges Verfahren der quantitativen Bestimmung der Zinnsäure (nach Heyn und Bauer) ist folgendes:

Die grob zerspannte Legierung wird auf den Boden einer Platinschale gebracht, die als Anode dient. Als Kathode wird eine Platinnetzelektrode verwendet. Der Elektrolyt ist Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,18. Die angewendete Stromstärke beträgt etwa 0,5–0,7 Amp. Die Lösung geht anfangs rasch vor sich; man muß nur das an der Kathode abgeschiedene Kupfer öfter entfernen, damit es nicht herabfällt oder Kurzschluß bewirkt. Gegen Ende geht die Auflösung der Legierung nur noch recht langsam vor sich, da die an der Anode abgeschiedene Zinnsäure die metallische Berührung zwischen den Spanresten und der Platinschale erschwert. Man muß dann durch beständige Erschütterungen der Schale für häufigen Platzwechsel der Spanreste Sorge tragen. Die Erschütterungen kann man mechanisch durch einen kleinen Klopfer nach Art der elektrischen Klingeln bewirken.

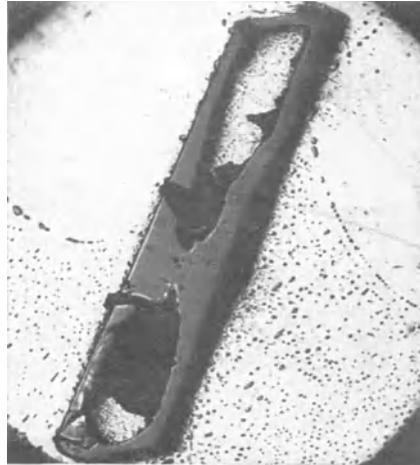


Fig. 35. Zinnsäure-Krystall.
(Vergrößerung 345fach.)

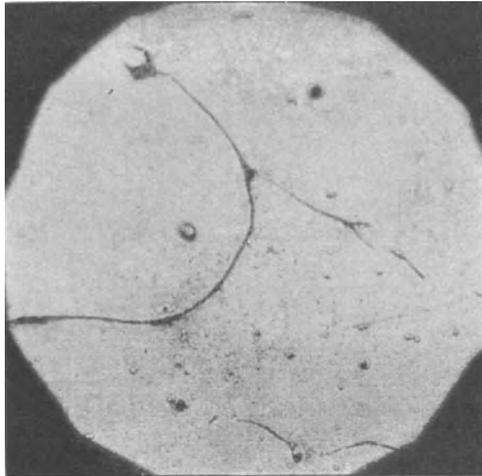


Fig. 36. Zinnsäure-Häute und Bronze.
(Vergrößerung 365fach.)

Kupfer-Zinn-Legierungen, die frei von Zinnsäure sind, geben bei der obigen Behandlung keinen Lösungsrückstand, sondern lösen sich vollständig auf.

Im Rückstand verbleibt die Zinnsäure, die bereits in der Legierung vorgebildet war. Dieser Rückstand kann in der üblichen Weise gewogen werden.

Ich betrachte das Verfahren zunächst nur als vorläufiges, da ich noch nicht Gelegenheit hatte, es nach jeder Richtung hin durchzuprüfen und weiter auszubilden.

2. Einschlüsse von Aluminiumoxyd oder aluminiumoxydreichen Stoffen in Eisenlegierungen.

(Vgl. Heyn, Ber. über d. mikrosk. Unters. von Eisenlegierungen. Verh. z. Bef. Gewerbfl. 1904, 355.) In einem außerordentlich stark rotbrüchigen Flußeisen, das mit Aluminium desoxydiert war, fanden sich auffällige blumenkohlartige Einschlüsse nach Art der Fig. 37 (etwa

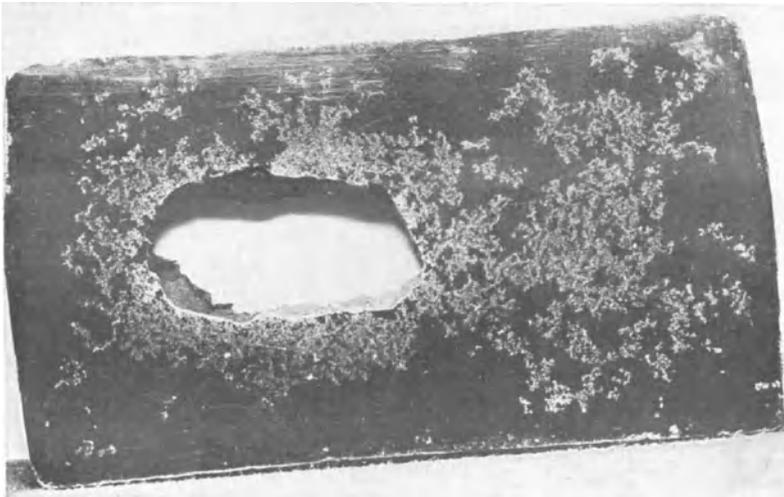


Fig. 37. Einschlüsse von Aluminiumoxyd in Flußeisen.

$\frac{2}{3}$ der nat. Größe, ungeätzter Querschliff durch das Blöckchen am Kopfende). Die Einschlüsse erscheinen in der Figur übertrieben; bei stärkerer Vergrößerung sind es Reihen von außerordentlich feinen Pünktchen eines hellen Bestandteiles in der Grundmasse des Eisens.

Zum qualitativen Nachweis wurde ein Streifen des Eisens ohne vorherige Zerkleinerung in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst. Der hierbei aus 27,952 g Eisen erhaltene, unlösliche Rückstand wog 0,0631 g. Nach Abrauchen mit Flußsäure wurden hiervon 0,001 g verflüchtigt. Der danach verbleibende Rückstand wurde mit Kali behandelt und die Lösung mit Chlorammonium gefällt. Es ergab sich ein Niederschlag,

der 0,0235 g Al_2O_3 entspricht. Somit bestehen etwa 65% des bei der Lösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure verbleibenden Rückstandes aus Al_2O_3 , und diese entsprechen einem Aluminiumgehalt von 0,04% im Eisen, der nicht als Metall, sondern als Oxyd vorliegt.

Die übliche chemische Analyse würde nur die Gegenwart von 0,04% Aluminium festgestellt haben, ohne Auskunft darüber zu geben, ob das Aluminium metallisch oder in Form einer Verbindung in dem Eisen enthalten ist. Das bedeutet aber einen wesentlichen Unterschied. Die Gegenwart des metallischen Aluminiums würde harmlos gewesen sein, die Gegenwart der entsprechenden Menge des Oxydes dagegen machte das Eisen technisch unbrauchbar wegen der außerordentlich starken Rotbrüchigkeit, die es bewirkt.

3. Sonstige Einschlüsse.

Zur Feststellung von Einschlüssen anderer Art in metallischen Stoffen bietet das Mikroskop ein wichtiges und unentbehrliches Hilfsmittel. Ich möchte auf das Gebiet, das aus dem der chemisch-technischen Verfahren mehr oder weniger heraustritt, nur hinweisen.

4. Sauerstoffverbindungen des Eisens im Schwefeleisen.

Das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen ist nie reines FeS . Beim Schmelzen nimmt das Schwefeleisen aus der Luft begierig Sauerstoff auf. Beim Erstarren scheiden sich dann neben den Schwefeleisenkrystallen auch Krystalle einer Eisen-Sauerstoffverbindung bzw. Mischkrystalle von Eisensauerstoffverbindungen ab, deren chemische Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. Fig. 38 zeigt in 340facher Vergrößerung einen ungeätzten Schliff durch käufliches Schwefeleisen. Die schwarzen Stellen sind Löcher, die helle Grundmasse ist FeS , die grauen Adern sind ein Eutektikum von FeS und dem oben genannten Eisenoxyd. Schmilzt man solches Schwefeleisen unter Zusatz von Eisenoxyd (Fe_2O_3), so kann man den eisenoxydischen Gefügebestandteil anreichern, so daß schließlich die ganze Masse des Schliffes aus dem Eutektikum besteht, wie in Fig. 39 (Vergr. 340, ungeätzt); ja man kann es sogar so weit treiben, daß Krystalle des eisenoxydischen Gefügebestandteiles in dem Eutektikum auftreten, wie in Fig. 40 (Vergr. 340, ungeätzt).

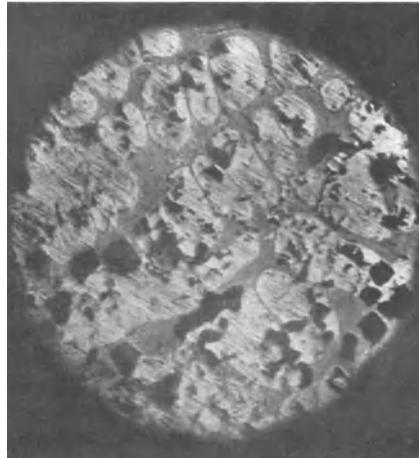


Fig. 38. Käufliches Schwefeleisen.
(Vergrößerung 340fach.)

Es wirkt auf den Chemiker etwas befremdlich, daß in einer solchen geschmolzenen Legierung Schwefel neben Sauerstoff bestehen kann, ohne daß sich beide unter Entwicklung von Schwefeldioxyd aus der Legierung ausscheiden, ja daß das schmelzende Schwefeleisen sogar

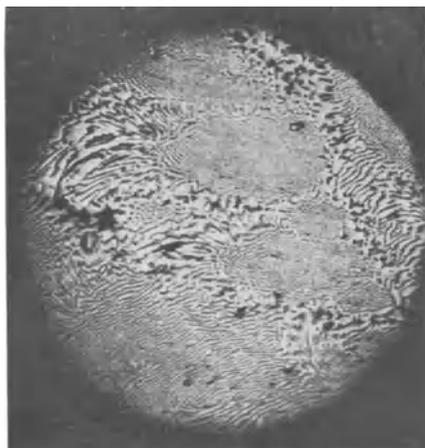


Fig. 39. Eutektikum von Schwefeleisen und einem eisenoxydischen Bestandteil. (Vergrößerung 340fach.)

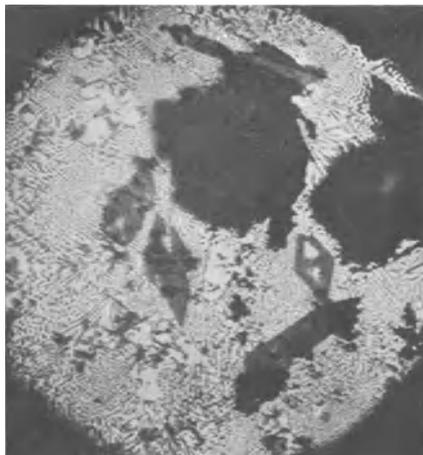


Fig. 40. Krystalle des eisenoxydischen Bestandteils im Eutektikum. (Vergrößerung 340fach.)

Sauerstoff aus der Luft aufsaugt. Die Bildung von Schwefeldioxyd scheint aber erst bei sehr hohen Temperaturen vor sich zu gehen (H. le Chatelier und Ziegler, Bull. Soc. d'Encour. 103, 368; 1902).

Der Sauerstoffgehalt im käuflichen Schwefeleisen ist die Ursache der milchigen Trübung durch Schwefel im Schwefelwasserstoff-Entwicklungs-Apparat.

V. Qualitativer Nachweis bestimmter Stoffe in Legierungen ohne vorherige Auflösung der ganzen Legierung.

Aus der Tatsache, daß in einer sehr großen Anzahl von erstarrten Legierungen gewisse Bestandteile frei ausgeschieden sind, ergibt sich, daß es gelingen muß, in bestimmten Fällen derartige Bestandteile aus den Spänen der Legierung herauszulösen, so daß ihr qualitativer Nachweis möglich wird. Dies bietet Vorteile in solchen Fällen, bei denen der sonst übliche qualitative Nachweis nach Auflösung der ganzen Probe umständlich, oder infolge der überwiegenden Menge anderer Stoffe unsicher wird.

Ein Beispiel hierfür bietet der qualitative Nachweis von Schwefel, Selen und Tellur in Kupfer. Unter dem Mikroskop geben die drei Stoffe einander ganz ähnliche Einschlüsse von Kupfersulfür, Selen- und Tellurkupfer. Als eine scharfe Reaktion ist folgende zu empfehlen (Heyn und Bauer, Kupfer und Schwefel. Metallurgie 3, 73; 1906):

Die Späne der Legierung werden mit einer Lösung von 10 g Cyankalium in 100 ccm Wasser im Probirröhrchen übergossen und schwach erwärmt. Alsdann werden zunächst noch einige Kubikzentimeter Alkohol und schließlich eine Lösung von Cadmiumacetat (15 g Cadmiumacetat in 200 ccm konzentrierter Essigsäure, dann auf 1 l mit Wasser aufgefüllt) hinzugefügt. Ist Kupfersulfür im Kupfer vorhanden, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Die Reaktion ist äußerst empfindlich. Bei Gegenwart von Selen im Kupfer entsteht unter den gleichen Verhältnissen ein orangerot gefärbter Niederschlag. Ist Tellur im Kupfer vorhanden, so bildet sich sofort beim Übergießen der Späne mit Cyankalium eine rote Färbung, die der einer verdünnten Permanganatlösung ähnlich sieht. Nach Zugabe von Alkohol und Cadmiumacetat bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Selen und Tellur bilden sich die beiden Niederschläge übereinander sehr deutlich, oben der dunkle von Tellur, unten der orangefarbene von Selen. (Über die theoretische Seite des Verfahrens s. F. W. Hinrichsen und Bauer, Zum mikrochemischen Nachweis von Schwefel, Selen und Tellur in Kupfer. *Metallurgie* 1907, 315.)

Der Nachweis von Selen und Tellur ist von besonderer praktischer Bedeutung, da beide Stoffe sehr schädliche Wirkung auf das Kupfer ausüben.

VI. Herauslösen von Gefügebestandteilen zum Zweck der Analyse.

Da in der Mehrzahl der Fälle die erstarrten Legierungen aus einem Gemenge zweier oder mehrerer Gefügebestandteile bestehen, liegt der Gedanke nahe, durch auswählende Lösung eine Trennung herbeizuführen. Es handelt sich dann darum, ein Lösungsmittel zu finden, welches den einen Gefügebestandteil nicht angreift, die übrigen dagegen in Lösung bringt. Die Fälle, wo eine solche Trennung sich quantitativ genau durchführen läßt, sind allerdings sehr vereinzelt. Man kann sie aber ausnützen, um durch chemische Analyse des im Lösungsrückstand befindlichen Bestandteiles gewisse Aufschlüsse über dessen chemische Zusammensetzung zu erlangen. Freilich ist hierfür das Bedürfnis bei weitem nicht mehr so dringend wie früher, da uns ja jetzt die Phasenlehre als sicherer Wegweiser dient, um aus den c-t-Bildern der Legierungen Schlüsse auf die Zusammensetzung der einzelnen Gefügebestandteile zu ziehen.

Der oben gekennzeichnete Weg der auswählenden Lösung ist seinerzeit von Mylius, Förster und Schoene (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 13, 38; 1896) besprochen worden, um die Gegenwart von Eisenkarbid Fe_3C in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen nachzuweisen. In diesem Falle ist der von den genannten Forschern beschrittene Weg auch heute noch nicht durch einen anderen zu ersetzen. Wir wissen zwar aus der mikroskopischen Untersuchung der graphitfreien Eisenkohlenstoff-Legierungen und aus der Phasenlehre, daß in ihnen zwei Gefügebestandteile, nämlich Eisen (Ferrit) neben einem harten, durch verdünnte Säuren schwer angreifbaren Gefügebestandteil, dem sogenannten Zementit, auftreten.

Letzterer ist entweder in Form von freien Krystallen ausgeschieden, oder er bildet mit dem Ferrit zusammen ein inniges Gemenge (eutektisches Gemenge), den Perlit. Es war anzunehmen, daß der Zementit ein Carbid des Eisens war; offen war aber zunächst die Frage nach der Zusammensetzung dieses Carbides. Das c-t-Bild konnte hierüber nicht Auskunft geben, da es praktisch nicht bis zu dem reinen Carbid fortgesetzt werden kann.

Die Untersuchungen der obengenannten Forscher haben nun über diese Frage Aufschluß geliefert.

Sie lösten die Eisenproben unter Luftabschluß in verdünnten Säuren auf, wobei ein graues Pulver als Rückstand verblieb. Die Einheitlichkeit dieses Rückstandes stellten sie dadurch fest, daß sie ihn durch stärkere Säuren fraktioniert lösten und nach Weglösen jeder Fraktion, das Verhältnis von Fe zu C im Rückstand bestimmten. Da dieses Verhältnis bei wiederholten Fraktionen unveränderlich blieb, schlossen sie auf die Gegenwart eines einheitlichen Stoffes, und da das Verhältnis stets der Formel Fe_3C entsprach, schlossen sie auf das Vorhandensein dieses Carbides. Der Zementit ist also Fe_3C .

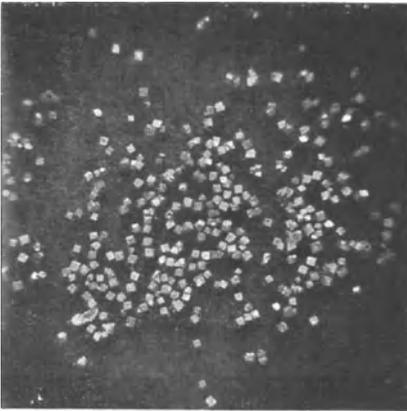


Fig. 41. Krystalle aus einer Legierung von 83,47% Sn, 11,10% Sb, 5,43% Cu herausgelöst. (Vergr. etwa 4fach.)

Ähnlich ging Stead vor bei der Untersuchung der Legierungen von Blei und Antimon (Mikroskop. Prüfung von Blei-Antimon. Chem. Ind. 16, 200, 505; 1897). Er behandelte die Legierungen mit verdünnter Salpetersäure, wodurch das Blei herausgelöst wird, und erhielt so einen Rückstand aus Kryställchen, deren Analyse ergab, daß

sie im wesentlichen aus Antimon bestehen.

Wesentlich für die Zuverlässigkeit der Schlüsse, die man aus dem Verfahren der auswählenden Lösung ziehen darf, sind folgende Bedingungen:

a) Die durch Lösung aus der Legierung ausgeschiedenen Krystalle müssen in dem gewählten Lösungsmittel tatsächlich unlöslich sein. Andernfalls könnten sie aus zwei oder mehreren Bestandteilen bestehen, von denen der eine in stärkerem Grade herausgelöst wird als der andere; die Analyse des Rückstandes würde in diesem Falle zu falschen Schlüssen über die Zusammensetzung der Gefügebestandteile führen. Es wird nicht immer leicht sein, zu beweisen, daß die Bedingung erfüllt ist.

b) Die ausgeschiedenen Krystalle dürfen keine Verunreinigungen durch Einsprenglinge anderer Krystalle enthalten, weil diese das Ergebnis der Analyse trüben.

Ob die Bedingung b) erfüllt ist, läßt sich leicht auf metallographischem Wege feststellen. Als Beispiel führe ich eine Weißmetall-Legierung an mit 5,43% Kupfer, 11,10% Antimon, Rest Zinn. (Vgl. Heyn und Bauer, Untersuchungen über Lagermetalle. Mitt. Materialprüfungsamt, 1911, 30.) Sie wurde mit einer Lösung von 1 Raumteil konzentrierter Salzsäure auf 5 Teilen absoluten Alkohols behandelt, so daß würfelförmige Krystalle zurückblieben, wie Fig. 41 in vierfacher Vergrößerung zeigt. Die Zusammensetzung dieser Würfel war: Kupfer 5,3%, Antimon 50,4%, Zinn 43,5%. Die abgeschiedenen Würfel sind aber keineswegs einheitlich, sie enthalten noch Einsprenglinge eines kupferreichen Gefügebestandteiles, wie die Fig. 42 in 365facher Vergrößerung zeigt. Sie stellt einen Schliff durch die Legierung nach Ätzung mit alkoholischer Salzsäure dar.

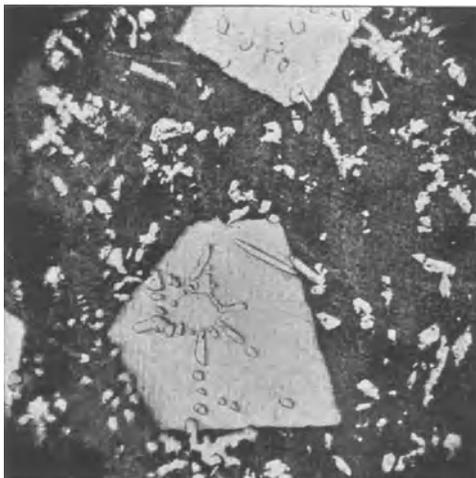


Fig. 42. Weißmetall mit 83,47% Sn, 11,10% Sb; 5,43% Cu. (Vergrößerung 365fach.)

Die großen weißen würflichen Krystalle sind die durch das Lösungsmittel abgeschiedenen Krystalle. Die dunkle Grundmasse ist weg gelöst worden. Die kleinen weißen Kryställchen sind die obengenannten Einsprenglinge.

Die Bedingung b) ist somit im vorliegenden Falle nicht erfüllt. Die Analyse der Gefügebestandteile durch auswählende Lösung ist aussichtslos.

VII. Chemische Verbindungen in Legierungen.

Lange Zeit betrachtete man es als einen genügenden Nachweis für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen zwischen den die Legierung bildenden Metallen, wenn sich aus der Legierung, sei es auf mechanischem Wege, sei es durch Herauslösen (s. Abschnitt VI, 39), gut kristallisierte Stoffe abscheiden ließen. Diese Art des Nachweises ist als ganz irreführend erkannt worden. Wir wissen ja, daß auch feste Lösungen wohl ausgebildete Krystalle (Mischkrystalle) bilden können.

Auch der Umstand, daß sich die chemische Zusammensetzung eines solchen abgetrennten kristallisierten Bestandteiles durch eine chemische Formel ausdrücken läßt, ist noch kein Beweis dafür, daß er eine chemische Verbindung darstellt. Der Verlauf der geschichtlichen Entwicklung hat ja gezeigt, daß man für jedes Gemenge, für jeden Mischkrystall eine

chemische Formel aufgestellt hat. Die Aufstellung einer solchen Formel ist lediglich ein Rechenkunststück.

Das einzige zuverlässige Verfahren zum Nachweis von chemischen Verbindungen der die Legierung bildenden Metalle nach bestimmten Atomgewichtsverhältnissen beruht auf der Auswertung der c-t-Bilder nach den Regeln der Phasenlehre (das sogenannte Verfahren der thermischen Analyse). Alle anderen Verfahren können nur als Hilfsmittel neben diesem in Betracht kommen.

Über die Erkennung chemischer Verbindungen aus dem c-t-Bild hat namentlich TAMMANN gearbeitet, auf dessen ausführliche Veröffentlichungen hier hingewiesen wird. Aber auch auf Grund des c-t-Bildes sind die Fälle beschränkt, wo man mit Sicherheit das Vorhandensein einer oder mehrerer chemischer Verbindungen innerhalb einer Legierungsreihe als nachgewiesen betrachten darf. In anderen Fällen besteht nur die Wahrscheinlichkeit für die Annahme von chemischen Verbindungen.

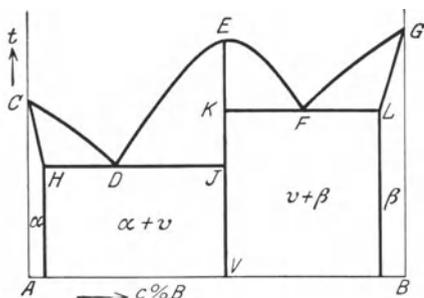


Fig. 43.

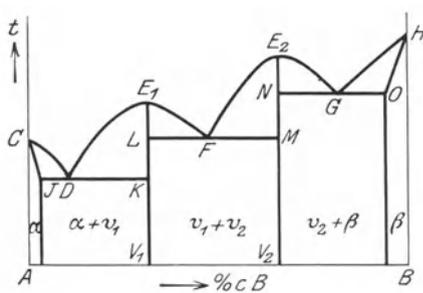


Fig. 44.

Ich beschränke mich im folgenden auf Legierungen aus zwei Stoffen, um Verwicklungen aus dem Weg zu gehen.

1. Die beiden die Legierung bildenden Stoffe seien A und B . Das c-t-Bild zeige das Aussehen wie in Fig. 43. Als dann entspricht der Punkt E einer chemischen Verbindung V , deren Zusammensetzung $A_x B_y$ sei, wenn x und y die ganzzahligen Atomgewichtsverhältnisse bedeuten. Zur Berechnung der Zusammensetzung der Verbindung V bietet die Größe der Abszisse des Punktes E den Anhalt.

Statt der einen Verbindung V können auch mehrere Verbindungen $V_1, V_2 \dots$ auftreten, wie in Fig. 44. Man kann die Legierungsreihe auffassen als Legierungen zwischen A und V_1 , zwischen V_1 und V_2 , und schließlich zwischen V_2 und B .

Für den sicheren Nachweis der Verbindungen $V, V_1, V_2 \dots$ ist es nötig, daß die eutektischen Linien bis an die Ordinaten durch $V, V_1, V_2 \dots$ herangehen, daß also die Punkte K und J in Fig. 43 bzw. die Punkte LK und NM in Fig. 44 übereinanderliegen. Ist dies nicht der Fall, wie in Fig. 45, so ist nur die Wahrscheinlichkeit für das Bestehen einer chemischen Verbindung vorhanden. Man kann die

Sachlage aber ebensogut auffassen, als ob in der Reihe der Mischkrystalle zwischen Q und R eine Lücke besteht, und die dem Punkte E entsprechende Legierung nur eine besondere Art von Mischkrystallen ist, die sich allerdings aus der Legierungsreihe durch besondere Eigenschaften abheben wird.

Technisch ist es von geringem Belang, ob die Legierung E eine wirkliche Verbindung oder nur besonders geartete Mischkrystalle darstellt. Die Legierung wird in beiden Fällen eine Ausnahmestellung einnehmen.

Es ist vielfach nicht einfach, die genaue Abszisse des Punktes E zu ermitteln, da die Linien DE und EF (Fig. 43) sich nicht schneiden, sondern allmählich ineinander übergehen.

Man sucht dann einen genaueren Anhalt für das Atomverhältnis dadurch zu erlangen, daß man gewisse physikalische Eigenschaften der Legierungsreihe AB ermittelt, z. B. das elektrische Potential, das elektrische Leitvermögen, das spezifische Gewicht oder besser das spezifische Volumen, und diese Eigenschaften als Ordinaten zu den bekannten

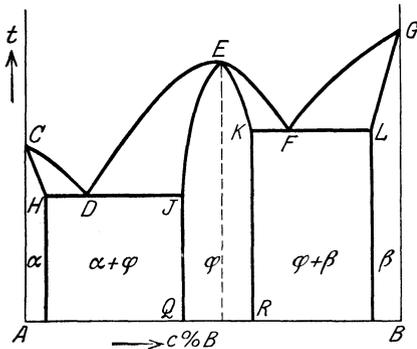


Fig. 45.

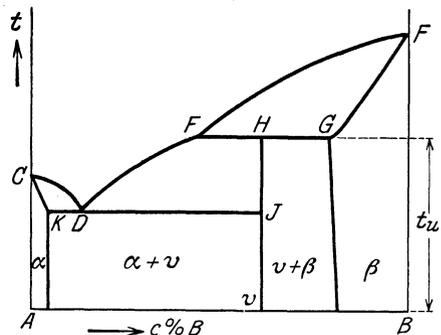


Fig. 46.

Gehalten der Legierungen an Stoff B (Konzentration c) zeichnet. Man erhält so Kurven, die an der der chemischen Verbindung entsprechenden Stelle eine Unstetigkeit aufweisen. Ein Beispiel, wie man in dieser Beziehung verfahren kann, bietet z. B. die Untersuchung der Legierungsreihe Kupfer und Phosphor (Heyn und Bauer, Kupfer und Phosphor. Mitt. Materialprüfungsamt 1906, 32.)

2. Ein anderer Fall, in dem die Gegenwart einer chemischen Verbindung V in einer Legierungsreihe der Stoffe A und B mit Sicherheit angenommen werden kann, entspricht dem c - t -Bild in Fig. 46. Die Verbindung V ist hier oberhalb der Temperatur t_u nicht lebensfähig, sie tritt erst von dieser Temperatur an abwärts auf. Bedingung für die Sicherheit der Annahme der chemischen Verbindung ist auch hier wieder, daß die eutektische Linie KDJ bis an die Ordinate HV herantritt.

Näher auf diese Verhältnisse einzugehen, möchte ich unterlassen, da sie sich nur mit genauerer Kenntnis der Phasenlehre verfolgen lassen. (Vgl. Martens-Heyn, Handbuch der Materialkunde Bd. IIA).

Elektroanalytische Bestimmungsmethoden.

Von

Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Moldenhauer, Darmstadt.

Platin und Platinmetalle.

Platin, Rhodium und Palladium lassen sich durch Elektrolyse sehr genau bestimmen, die Elektrolyse der übrigen Platinmetalle ist jedoch noch nicht ausgearbeitet. Auch die gegenseitige Trennung der genannten Metalle sowie ihre Bestimmung neben anderen Platinmetallen ist noch nicht untersucht, dagegen läßt sich Platin von Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold trennen, Palladium neben Zinn, Kupfer, Quecksilber und Gold bestimmen. Elektroanalytische Trennungen des Rhodiums von anderen Metallen sind nicht bekannt.

Platin.

Lösungen von Platinchlorwasserstoffsäure oder deren Alkalisalzen werden mit etwa 2 Vol.-% Schwefelsäure versetzt und bei 50–60° mit einer Spannung von 1,2 Volt elektrolysiert. 0,3 g Platin werden unter diesen Bedingungen in 4–5 Stunden in Form eines festhaftenden, die Farbe des gehämmerten Platins zeigenden Niederschlags abgeschieden. Durch starke Bewegung des Elektrolyten kann die Dauer der Fällung wesentlich verkürzt werden. Sie ist beendet, wenn eine Probe der Lösung mit Zinnchlorür keine Gelbfärbung mehr zeigt oder wenn die getrocknete und gewogene Kathode nach $\frac{1}{2}$ stündiger Fortsetzung der Elektrolyse keine Gewichtszunahme mehr erfährt. Als Kathode verwendet man am besten ein stark versilbertes Platindrahtnetz.

Trennungen: Der angegebene schwefelsaure Elektrolyt gestattet ohne weiteres die Abscheidung reinen Platins neben Alkali, Eisen, Nickel, Kobalt, Cadmium und Zink¹⁾. Nach Classen²⁾ soll bei Einhaltung der angegebenen Spannung von 1,2 Volt auch die Trennung von Iridium möglich sein. Zur Trennung des Platins von Zinn ver-

¹⁾ E. Smith, Quantitative Elektroanalyse, deutsch bearbeitet von A. Stähler, Leipzig 1908.

²⁾ Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 6. Aufl. Berlin 1920.

fahren Wöhler und Spengel (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 165; 1911) folgendermaßen:

Sie lösen 0,4 g der Platin-Zinnlegierung in einer Mischung von etwa 2,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 2,5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18), fällen die Zinnsäure mit 25 ccm doppelt normaler Schwefelsäure in der Siedehitze aus, lassen 24 Stunden stehen und elektrolysieren entweder in der Kälte oder nach Erwärmen auf 50—60° das Platin in der überstehenden klaren Lösung unter Benutzung einer versilberten Platindrahtnetzkatode mit 0,2 Ampère. Die Spannung beträgt hierbei anfänglich 1,1, später 1,5—1,7 Volt. Der am Boden befindliche Niederschlag wird nur gegen Schluß der Elektrolyse zur völligen Abscheidung des Platins zeitweilig aufgerührt. Das Ende der Reaktion wird durch Prüfung mittels Zinnchlorür festgestellt.

Um Platin von Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold zu trennen, arbeitet man nach Smith (l. c.) in cyanalkalischer Lösung. Hierbei werden die genannten Metalle abgeschieden, während Platin in Lösung bleibt.

Die Bedingungen sind:

1. Trennung von Kupfer: Die neutrale Lösung der beiden Metalle wird mit etwa 1,5 g Kaliumcyanid und 5 g Ammoncarbonat versetzt, mit Wasser auf 125 ccm verdünnt und bei 70° mit einer Spannung von 2—2,5 Volt elektrolysiert. Dauer der Kupferfällung 6 Stunden. Bei stark bewegtem Elektrolyt kann die Spannung auf 5 Volt erhöht werden. Man fügt in diesem Falle die doppelte Menge Kaliumcyanid sowie 10 bis 20 ccm Ammoniak zu.

2. Trennung von Quecksilber: Analog wie bei Kupfer. Man versetzt mit etwa 3 g Kaliumcyanid und elektrolysiert 4 Stunden lang bei 70° mit einer Spannung von 2,1 Volt.

3. Trennung von Silber: Man gibt auf je 0,2 g Metall etwa 1,25 g Kaliumcyanid zu, erwärmt auf 70° und elektrolysiert bei ruhendem Elektrolyt mit 2,5 Volt 3 Stunden lang, oder bei bewegtem Elektrolyt mit 3 Volt während einer Dauer von 20 Minuten.

4. Trennung von Gold: Die mit etwa 1,5 g Kaliumcyanid versetzte Lösung der beiden Metalle wird auf 70° erwärmt und bei ruhendem Elektrolyt mit 2,7 Volt, bei bewegtem mit 6 Volt elektrolysiert. In ersterem Falle dauert die Goldabscheidung etwa 6 Stunden, während sie im letzteren Falle schon nach 15 Minuten beendet ist.

Rhodium. (Smith l. c.)

Eine wässrige Lösung von Rhodiumnatriumchlorid (Na_3RhCl_6) wird mit 2,5 ccm verdünnter Schwefelsäure 1:10 versetzt, mit siedendem Wasser auf 100 ccm verdünnt und unter starker Bewegung des Elektrolyten bei einer Spannung von 6—8 Volt, der eine Stromstärke von 8—15 Ampère entspricht, elektrolysiert. Die Kathode ist vorher zu versilbern. Die Abscheidung von etwa 0,06 g Rhodium vollzieht sich unter diesen Bedingungen innerhalb 5—15 Minuten in Form eines schwarzen, festhaftenden Niederschlags.

Nach dem gleichen Autor soll Rhodium auch mit ganz geringen Stromstärken bei stationärem Elektrolyten schnell und vollständig ausfallen. Verwendet wurde ein saurer phosphorsaurer Elektrolyt. Nähere Angaben fehlen.

Palladium. (Amberg, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 386, 853; 1904.)

Palladiumsalz (in Form von Palladosaminchlorid $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}_2$) wird in 30% iger Schwefelsäure bei 65° und einer Spannung von 0,75–1,15 Volt elektrolysiert. Bei starker Rührung des Elektrolyten ist die Abscheidung von 0,5 g Palladium in etwa 5 Stunden beendet, während aus stationärem Elektrolyt die Fällung von 0,3 g Metall mehr als 24 Stunden beansprucht. Die sehr genaue Methode liefert glatte, hellgraue Niederschläge. Ein vorheriges Versilbern der Platinkathode ist nicht notwendig. Der Pd-Niederschlag läßt sich ohne merklichen Angriff der Unterlage durch eine auf $70\text{--}80^\circ$ erwärmte gesättigte Chlorkaliumlösung, der einige Krystalle von Chromsäure zugesetzt sind, in Lösung bringen.

Auch aus ammoniakalischer Lösung läßt sich Palladium sehr gut abscheiden. Smith (l. c.) löst Palladosaminchlorid, das er durch Zufügen von Salzsäure zu einer Lösung von Palladochlorid in Ammoniak herstellt, in Ammoniak, fügt noch 20–30 ccm 17% iges Ammoniak hinzu, verdünnt mit 100 ccm Wasser und elektrolysiert über Nacht mit einem Strom von 0,07–0,1 Ampère bei Anwendung von etwa 0,23 g Palladium, oder mit 0,7 Ampère bei Anwendung der doppelten Metallmenge.

Trennungen: Um Palladium neben Zinn abzuscheiden, stellen sich Fellner und Emslander (Zeitschr. f. anal. Chem. 54, 212; 1915) durch Lösen einer Palladium-Zinn-Legierung in Königswasser, Abdampfen mit Salzsäure und Aufnehmen in Salzsäure eine saure Lösung von Palladochlorid und Stannichlorid her. Dieselbe wird nach Verdünnen mit Wasser langsam unter lebhaftem Rühren in überschüssiges Ammoniak eintropfen lassen und unter weiterem Rühren bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Alsdann wird auf 60° abkühlen lassen und bei dieser Temperatur unter starker Bewegung des Elektrolyten und zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks bei einer Spannung von 2 Volt elektrolysiert. Das Palladium fällt unter diesen Bedingungen völlig zinnfrei in festhaftender Form aus.

Zur Trennung des Palladiums von Kupfer, Quecksilber und Gold fügt man nach Smith (l. c.) zur Lösung der Metallsalze Kaliumcyanid hinzu, wodurch das Palladium in Lösung gehalten wird, während die genannten Metalle bei der Elektrolyse quantitativ abgeschieden werden können.

Die Bedingungen zur Kupfer-Palladium und Quecksilber-Palladium-Trennung sind die nämlichen wie bei der Trennung des Platins von diesen Metallen (vgl. S. 45).

Um Gold und Palladium zu trennen, gibt man zur Lösung der beiden Metalle 2 g Kaliumcyanid zu, verdünnt mit Wasser auf 150 ccm,

erwärmt auf 65° und elektrolysiert bei ruhendem Elektrolyten mit einer Spannung von 2,5 Volt oder unter starker Bewegung der Flüssigkeit mit 6 Volt. Im ersteren Falle sind zur Abscheidung des Goldes 5 Stunden, im letzteren Falle dagegen nur 10 Minuten erforderlich.

Bemerkt sei noch, daß die Trennung des Silbers vom Palladium auf diesem Wege nicht gelingt.

Gold.

Obwohl sich Gold elektrolytisch recht gut abscheiden und auch von einer Reihe von Metallen trennen läßt, besitzt diese Bestimmung des Goldes bislang wenig Bedeutung, da einmal an ausgezeichneten gravimetrischen Methoden für dieses Metall kein Mangel herrscht, anderseits aber gerade die wichtigste Trennung, nämlich diejenige vom Silber, auf elektrischem Wege sich bis jetzt als nicht durchführbar erwiesen hat.

Zur Bestimmung des Goldes in reinen Salzen, macht man die Lösung mit Kalilauge schwach alkalisch, fügt auf je 0,1 g Metall etwa 1,5 g Kaliumcyanid hinzu und elektrolysiert entweder über Nacht im kalten Bade mit einer Spannung von 2,4 Volt, oder man erwärmt auf 60° und arbeitet mit 0,1–0,3 Ampères, entsprechend 3–3,8 Volt. Im letzteren Falle ist die Elektrolyse in $1\frac{1}{2}$ –3 Stunden beendet. Durch starke Bewegung der Flüssigkeit läßt sich die Dauer der Elektrolyse etwas verkürzen. Das Gold scheidet sich mit matter, gelber Farbe gleich gut auf Netz- wie auf Schalenkathode ab. Das Ende der Elektrolyse wird in bekannter Weise, bei Verwendung einer Netzkathode durch $\frac{1}{2}$ stündige Fortsetzung des Versuchs nach Trocknen und Wägen des Niederschlags, oder bei Verwendung einer Schalenkathode durch Zufügen von etwas Wasser festgestellt. In allen Fällen muß der Goldniederschlag ohne Unterbrechung des Stromes sorgfältig von der Kaliumcyanidlösung befreit werden.

Ein Versilbern der Kathoden ist nicht unbedingt erforderlich. Der Goldniederschlag läßt sich leicht durch schwaches Erwärmen mit einer 2–3% igen Kaliumcyanidlösung, der etwas Wasserstoffsperoxyd zugesetzt wird, in Lösung bringen.

Trennungen (nach Smith l. c.): Es sind die Methoden zur Trennung des Goldes von Platin, Palladium, Osmium, Molybdänsäure, Wolframsäure, Kupfer, Antimon, Nickel, Kobalt, Cadmium, Eisen und Zink bekannt, wobei entweder mit dem eben beschriebenen cyankalischen Elektrolyt oder aber in phosphorsaurem Lösung gearbeitet wird. Stets fällt hierbei nur das Gold aus. Die Trennungen von Platin und Palladium sind schon beschrieben (vgl. S. 45 und 46).

Trennung von Kupfer: Man fügt zu der Lösung der beiden Metalle etwa 4 g Kaliumcyanid hinzu, verdünnt auf 250 ccm, erwärmt auf 60 – 65° und elektrolysiert bei einer Spannung von 1,7–1,9 Volt. Die Fällung von etwa 0,15 g Gold beansprucht hierbei $2\frac{1}{2}$ Stunden.

In gleicher Weise wird die Trennung von Osmium, Molybdän, Wolfram und Antimon ausgeführt. Bei der zuletzt genannten Trennung wird die Lösung vor der Zugabe des Kaliumcyanids noch mit etwa 1 g Weinsäure versetzt.

Trennung von Nickel, Kobalt, Cadmium, Eisen und Zink:

Man fügt zu der Lösung der Metalle 40 ccm Dinatriumphosphat-lösung (spez. Gew. 1,028) und 10 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,35), verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ccm, erwärmt auf 60° und elektrolysiert bei der Trennung von Ni, Co und Cd mit einer Spannung von 1—2 Volt, während zur Trennung von Fe und Zn Spannungen bis zu 2,7 Volt angewandt werden können.

Silber.

Die Elektrolyse des Silbers steht an Genauigkeit den besten sonstigen Bestimmungsmethoden nicht nach und kann mit Vorteil zur Bestimmung des Silbers nicht nur in reinen Salzen, sondern auch, da eine Reihe von Trennungen glatt durchführbar ist, in technischen Produkten und Legierungen verwendet werden.

1. Bestimmung des Silbers in schwefelsaurer Lösung nach Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1993; 1911). Man löst 0,3—0,5 g Silber in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure, versetzt mit 3—5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und raucht ab bis zum Auftreten weißer Dämpfe von Schwefelsäure. In analoger Weise werden äquivalente Mengen löslicher oder unlöslicher Silberverbindungen, wie Nitrat, Chlorid usw. in Sulfat überführt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa 100 ccm Wasser, erwärmt, bis das anfangs ausgeschiedene Silbersulfat wieder in Lösung gegangen ist und elektrolysiert alsdann bei 80—90° mit einer Spannung von 1,2 Volt. Als Kathode verwendet man am besten ein Platindrahtnetz, doch sind auch Platinschalen verwendbar. Bei ruhendem Elektrolyten nimmt die Fällung von 0,5 g Silber etwa 2½ Stunden in Anspruch. Will man größere Mengen als 0,5 g abscheiden, so ist anfangs die Spannung so weit zu erniedrigen, daß die Stromdichte 0,2 Ampère auf 100 qcm nicht überschreitet, andernfalls der Niederschlag grobkristallin und schlecht haftend wird.

Sehr empfehlenswert ist bei dieser Methode starke Rührung des Elektrolyten. 0,3 g Silber lassen sich unter diesen Umständen schon in etwa 10 Minuten quantitativ abscheiden, auch kann die Spannung bei Fällung größerer Silbermengen durchgängig auf 1,2 Volt gehalten werden.

2. Bestimmung des Silbers in cyankalischer Lösung. Silbernitrat resp. die durch Abdampfen der überschüssigen Säure neutral gemachte Lösung von Silber in Salpetersäure, oder andere Silbersalze, wie Sulfat, Chlorid usw. werden mit einer wässerigen Lösung von reinstem Cyankali klar gelöst, dann noch mit einem etwa fünffachen Cyankaliüberschuß versetzt und mit Wasser auf 100—150 ccm verdünnt. Die Lösung wird auf 60° erwärmt und bei einer Spannung von 2,5—2,7 Volt elektrolysiert. Die Fällung von 0,2—0,3 g Silber beansprucht unter diesen Bedingungen 3—4 Stunden. Sie kann durch starke Rührung und gleichzeitige Erhöhung der Spannung auf 3,3 Volt auf ¼—½ Stunde verkürzt werden.

Auch aus kaltem Bade liefert der cyankalische Elektrolyt gute Niederschläge. Man elektrolysiert hier mit etwa 3,3 Volt, am besten über Nacht.

Als Kathoden lassen sich neben Drahtnetzen auch Schalen verwenden. Im Gegensatz zu Methode 1. muß nach beendeter Elektrolyse der Niederschlag ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

3. Bestimmung des Silbers in ammoniakalischer Lösung nach Sand. Etwa 0,5 g Silber werden in 10 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt. Die Lösung wird auf 100 ccm verdünnt und bei Siedehitze und einer Spannung von 1–1,3 Volt unter starker Rührung des Elektrolyten elektrolysiert. Als Kathode ist ein Drahtnetz zu verwenden. Die Abscheidung der angegebenen Silbermenge ist unter diesen Bedingungen in etwa 8 Minuten beendet. Ohne Rührung liefert die Methode mitunter schwammige, unbrauchbare Niederschläge.

Trennungen: Trennungen des Silbers von anderen Metallen sind sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung durchführbar.

a) Die Abscheidung des Silbers aus schwefelsaurer Lösung ist in der oben angegebenen Weise ohne weiteres durchführbar in Gegenwart beliebiger Mengen von Alkalien, Erdalkalien, Magnesium, Aluminium, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Eisen, Chrom (größere Mengen von Ferrisalzen und Chromsäure verzögern nach Treadwell¹⁾ (S. 175) die Silberfällung und werden zweckmäßig vor Beginn der Elektrolyse auf chemischem Wege reduziert), Wismut und Kupfer. Nach Ritter (Dissertation Zürich 1915) gelingt es selbst Spuren von Silber aus konzentrierten Kupfersulfatlösungen quantitativ zu fällen. Da jedoch diese Abscheidung unverhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nimmt, empfiehlt sich für diesen Fall die auf S. 50 angegebene Arbeitsweise.

Kleine Mengen von fünfwertigem Antimon sowie von drei- oder fünfwertigem Arsen stören gleichfalls nicht. Bei Anwesenheit größerer Antimonmengen fügt man vor dem Verdünnen mit Wasser der Lösung so viel Weinsäure zu, daß das Antimon in Lösung bleibt. Sind mehr als etwa 0,5 g dreiwertiges Arsen vorhanden, so überführt man nach Treadwell (l. c. S. 176) in die fünfwertige Form und fällt das Silber im bewegten Elektrolyten aus ammoniakalischer Lösung.

Zur Trennung von Zinn verfährt man wie bei Antimon. Bei der Bestimmung von Silber neben Blei raucht man nach Brunck (l. c.) die Lösung der Legierung in Salpetersäure mit Schwefelsäure ab und fügt noch so viel Schwefelsäure zu, daß die Lösung nach dem Verdünnen 5–10% Schwefelsäure enthält. Der Niederschlag von PbSO_4 stört die Abscheidung des Silbers nicht. Nach Treadwell (l. c.) läßt sich diese Trennung auch bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten ausführen. 0,1 g Silber werden hierbei in 15 Minuten gefällt.

b) Die folgenden Trennungen lassen sich auch in cyankalischer Lösung gut ausführen (nach Smith l. c. S. 232).

Silber-Eisen. Man fügt zu der das Eisen in der zweiwertigen Form enthaltenden Lösung 5 g Kaliumcyanid, erwärmt auf 65° und elektrolysiert bei 2,7 Volt. Die Silberfällung, die bei ruhendem Elektrolyten etwa 3 Stunden erfordert, vollzieht sich bei starker Rührung innerhalb weniger Minuten.

¹⁾ Elektroanalytische Methoden, Berlin 1915.

Silber-Nickel. Man fügt zu der Lösung, die je 0,1–0,2 g der beiden Metalle enthält, 1,5 g Kaliumcyanid, erwärmt auf 60–65° und elektrolysiert bei 1,6–2,0 Volt. Dauer der Silberfällung etwa 3 Stunden. Bei starker Rührung kann man die Spannung auf 2,5 Volt erhöhen. Die Silberfällung ist dann in etwa 20 Minuten beendet.

Silber-Cadmium. Die Lösung mit je 0,1–0,2 g Metall wird mit 2 g Kaliumcyanid versetzt und bei 65–75° und 2,1 Volt 4–5 Stunden lang elektrolysiert, wobei Silber in reiner Form quantitativ ausfällt.

Silber-Zink. Wie bei Cadmium. Man arbeitet jedoch bei ruhendem Elektrolyt mit 2,75 Volt oder bei starker Rührung mit 3,0 Volt. Im ersteren Falle ist die Silberfällung nach etwa 3 Stunden, im letzteren nach etwa 20 Minuten beendet.

Silber-Kupfer. Man fügt 2 g Kaliumcyanid zu der Lösung der beiden Metalle, erwärmt auf 65° und elektrolysiert bei 1,1–1,6 Volt. Das Silber wird hierbei in 4–5 Stunden quantitativ abgeschieden. Bei Anwesenheit von viel Kupfer ist die Kaliumcyanidmenge zu verdoppeln. Man elektrolysiert dann bei 1,2 Volt. Arbeitet man mit bewegtem Elektrolyten, so läßt sich das Silber in der Wärme bei 2,5–3,0 Volt in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden quantitativ zur Abscheidung bringen.

Auch Arsen und Antimon, die aber beide in fünfwertiger Form vorliegen müssen, kann man in cyanalkalischer Lösung von Silber trennen. Man fügt auf je 0,1 g Metall 1 g Kaliumcyanid, im letzteren Falle nach Zugabe von etwas Weinsäure, zu der Lösung und elektrolysiert bei 2,3–2,4 Volt, wobei reines Silber abgeschieden wird.

Beispiele für die elektrolytische Silberbestimmung.

1. Bestimmung des Silbers in technischem Blei nach Hollard und Bertiaux¹⁾ (S. 88).

25 g Blei werden in 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst. Man kocht zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe, setzt zu der 90° warmen Lösung einige Tropfen Salzsäure und hält diese Temperatur aufrecht, bis sich das Chlorsilber zusammengeballt hat. Letzteres wird abfiltriert, zur Entfernung des Chlorbleis mit heißem Wasser ausgewaschen, in Kaliumcyanidlösung gelöst und elektrolysiert. Hollard und Bertiaux bringen das niedergeschlagene Silber nicht zur Wägung, lösen es vielmehr, da es noch mit Blei verunreinigt sein kann, in Salpetersäure und bestimmen es volumetrisch mit Rhodanlösung (S. 170). Die Titration läßt sich jedoch umgehen, wenn man das Chlorsilber mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfat überführt und, wie es bei der Silber-Blei-Trennung (S. 49) angegeben ist, weiter behandelt.

2. Bestimmung des Silbers in technischem Kupfer nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 97).

Man löst 25 g Kupfer in 190 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), vertreibt die nitrosen Dämpfe durch Kochen, fällt bei 70° mit einigen

¹⁾ Metall-Analyse auf elektrochem. Wege, deutsch von F. Warschauer. Berlin 1907.

Tropfen Salzsäure, filtriert das Chlorsilber nach dem Zusammenballen ab und verfährt wie bei 1. angegeben ist.

3. Bestimmung des Silbers in Kupferstein nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 103).

Man löst 25 g fein gepulverten Kupferstein in 150 ccm Königswasser ($3\frac{1}{2}$ Teile HNO_3 , 1 Teil Salzsäure, spez. Gew. 1,19), setzt 30 ccm Schwefelsäure hinzu, dampft zur Trockne ein, nimmt mit einem Gemisch von 75 ccm Wasser, 20 ccm Salpetersäure und 5 ccm Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser auf 500 ccm, erhitzt mehrere Stunden bis zum Zusammenballen des Chlorsilbers und verfährt wie bei 1. angegeben ist.

4. Bestimmung des Silbers in Silbermünzen.

0,4–0,5 g der gereinigten Münze werden in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und in schwefelsaurer oder cyankalischer Lösung unter Beobachtung der für die Silber-Kupfer-Trennung (S. 49 und 50) notwendigen Bedingungen elektrolysiert.

5. Bestimmung des Silbers im Reichblei nach Brunck (l. c.).

Man löst 1–2 g der Legierung in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), raucht mit Schwefelsäure ab und verfährt wie bei der Silber-Blei-Trennung (S. 49) angegeben ist.

Kupfer.

Die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers steht an Genauigkeit den besten sonstigen gravimetrischen Methoden nicht nach, übertrifft sie aber an Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung. Die Kupferelektrolyse ist in saurer — schwefelsaurer oder salpetersaurer —, sowie in alkalischer — ammoniakalischer oder cyankalischer — Lösung durchführbar. Die Wahl der Methode wird in den einzelnen Fällen einerseits durch die Form der zu analysierenden Kupferverbindung: Sulfat, Nitrat, Chlorid usw., andererseits durch die Anwesenheit fremder Metalle bedingt.

1. Bestimmung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung.

Man löst das zu untersuchende Metall in wenig Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und wandelt durch Abrauchen mit einem kleinen Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure das Nitrat in Sulfat um. Liegen saure oder alkalische Kupferlösungen vor, so neutralisiert man mit Ammoniak oder Schwefelsäure. Die Anwesenheit von Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure oder Oxalsäure stört nicht. Bei Gegenwart von Nitraten oder Halogenen, einschließlich Fluoriden, muß jedoch, wie oben angegeben, zur Trockne abgedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Doch ist es in diesem Falle zweckmäßiger, das Kupfer, wie unter 2. oder 3. beschrieben ist, abzuscheiden. Das durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene in Wasser aufgenommene Salz, resp. die neutralisierte Lösung, wird mit 20 ccm 10%iger Schwefelsäure

versetzt und unter Benutzung von Drahtnetzkatoden bei einer Spannung von 2 Volt entweder in der Kälte über Nacht, oder bei 70–80° etwa 2 Stunden lang elektrolysiert.

Durch lebhaftere Bewegung des Elektrolyten kann die Dauer der Elektrolyse, z. B. bei Anwendung von 0,3 g Kupfer, auf 20 Minuten verkürzt werden. Enthält die Lösung außer Kupfer keine anderen Schwermetalle, so läßt sich bei sehr starker Rührung die Spannung auf 2,5–3,0 Volt erhöhen, wodurch die Abscheidung noch weiter beschleunigt wird.

Anwesenheit von Arsen und Antimon gibt sich auf Schalen durch Auftreten schwarzer Striche oder Flecken zu erkennen.

2. Bestimmung des Kupfers in salpetersaurer Lösung.

Die Lösung von Kupfer in Salpetersäure, resp. eine wässrige Lösung von Sulfat oder Nitrat (nicht aber Chlorid usw.) wird auf 100 ccm Flüssigkeit mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei 2,2–2,4 Volt entweder kalt über Nacht oder bei 60° 2–3 Stunden lang elektrolysiert. Auch hier kann durch starke Rührung die Kupferfällung außerordentlich beschleunigt, z. B. 0,4 g Cu in etwa 15 Minuten abgetrennt werden, falls nicht viel freie Salpetersäure vorhanden ist. Als Kathoden sind Drahtnetze, aber auch Schalen brauchbar. Das Auswaschen des Niederschlags muß ohne Stromunterbrechung ausgeführt werden.

3. Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung.

Man neutralisiert die Lösung, die Kupfer als Sulfat, Nitrat, Chlorid, Phosphat, Rhodanid oder Ferrocyanid enthalten darf, mit Ammoniak, fügt auf 100 ccm Lösung noch 2 g Ammonsulfat sowie 10 ccm konzentriertes Ammoniak zu und elektrolysiert unter Verwendung einer Spannung von 2 Volt bei ruhendem Elektrolyten 4–5 Stunden lang oder bei kräftiger Rührung mit 2,5–3 Volt 1–2 Stunden lang. Der Niederschlag muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

4. Bestimmung des Kupfers in cyanalischer Lösung.

Man versetzt eine neutrale, mit Natronlauge neutralisierte Kupfersalzlösung mit einer zur Wiederauflösung des gefällten Cyanürs gerade hinreichenden Kaliumcyanidmenge, fügt 10 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und elektrolysiert entweder in der Kälte mit 5–5,5 Volt oder bei 60° mit 4–4,2 Volt. Die Fällung von 0,25–0,3 g Kupfer erfordert im letzteren Falle etwa 1½ Stunden. Sorgt man für starke Rührung, so ist sie in etwa ½ Stunde beendet. Der Niederschlag muß ohne Unterbrechung des Stromes sorgfältig ausgewaschen werden.

Die Methode kann Verwendung finden bei der Trennung des Silbers vom Kupfer (vgl. S. 49 und 50). Aus der entsilberten cyanalischen Lösung wird dann, wie oben angegeben, das Kupfer niedergeschlagen.

Auch das im Laufe einer Kupferanalyse gravimetrisch gefällte Kupfersulfid ist in frisch gefälltem Zustande in Kaliumcyanid leicht löslich. Man löst mit der eben hinreichenden Menge Kaliumcyanid, fügt 10 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und behandelt die Lösung nach obiger Vorschrift.

Trennungen: Die Anwesenheit von Alkalien, Magnesium, Erdalkalien und Aluminium beeinträchtigt die Kupferfällung weder in saurer noch in alkalischer Lösung.

a) Aus schwefelsaurer, chloridfreier Lösung läßt sich in der oben angegebenen Weise Kupfer neben beliebigen Mengen von Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink und dreiwertigem Chrom abscheiden. Chromate reduziert man zweckmäßig vor Beginn der Elektrolyse mit schwefliger Säure oder Hydrazinsulfat. Größere Mengen von Eisen verzögern, namentlich bei höherer Temperatur, die Kupferabscheidung. Man elektrolysiert in diesem Falle am besten in der Kälte über Nacht. Bei Zusatz von Formalin oder Alkohol wird die Oxydation des Kupfers durch Ferrisalz verhindert. Hierdurch ist die Schnellelektrolyse in der Kälte ermöglicht (Privatmitteilung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Pufahl). Bei Gegenwart von Mangan ist die anodische Abscheidung von Mangandioxyd, das unter Umständen etwas Kupfer einschließen kann, durch Zugabe von Hydrazinsulfat zu verhindern. Es ist vorteilhaft hier die Fällung des Kupfers durch Erwärmen auf 60° und durch kräftige Rührung zu beschleunigen.

b) Bei Anwesenheit von Chloriden ist zur Trennung des Kupfers von den unter a) genannten Metallen Überführung in Sulfate durch Abrauchen mit Schwefelsäure erforderlich. Die Trennung von Cadmium und Zink ist jedoch auch in ammoniakalischer Lösung, in welcher Chloride nicht stören, in der oben für reines Kupfer angegebenen Weise bei 2 Volt Spannung glatt durchführbar. Treadwell (l. c. S. 163) führt auch die Trennung von Eisen bei Gegenwart von Chloriden in ammoniakalischer Lösung durch. Er neutralisiert die etwa 100 ccm betragende Lösung mit Ammoniak, fügt auf 1–1,5 g Eisen 8–12 g Seignettesalz, sowie 20 ccm konzentriertes Ammoniak zu und fällt in der Kälte bei einer Spannung von 2 Volt oder langsam rotierend in $\frac{1}{2}$ –1 Stunde bei 2,4 Volt. Das gefällte Kupfer, das stets etwas eisenhaltig ist, wird in wenig Salpetersäure gelöst und bei 2,4 Volt rasch rotierend nochmals gefällt.

Kupfer-Blei. Bei Anwesenheit von wenig Blei fällt man das Kupfer in salpetersaurer Lösung wie oben (S. 52) unter 2. angegeben ist, mit oder ohne Rührung. Das Blei schlägt sich hierbei als Dioxyd auf der Anode nieder, während das Kupfer kathodisch quantitativ abgeschieden wird. Als Kathoden kann man Drahtnetze oder Schalen verwenden. Ist viel Blei zugegen, so wendet man als Anode ein elektrolytisch platinisiertes Platindrahtnetz an und fällt zunächst in stark saurer Lösung (15 ccm konzentrierte HNO_3 auf 100 ccm Flüssigkeit) bei 60° und 2–2,2 Volt, am besten unter starker Rührung, das Blei als Dioxyd. Zur Abscheidung von 0,15 g Blei sind hierbei etwa 30 Minuten erforderlich. Nuncmehr entfernt man die Anode ohne Stromunterbrechung, stumpft einen Teil der Salpetersäure mit Ammoniak ab oder macht ammoniakalisch und elektrolysiert nach Einsetzen einer frischen Anode das Kupfer in salpetersaurer oder ammoniakalischer Lösung.

Kupfer-Platin vgl. S. 45.

Kupfer-Gold vgl. S. 47. Aus der goldfreien, cyanikalischen Lösung wird das Kupfer nach S. 52 abgeschieden.

Kupfer-Silber, vgl. S. 49 und 50. Aus der entsilberten Lösung wird das Kupfer am einfachsten direkt auf dem gewogenen Silberniederschlag in schwefelsaurer oder cyankalischer Lösung abgeschieden.

Kupfer-Arsen. Man löst die zu untersuchende Legierung in konzentrierter Salpetersäure und dampft zur Trockne. Liegen Kupfersalzlösungen, die dreiwertiges Arsen enthalten, vor, so ist gleichfalls, zur Überführung des Arsens in die fünfwertige Form, zunächst zur Trockne zu verdampfen. Man nimmt die Salzmasse in Wasser auf und fällt das Kupfer in ammoniakalischer Lösung nach S. 52. Die Konzentration des Arsens soll 0,2 g in 100 ccm nicht wesentlich überschreiten. Handelt es sich um die Bestimmung von Kupfer neben sehr viel Arsen, so löst man den zunächst erhaltenen, mißfarbenen Niederschlag nochmals in Salpetersäure, dampft zur Trockne und wiederholt die Fällung.

Auch aus cyankalischer Lösung ist nach Smith (l. c. S. 182) die Kupfer-Arsen-Trennung durchführbar. Man fügt zu der Kupferlösung gerade so viel Kaliumcyanid, daß der gebildete Cyanürniederschlag sich wieder auflöst und scheidet das Kupfer nach Erwärmen der Lösung auf 60° bei einer Spannung von 2,4—3,6 Volt in etwa 3 Stunden ab.

Von kleinen Mengen fünfwertigen Arsens läßt sich das Kupfer schließlich auch in saurer Lösung trennen. Man elektrolysiert in schwefelsaurer Lösung bei 2 Volt, in salpetersaurer Lösung bei 2,4 Volt. Zweckmäßig ist es in der Kälte zu arbeiten, die Kupferfällung durch starke Rührung zu beschleunigen und die Elektrolyse nach beendeter Kupferfällung möglichst bald abzubrechen.

Kupfer-Antimon. Zur Trennung des Kupfers vom Antimon muß letzteres stets in fünfwertiger Form vorliegen resp. vor der Elektrolyse in diese überführt werden.

a) Ist viel Antimon zugegen, so gelingt die Trennung am sichersten in ammoniakalischer Lösung. Man fügt zu der Lösung der beiden Metalle 5 g Weinsäure und 15 ccm konzentriertes Ammoniak und elektrolysiert nach Erwärmen auf 50° bei einer Spannung von 1,8—2 Volt. 0,1 g Kupfer scheiden sich unter diesen Bedingungen in etwa 5 Stunden vollkommen frei von Antimon ab.

b) Bei Gegenwart von wenig Antimon kann man eine sehr weitgehende Trennung auch in saurer Lösung durchführen. Man elektrolysiert alsdann im schwefel- oder salpetersauren Elektrolyten unter den oben angegebenen Bedingungen, löst den erhaltenen Kupferniederschlag in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure nochmals auf und elektrolysiert von neuem.

Nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 59) wird die Trennung von Antimon durch Zugabe von etwas Bleisulfat, das der Legierung vor der Auflösung in einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch als sehr feines Pulver zugesetzt wird, sehr erleichtert. Das Antimon schlägt sich alsdann mit dem Bleidioxid anodisch nieder. Enthält die Legierung von vorneherein Blei, so kann der Zusatz natürlich unterbleiben.

Mc. Cay (Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2375; 1914) trennt Kupfer und Blei neben Antimon (und Zinn), indem er die Legierung mit 25—50 ccm verdünnter Salpetersäure und 5 ccm konzentrierter Flußsäure in einer

Platinschale in Lösung bringt. Zur Überführung des Antimons in die fünfwertige Form wird die Flüssigkeit unter starkem Rühren tropfenweise mit Kaliumdichromat versetzt, bis sie gelbgrün gefärbt ist und alsdann der Elektrolyse unterworfen.

Kupfer-Wismut. Bei Gegenwart größerer Wismutmengen scheidet man zunächst das Wismut ab wie auf S. 61 beschrieben ist. Neben kleinen Mengen von Wismut läßt sich, ebenso wie neben wenig Antimon, durch Zusatz von etwas Bleisulfat das Kupfer in reiner Form abscheiden. (Vgl. Kupfer-Antimon-Trennung.)

Kupfer-Zinn. Diese Trennung ist, vorausgesetzt, daß das Zinn in vierwertiger Form vorliegt, in ammoniakalischer sowie in saurer Lösung durchführbar.

a) Man löst die Legierung in möglichst wenig Königswasser, verdünnt nach Zusatz von 8 g Weinsäure mit Wasser, fügt 30 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und elektrolysiert bei 50° und einer Spannung von 1,8 Volt. 0,1 g Kupfer werden in etwa 5 Stunden in reiner Form abgeschieden.

b) Man behandelt etwa 1 g der zerkleinerten Legierung in einem Becherglase mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt mit siedendem Wasser, läßt den Niederschlag von Zinnsäure sich völlig absetzen und fällt das Kupfer der überstehenden Lösung unter Verwendung von Drahtnetz-kathoden, wobei die Anode den Boden des Elektrolysiergefäßes berührt, die Kathode aber oberhalb des Niederschlages sich befindet. Enthält die klare Flüssigkeit kein Kupfer mehr, so entfernt man die Kathode, rührt den Niederschlag auf, läßt ihn sich wieder absetzen und führt die Elektrolyse noch einige Zeit fort.

Kupfer-Quecksilber s. S. 58.

Statt Kupfer von anderen Metallen direkt durch Elektrolyse zu trennen, ist es in Gegenwart größerer Mengen fremder Metalle mitunter vorteilhaft, das Kupfer zunächst gravimetrisch zu fällen und den erhaltenen Niederschlag alsdann aufzulösen und der Elektrolyse zu unterwerfen.

1. Die Fällung von Kupfer als Sulfid empfiehlt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Eisen, Arsen, Antimon und Zinn. Man löst den durch Behandeln mit Schwefelnatriumlösung von den sauren Sulfiden befreiten Niederschlag in Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab oder löst das Sulfid direkt in Kaliumcyanidlösung und elektrolysiert in bekannter Weise.

2. Bei Gegenwart von viel Eisen, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Arsen und Wismut läßt sich das Kupfer auch als Rhodanür (Rivot) abscheiden. (Demorest, Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 215; 1913; Fenner und Forschmann, Chem. Ztg. 42, 205; 1918.)

Man verascht das Rhodanür und behandelt das gebildete Kupferoxyd mit Schwefelsäure oder löst das Rhodanür direkt in Salpetersäure und dampft es mit Schwefelsäure ein und elektrolysiert. Noch einfacher ist es, das Rhodanür in Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen und der Elektrolyse zu unterwerfen.

Beispiele für die elektrolytische Kupferbestimmung.

1. Kupferbestimmung in technischem Kupfer nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 92).

10 g mittels Äther oder Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Magnet von Fett und Eisenteilchen befreite Metallspäne werden mit etwa 0,4 g reinem Bleisulfat in Form eines feinen Pulvers versetzt und in einem hohen Becherglas mit einem mit Wasser verdünnten Gemisch von 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 25 ccm konzentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme gelöst. Bleibt ein unlöslicher Niederschlag, so erhitzt man nach beendeter Einwirkung der Säuren nochmals kurze Zeit und filtriert ab. Man verdünnt auf 300 ccm und setzt zur Überführung des Arsens in die fünfwertige Form etwas reines Ferrisulfat, entsprechend etwa 0,1 g Fe, zu. Sobald die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, taucht man die Elektroden (Drahtnetze) ein und elektrolysiert im stationären Elektrolyten bei 2,2–2,4 Volt und 60° oder kalt über Nacht. Man erhält hierbei Kupfer und Silber. Die Menge des letzteren wird in einer gesonderten Probe ermittelt (vgl. S. 50) und von dem Gewichte des Kupfers in Abzug gebracht.

2. Kupferbestimmung in technischem Blei nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 87).

10 g Blei werden in verdünnter Salpetersäure, deren Menge 75 ccm konzentrierter Säure vom spez. Gew. 1,4 entspricht, gelöst. Man verdünnt auf 300 ccm und schlägt in der stark sauren Lösung das Blei als Dioxyd auf einer platinieren Drahtnetzanode nieder. Ist die Hauptmenge des Bleies gefällt, so entfernt man zunächst die Anode, löst einen eventuell auf der Kathode entstandenen Metallniederschlag durch Erwärmen des Bades auf und entfernt nun auch die Kathode. Die bleiarmer Flüssigkeit wird mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf etwa 300 ccm und elektrolysiert zunächst zur Entfernung etwa vorhandenen Silbers heiß bei einer Spannung von 1,2 Volt. Nach Reinigen und Wiedereinsetzen der Kathode gibt man 20 ccm Salpetersäure zu, erhöht die Spannung auf 2,2–2,4 Volt, wobei sich das Kupfer abscheidet. Ist der Niederschlag durch Arsen, Antimon oder Wismut fleckig, so löst man ihn in Salpetersäure auf und elektrolysiert nochmals nach Zusatz von wenig Ferrisulfat und Bleisulfat.

3. Bestimmung des Kupfers in Schwefelkies sowie Schwefelkies-Abbränden. (Vgl. Bd. I, S. 721).

4. Bestimmung des Kupfers in Stahl, Gußeisen und Stahlliegierungen nach W. Price (Journ. Ind. Engin. Chem. 6, 170; 1914).

3–5 g der Probe werden in etwa 60 ccm 20%iger Schwefelsäure gelöst. Aus der Lösung wird durch ein quadratisches Aluminiumblech

von etwa 3,5 cm Seitenlänge, dessen Enden man derart umbiegt, daß es wie ein Stuhl steht, das Kupfer ausgefällt. Man filtriert das ausgeschiedene Kupfer samt Aluminium, Graphit und Kieselsäure ab, bringt durch Kochen mit 8 ccm konzentrierter Salpetersäure + 15 ccm Wasser alles in Lösung und filtriert, sobald das Filter zerfallen ist, ab. Das Filtrat versetzt man mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und elektrolysiert bei etwa 2,4 Volt in bekannter Weise unter Rührung und Benutzung einer Drahtnetzkatode.

Quecksilber.

Quecksilber läßt sich durch Elektrolyse sehr genau und in der Regel viel schneller, als dies auf gravimetrischem Wege möglich ist, bestimmen. Auch eine Reihe sonst umständlicher Trennungen ist elektrolitisch sehr einfach durchführbar.

Da sich das elektrolitisch niedergeschlagene Quecksilber mit dem Platin der Kathode oberflächlich legiert, und beim Weglösen mit Salpetersäure stets etwas Platin mit in Lösung geht, versilbert oder verkupfert man zweckmäßig vorher die Platinkathode oder aber man entfernt das Quecksilber durch Erhitzen in der Bunsenflamme. Auch auf Kupfer- oder Messingdrahtnetz-Kathoden läßt sich Quecksilber gut niederschlagen. Sehr geeignet ist schließlich auch die Quecksilberkathode. Feste Kathoden sind in Form von Drahtnetzen, sowie von Schalen verwendbar. Während der Elektrolyse ist der Quecksilberniederschlag dauernd mit Flüssigkeit bedeckt zu halten. Nach beendeter Elektrolyse wäscht man ohne Stromunterbrechung aus, trocknet mit Alkohol und Äther und bringt die Kathode nach dem Verdunsten des Äthers in einen, mit Chlorcalcium oder Kaliumhydroxyd beschickten Exsiccator. Es wird empfohlen, um ein Verdampfen des Quecksilbers im Exsiccator zu vermeiden, durch Einstellen eines Schälchens mit Quecksilber die Luft des Exsiccators mit Quecksilberdampf zu sättigen, eine, bei dem geringen Dampfdruck des Quecksilbers, überflüssige Vorsicht. Bei allen Manipulationen mit dem Quecksilberniederschlag ist darauf zu achten, daß man nicht durch heftiges Bewegen der Kathode kleine Quecksilbertröpfchen von derselben abschleudert. Diese Gefahr besteht namentlich, wenn das Quecksilber bei niedrigen Stromdichten abgeschieden wurde, da es dann mitunter die Kathode nicht gleichmäßig überzieht, sondern in einzelnen Tröpfchen auf derselben haftet.

1. Bestimmung des Quecksilbers in salpetersaurer Lösung.

Die neutralisierte Lösung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in Salpetersäure resp. die wässrige Lösung von Mercurio- oder Mercurinitrat wird mit 2–3 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und entweder über Nacht bei einer Spannung von 2 Volt oder 2–3 Stunden lang bei 2,4 Volt ($i = 0,6$ – 1 Ampères) elektrolysiert.

Bei starker Rührung kann die Spannung bis auf 5 Volt erhöht werden. Erwärmt man gleichzeitig den Elektrolyten auf etwa 40° , so werden 0,5 g Quecksilber in etwa 20 Minuten gefällt.

2. Bestimmung des Quecksilbers in ammoniakalischer Lösung.

Man versetzt die Lösung von zweiwertigem Quecksilbersulfat, -chlorid oder -nitrat mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak und 3 g Ammonsulfat und elektrolysiert mit 2 Volt über Nacht oder mit 4 Volt 2–3 Stunden lang.

Im stark bewegten, auf 40° erwärmten Elektrolyten, dem man 10 ccm konzentrierte Salpetersäure und 20 ccm Ammoniak zusetzt, vollzieht sich die Abscheidung von 0,3 g Quecksilber bei 2,4 Volt in 15–20 Minuten.

3. Bestimmung des Quecksilbers in Schwefelnatrium-Lösung.

Man löst das im Gang einer gravimetrischen Analyse erhaltene Quecksilbersulfid, falls dessen Menge etwa 0,2 g Metall entspricht, in 7–10 g krystallisiertem Schwefelnatrium, fügt 5 g krystallisiertes Natriumsulfid zu, erwärmt auf 30–40° und elektrolysiert 2–3 Stunden lang bei 2,4 Volt. Bei starker Rührung werden 0,3 g Quecksilber unter diesen Bedingungen in etwa 20 Minuten abgeschieden.

Trennungen: Der oben beschriebene salpetersaure Elektrolyt gestattet die Fällung reinen Quecksilbers in Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien, Magnesium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Zink und Cadmium. Man arbeitet zweckmäßig bei 70° und einer Spannung von 2 Volt und erhöht die Salpetersäurekonzentration etwas (3–5 ccm konzentrierte HNO₃ auf 100–150 ccm Flüssigkeit). Bewegung des Elektrolyten ist nach Smith (l. c. S. 209) zu vermeiden. Bei Gegenwart von Mangan empfiehlt Treadwell (l. c. S. 178) durch tropfenweises Zugeben von Hydrazinsulfatlösung die anodische Bildung von Dioxyd zu verhindern.

Quecksilber-Kupfer nach Freudenberg (Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 111; 1893). Man versetzt die Lösung der Nitrate mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure, fügt 4 g Ammoncarbonat hinzu und fällt das Quecksilber über Nacht bei einer Spannung von 1,3 Volt unter Benutzung einer Platinschale.

Quecksilber-Wismut. Man verfährt wie bei der Trennung von Kupfer.

Quecksilber-Blei. Man fügt zu der Lösung der beiden Metalle 20 ccm konzentrierte Salpetersäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 175 ccm und elektrolysiert bei 30° und einer Spannung von 2 Volt etwa 4 Stunden lang, wobei sich das Blei anodisch als Dioxyd, das Quecksilber kathodisch abscheidet.

Quecksilber-Arsen. Die Trennung von fünfwertigem Arsen führt man im salpetersauren oder ammoniakalischen Elektrolyten bei 1,6–1,7 Volt in der Kälte oder auch in Alkalisulfidlösung bei 70° und 2,5 Volt aus.

Quecksilber-Antimon. Man trennt das Quecksilber von fünfwertigem Antimon nach Zugabe von 5 g Weinsäure in salpetersaurer oder ammoniakalischer Lösung bei 40–50° und einer Spannung von 1,6–1,7 Volt.

Quecksilber-Zinn. Die Trennung von vierwertigem Zinn ist möglich in Alkalisulfidlösung, wie auf S. 58 unter 3. angegeben ist oder unter den bei der Quecksilber-Antimon-Trennung angegebenen Bedingungen in salpetersaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung.

Beispiele für die elektrolytische Quecksilberbestimmung.

1. Bestimmung des Quecksilbers in Zinnober nach Treadwell (l. c. S. 212).

Man löst feingepulverten Zinnober durch Erhitzen in möglichst wenig Königswasser oder 20%iger Bromwasserstoffsäure, filtriert von ungelöster Gangart ab, neutralisiert mit Lauge, führt das Quecksilber mittels Schwefelnatrium in das Sulfosalz über, entfernt unlösliche Sulfide durch Filtrieren und elektrolysiert unter den auf S. 58 unter 3. angegebenen Bedingungen.

2. Bestimmung von Quecksilber in organischen Nichtelektrolyten.

Man zersetzt mit Salpetersäure im Druckrohr nach Carius, stumpft einen Teil der überschüssigen Salpetersäure mit Lauge ab und elektrolysiert nach S. 57 in salpetersaurer Lösung.

3. Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilbersalicylaten nach Murray (Journ. Ind. Engin. Chem. 8, 258; 1916).

0,3 g Substanz werden in 10 ccm Schwefelnatrium-Lösung (spez. Gew. 1,18) gelöst und nach Zugabe von 20 ccm 10%iger Kalilauge im bewegten Elektrolyten bei 7 Volt Spannung elektrolysiert. Die Fällung ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet.

4. Bestimmung des Quecksilbers in Knallquecksilber nach Losanitsch (Monatshefte 35, 307; 1914).

0,4–0,5 g des bei 75–80° getrockneten Knallquecksilbers werden vorsichtig in ein angefeuchtetes Glas von 150 ccm eingetragen, mit 2,5–3,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) versetzt und im bedeckten Glase allmählich erwärmt, ohne daß man die Reaktion zu heftig werden läßt. Die Auflösung erfolgt unter Entwicklung von nitrosen Gasen in 10 Minuten. Man erhitzt die Lösung bei gelindem Sieden bis zum Verschwinden der gefärbten Gase und Auflösen der an den Wänden vorhandenen Partikelchen, verdünnt mit Wasser auf 120 ccm und elektrolysiert in der Kälte unter Verwendung einer Drahtnetzkatode bei etwa 2,6 Volt. Die Abscheidung des Metalles ist nach 6 Stunden beendet. Elektrolysiert man mit lebhaft bewegtem Elektrolyten, so kann die Spannung auf 3,6–4,0 Volt gesteigert werden ($i = 4,2$ Ampère). Die Dauer der Abscheidung beträgt alsdann nur 25 Minuten.

Wismut.

Wismut zeigt eine starke Neigung sich bei der Elektrolyse in schwammiger, für die Wägung ungeeigneter Form abzuscheiden. Es sind deshalb die im folgenden beschriebenen Abscheidungsbedingungen, namentlich, was die anzuwendende Spannung anbetrifft, peinlichst einzuhalten. In essigsaurer Lösung erhält man alsdann völlig einwandfreie, glatte, feste Niederschläge. Sehr gute Resultate liefert auch die Abscheidung an der Quecksilberkathode. Bei der Elektrolyse in salpetersaurer Lösung an Platinkathoden fällt das Wismut leicht etwas krystallin aus, so daß die Niederschläge sehr vorsichtig behandelt werden müssen. Handelt es sich um die Analyse reiner Wismutsalze, so sind aus diesem Grunde die beiden zuerst genannten Methoden vorzuziehen. Für einige Trennungen ist jedoch, wie unten näher beschrieben ist, die salpetersaure Lösung unentbehrlich. Bei allen Methoden muß der erhaltene Niederschlag sorgfältig ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die unten angegebenen Trennungen sind nur anwendbar, wenn das Wismut in vergleichsweise größerer Menge anwesend ist. Sollen kleine Wismutmengen, wie sie beispielsweise im Handelskupfer, technischen Blei usw. vorkommen, bestimmt werden, so ist das Wismut zunächst nach den üblichen gravimetrischen Methoden zu isolieren. In dem erhaltenen Niederschlag kann alsdann das Wismut nach einer der angegebenen elektrolytischen Methoden quantitativ bestimmt werden.

1. Bestimmung des Wismuts in essigsaurer Lösung nach Metzger und Beans (Journ. Amer. Chem. Soc. 30 I, 589; 1908).

Man löst Wismutmetall, -oxyd, basisches Nitrat, Sulfat usw. in möglichst wenig Salpetersäure. Wismuthalogenide müssen erst durch Abrauchen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure in Nitrat resp. Sulfat überführt werden. Nun fügt man tropfenweise Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) hinzu, löst den entstandenen Niederschlag in 20–30 ccm 50%iger Essigsäure und versetzt noch mit 2 g Borsäure. Man erhitzt auf 70–80° und elektrolysiert unter starker Bewegung des Elektrolyten zunächst 1 Stunde lang bei 1,8 Volt, dann bei 2,5 Volt bis zur Beendigung der Fällung. Die Abscheidung von 0,2 g Wismut erfordert etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden, diejenige von 0,4 g etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden.

2. Bestimmung des Wismuts in salpetersaurer Lösung unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith (l. c. S. 98).

Man fügt zu einer Wismutlösung, die etwa 0,2 g Metall in 12 ccm Flüssigkeit enthält, 0,5 ccm konzentrierte Salpetersäure und elektrolysiert unter starker Bewegung des Elektrolyten bei einer Spannung von 5 Volt, wobei das Wismut in etwa 12 Minuten abgeschieden wird.

3. Bestimmung des Wismuts in salpetersaurer Lösung nach Brunck (Ber. 35, 1871; 1902).

Man fügt zu einer Wismutnitrat- oder sulfatlösung so viel Salpetersäure, daß keine basischen Salze ausfallen, verdünnt auf 100 ccm, erhitzt bis gegen 100°, stellt das Elektrolyisiergefäß, um rasche Abkühlung zu vermeiden, auf eine Holzunterlage und elektrolysiert unter Verwendung von Netzelektroden bei einer Spannung von 2 Volt. Die Fällung von 0,2 g Metall erfordert 2—3 Stunden. Schneller kommt man durch lebhaftere Bewegung des Elektrolyten zum Ziel. Die Abscheidung der gleichen Wismutmenge erfordert alsdann nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde.

Trennungen: Die Abscheidung des Wismuts aus essigsaurer oder salpetersaurer Lösung gelingt ohne weiteres bei Anwesenheit von Alkalien, Erdalkalien und Magnesium. Zur Trennung von Aluminium, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Cadmium wählt man am besten die salpetersaure Lösung. Bei Gegenwart von Mangan muß die anodische Dioxydabscheidung durch Zugabe von etwas Hydrazinsulfatlösung verhindert werden. Größere Mengen von Eisen verhindern die quantitative Wismutabscheidung. Man fällt in diesem Falle Wismut zunächst als Sulfid und unterwirft die Lösung des Niederschlages in Salpetersäure der Elektrolyse.

Wismut-Kupfer nach Smith (l. c. S. 224) (vgl. auch das auf S. 55 Mitgeteilte). Man fügt zu der Lösung der beiden Metalle 4 g Citronensäure, macht mit Natronlauge alkalisch (Phenolphthalein) und löst den entstandenen Niederschlag durch Zugabe von Kaliumcyanidlösung, von der man noch einen geringen Überschuß zugibt. Die Lösung wird kalt bei 2,7 Volt Spannung elektrolysiert. Dauer der Wismutfällung etwa 9 Stunden.

Wismut-Blei. Man versetzt die salpetersaure Lösung der beiden Metalle mit 20 g Weinsäure und elektrolysiert bei 60° und einer Spannung von 1,8 Volt im stark bewegten Elektrolyten.

Trennung des Wismuts von vierwertigem Zinn, fünfwertigem Antimon und fünfwertigem Arsen (Smith l. c. S. 227). Man fügt zu der Lösung der Metalle 5—8 g Weinsäure, sowie 15 ccm konzentriertes Ammoniak und elektrolysiert über Nacht bei 1,8 Volt Spannung.

Blei.

Blei wird elektrolytisch in der Regel nicht als Metall, sondern anodisch als Superoxyd abgeschieden. Diese Methode liefert, wenn reine Bleisalze vorliegen, recht gute Resultate und gestattet auch eine sehr bequeme Trennung vom Kupfer. Die Trennung von anderen Metallen ist jedoch, durch die Neigung des Superoxyds Kationen, selbst sehr unedler Metalle, mitzureißen, nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchführbar. Die von Gartenmeister angegebene Abscheidung des Bleis als Metall soll hingegen die Trennung von einer Reihe von Metallen gestatten.

1. Bestimmung des Bleis als Superoxyd.

a) Aus reinen Bleinitratlösungen. Die Lösung von Blei, Bleioxyd, Bleiacetat (nach Abrauchen der Essigsäure mit Salpetersäure) in Salpetersäure wird auf 100 ccm Flüssigkeit mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und bei 2–2,4 Volt ($i = 0,5–1$ Ampères) entweder kalt oder nach Erwärmen des Elektrolyten auf 50–60° elektrolysiert. Als Anode verwendet man entweder eine mattierte Platinschale oder ein elektrolytisch platinirtes Platindrahtnetz. Bei Anwendung von etwa 0,5 g Blei erfordert die Fällung in der Kälte $2\frac{1}{4}$ –3 Stunden, in der Wärme 1–1 $\frac{1}{2}$ Stunden. In besonders gut haftender Beschaffenheit fällt der Niederschlag in Gegenwart von Kupfer aus. Hollard und Bertiaux (l. c. S. 51) fügen zu der Bleinitratlösung auf 100 ccm Flüssigkeit 4 ccm Salpetersäure sowie 3 g Kupfernitrat zu.

Durch starke Bewegung des Elektrolyten läßt sich die Superoxydabscheidung sehr beschleunigen. Fischer¹⁾ (S. 175) fällt 0,5 g Blei nach Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salpetersäure (Flüssigkeitsvolum = 125 ccm) in siedend heißer Lösung bei 3,6–3,8 Volt Spannung in 15 Minuten. Der erhaltene Niederschlag wird bei 200–230° getrocknet. Seine Zusammensetzung schwankt etwas mit der abgeschiedenen Menge. Zur Berechnung des Gehaltes an metallischem Blei verwendet man folgende Faktoren:

Bleisuperoxydmenge in g	Faktor
bis 0,12	0,866
0,12–0,34	0,865
0,34–0,56	0,863
über 0,56	0,861

Zur Reinigung der Elektroden benutzt man eine mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Natriumnitritlösung.

b) Bei Gegenwart von Schwefelsäure. Das im Gang der Analyse bei der Trennung von anderen Metallen erhaltene Bleisulfid oder Bleisulfat wird in der Wärme erst mit 20%igem Ammoniak, dann mit 50%iger Salpetersäure behandelt, wobei es in Lösung geht. Das aus dieser Lösung nach den unter a) angegebenen Bedingungen gefällte Superoxyd ist, wie Vortmann zuerst fand (Ann. d. Chem. 351, 283; 1907), schwefelsäurehaltig. Um es rein zu erhalten, löst man den Niederschlag nach dem Entfernen des Elektrolyten und Auswaschen in Salpetersäure unter Zusatz von wenig Oxalsäure und wiederholt die Fällung. Nach Treadwell (l. c. S. 151) erhält man direkt reines Superoxyd, wenn man im bewegten Elektrolyten mit niedriger Stromdichte, und zwar in der Wärme mit 0,1 Ampère, in der Kälte mit 0,05 Ampère elektrolysiert.

c) Bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren einschließlich Flußsäure dampft man zur Trockne, raucht mit Salpetersäure ab und verfährt nach a).

d) Bei Gegenwart von Phosphorsäure wird das Blei als Sulfid gefällt und nach dem Auswaschen nach b) weiter behandelt.

¹⁾ Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1908.

2. Bestimmung des Bleis als Metall nach Gartenmeister (Chem. Ztg. 37, 1281; 1913).

Man versetzt eine Lösung von Bleinitrat, die bis zu 1 g metallisches Blei enthalten kann, mit 2–2,5 ccm konzentrierter Salpetersäure, 5 g Gallussäure und 5 ccm Alkohol, verdünnt auf 125 ccm und elektrolysiert bei 65–70° mit einer Stromstärke von 1,2 Ampère. Die Fällung von 0,4 g Blei beansprucht $3\frac{1}{2}$, diejenige von 0,6 und mehr Gramm Blei 4 Stunden. Die Elektrolyse darf über die angegebene Zeit hinaus nicht fortgesetzt werden. Der erhaltene Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung mit Wasser ausgewaschen und in üblicher Weise getrocknet.

Trennungen: Neben Kupfer läßt sich Blei ohne weiteres als Superoxyd abscheiden (S. 62). Zur Trennung von Zink, Nickel, Kobalt, Quecksilber, Eisen, Aluminium, Calcium sowie von Kalium, Natrium und Ammonium sind jedoch die unter 1b) angegebenen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten. Neben Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan läßt sich das Blei auch als Metall fällen, wobei Kupfer jedoch gleichzeitig quantitativ mit abgeschieden wird. Über die Trennung von Blei und Silber vgl. S. 49.

Zur Bestimmung von Blei neben Zinn lösen Hollard und Bertiaux (l. c. S. 54) feine Späne der Legierung in konzentrierter Salpetersäure, verdünnen nach erfolgter Einwirkung mit Wasser, erwärmen einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag von Zinnsäure sich abgesetzt hat, lassen erkalten und scheiden ohne zu filtrieren im Beisein von Kupferniträt das Blei in der Kälte als Superoxyd ab.

Die Trennung des Bleis von Arsen, Antimon und Wismut ist auf elektrolytischem Wege nicht durchführbar, man muß vielmehr das Blei erst nach den üblichen gravimetrischen Methoden von diesen Metallen als Sulfid oder Sulfat isolieren und kann es dann, wie unter 1b) angegeben ist, der Elektrolyse unterwerfen.

Zinn.

Die Elektrolyse des Zinns liefert ausgezeichnete Resultate. Mit Vorteil wird sie namentlich dann angewandt, wenn es sich nicht sowohl um die Analyse reiner Zinnsalze, als vielmehr um diejenige von unreinem Zinn, Zinnlegierungen oder Zinnerzen handelt, da die im Gang der Analyse erhaltene Alkalisulfostannatlösung, resp. das aus derselben ausgefällte Zinnsulfid leicht in eine zur Elektrolyse geeignete Form überführt werden kann. Auch eine Reihe von Trennungen, so z. B. diejenige von Antimon ist auf elektrolytischem Wege durchführbar. Da das kathodisch abgeschiedene Zinn sich oberflächlich mit dem Platin der Kathode legiert, müssen die Kathoden, die am besten in Form von Platindrahtnetzen verwendet werden, vorher verkupfert werden.

1. Bestimmung des Zinns in saurer, oxalsaurer Lösung nach Classen.

Zinnchlorür, Zinnchlorid, Zinnammoniumchlorid usw. bringt man durch Erhitzen mit saurem Ammonoxalat resp. mit einer Mischung von neutralem Ammonoxalat und Oxalsäure (je 4 g auf 0,1 g Zinn) in Lösung. Freie Salzsäure enthaltende Zinnsalzlösungen werden zunächst mit Kalilauge bis zur auftretenden Trübung versetzt. Sulfostannatlösungen säuert man schwach mit Essigsäure an, erhitzt zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs und löst das ausgeschiedene Zinnsulfid in dem angegebenen Oxalat-Oxalsäure-Gemisch. Die klare, mitunter etwas Schwefel enthaltende Lösung wird bei 60–70° mit einer Stromstärke von 1–1,5 Ampère elektrolysiert. Von Zeit zu Zeit muß etwas Oxalsäure zugefügt werden, um das Bad dauernd schwach sauer zu erhalten. Zur Abscheidung von 0,2 g Zinn sind etwa 6 Stunden erforderlich. Die Methode liefert silberweißes, festhaftendes Metall, vorausgesetzt, daß die eben angegebene Zinnmenge nicht wesentlich überschritten wird.

2. Bestimmung des Zinns in alkalischer Oxalatlösung nach Schürmann und Arnold (Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Berlin 27, 470; 1909) sowie Inhelder (Diss. Zürich 1911).

Bei Abwesenheit von Chloriden und Ammonsalzen läßt sich die Zinnelektrolyse vorteilhafter in alkalischer Lösung, die nicht dauernde Beaufsichtigung erfordert und die Abscheidung größerer Zinnmengen gestattet, durchführen. Die Methode ist anwendbar auch bei Gegenwart von Salpetersäure, Phosphorsäure und Weinsäure. Chlorfreie und ammonsalzfreie Alkalisulfostannat-Lösungen säuert man wie bei 1. mit Essigsäure an und vertreibt den Schwefelwasserstoff durch Kochen. Das ausgeschiedene Zinnsulfid löst man, ohne zu filtrieren, durch Zufügen von etwa 10 g Kaliumhydroxyd auf je 0,1 g Zinn wieder auf, setzt zur Oxydation von Sulfidschwefel Wasserstoffsperoxyd zu, bis die gelbliche Lösung farblos geworden ist, zerstört das überschüssige H_2O_2 durch Kochen, läßt etwas abkühlen und fügt langsam etwa 15 g Oxalsäure zu. Frisch gefälltes Zinnphosphat wird einfach in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit Oxalsäure versetzt. Man elektrolysiert die alkalische, auf 60–70° erwärmte Lösung bei 3,5–4 Volt. Die Abscheidung von 0,2–0,5 g Zinn erfordert 3–6 Stunden. Bei starker Rührung kann man die Spannung auf 5 Volt erhöhen, wodurch die Dauer der Elektrolyse auf 2–2 $\frac{1}{2}$ Stunden erniedrigt wird.

3. Bestimmung des Zinns mit einer Quecksilberkathode nach Smith (l. c. S. 168).

Zinnsalz in Form von Sulfat wird nach Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure mit stark rotierender Anode bei 4–5 Volt (2 bis 4 Ampère) elektrolysiert. 0,4 g Zinn scheiden sich hierbei in etwa 10 Minuten ab. Will man Zinnhalogensalze elektrolytisch zersetzen, so wird die saure Lösung mit 10 ccm Xylol oder Toluol überschichtet. Es können etwa 0,16 g Zinn bei 6–7 Volt in ungefähr 15 Minuten gefällt werden.

4. Bestimmung des Zinns in Schwefelnatriumlösung.

Auch aus Sulfostannatlösungen läßt sich das Zinn elektrolytisch abscheiden, doch ist hier das abgeschiedene Zinn meist nicht unerheblich mit Schwefel verunreinigt. Die verkupferte Kathode muß bei Verwendung dieses Elektrolyten erst noch verzinnt werden. Man führt die Verzinnung nach Fischer (l. c. S. 140) folgendermaßen aus: Als Elektrolyt dient eine Lösung von 3–4 g Zinnammoniumchlorid in 150 ccm Wasser, die mit dem gleichen Volum einer kaltgesättigten Ammonbioxalatlösung vermischt wird. Man elektrolysiert 5 bis 10 Minuten lang mit einer Stromdichte von 0,2–0,3 Ampère. Zur Bestimmung des Zinns löst man nach Treadwell (l. c. S. 118) eine 0,1 g Zinn entsprechende Menge gefällten Zinndisulfids in 6 g reinstem Schwefelnatrium und fügt 5 g Natriumhydroxyd sowie 10 ccm einer kalt gesättigten Bisulfidlösung zu. Liegt eine Stannosalzlösung vor, so oxydiert man zunächst mit Wasserstoffsperoxyd, zersetzt den Überschuß desselben durch Kochen, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und verfährt wie oben angegeben. Man elektrolysiert bei 60° und einer Spannung von 2,4 Volt 3–4 Stunden lang. Bei starker Rührung ist die Fällung der angegebenen Zinnmenge schon in $\frac{1}{2}$ –1 Stunde beendet.

Trennungen: Alkalien beeinträchtigen die Zinnfällung nicht. Aus der sauren Oxalatlösung gelingt die Trennung von Magnesium, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen und Chrom, wobei diese Metalle zum Teil in Form schwerlöslicher Oxalate als Bodenkörper vorhanden sind, bei Verwendung von Netzelektroden die Elektrolyse aber nicht stören. Bei Anwesenheit der beiden zuletzt genannten Metalle wird die Zinnabscheidung durch Zusatz von etwas Hydroxylaminsulfat begünstigt.

Auch neben Arsen läßt sich das Zinn nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 50) aus saurer Oxalatlösung fällen. Ein Teil des Arsens verflüchtigt sich hierbei.

Zinn-Antimon vgl. S. 67.

Zinn-Wolfram nach Treadwell (Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 381; 1913). Man scheidet das Zinn nach 4. aus ätzalkalischer Sulfosalzlösung bei 1,7–2,3 Volt ab. 0,1 g Zinn fallen frei von Wolfram, aber etwas schwefelhaltig, im unbewegten Elektrolyten in 4 Stunden, im bewegten Elektrolyten in etwa 1 Stunde aus.

Zinn-Platin vgl. S. 44.

Zinn-Palladium vgl. S. 46.

Zinn-Silber vgl. S. 49.

Zinn-Kupfer vgl. S. 55.

Zinn-Quecksilber vgl. S. 59.

Zinn-Wismut vgl. S. 61.

Zinn-Blei vgl. S. 63.

Beispiele für die elektrolytische Zinnbestimmung.

1. Bestimmung des Zinns in Weißmetallen und Elektrolyt-Zinn nach Schürmann (Chem. Ztg. 34, 1117; 1910).

a) Weißmetall: 1 g der Legierung wird in einem großen Becherglas mit 10–15 ccm 50%iger Weinsäure übergossen und unter anfänglicher Kühlung und ständigem Umschütteln durch allmählichen Zusatz von 10–15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in Lösung gebracht. Hierauf wird auf 300 ccm verdünnt, bis zum annähernden Sieden erhitzt und das Zinn mit 10 ccm einer schwach salpetersauren 25%igen Dinatriumphosphatlösung ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{aq}$) gefällt. Nach Verdünnung auf 500–600 ccm mit siedend heißem Wasser wird der Niederschlag von Zinnphosphat auf dem Wasserbad absitzen lassen. Hierauf wird zunächst die überstehende Flüssigkeit abgehebert, der Niederschlag mit etwa 900 ccm einer schwach salpetersauren etwa 1%igen KNO_3 -Lösung nochmals aufgerührt, auf dem Wasserbade wieder absitzen lassen und die überstehende Flüssigkeit wie vorher abgehebert. Die durch Abhebern erhaltenen Flüssigkeitsmengen werden längere Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen, wodurch sich die in der Flüssigkeit noch befindlichen geringen Mengen des Niederschlags zusammenballen, und diese dann zuerst unter möglicher Vermeidung des Aufrührens filtriert. Nun wird der Hauptniederschlag hinzu gebracht und die Flüssigkeit ablaufen lassen. Vollständiges Auswaschen ist nicht erforderlich. Der noch feuchte Niederschlag wird soweit als möglich in das Becherglas zurückgebracht, der auf dem Filter verbliebene Rest mit etwa 25 ccm normaler Kalilauge gelöst und das Filter mit schwach kaliumhydroxydhaltigem heißen Wasser gut ausgewaschen. Man bringt den gesamten Niederschlag durch Erwärmen in Lösung, neutralisiert mit Oxalsäure und setzt noch 5 g freie Oxalsäure hinzu. In die 300 ccm betragende Lösung wird bei Siedehitze ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff zur Ausfällung geringer Mengen von Kupfer und Antimon eingeleitet. Das Filtrat wird auf 150 ccm konzentriert, mit 80%iger Kalilauge neutralisiert und noch etwa 5 ccm der Lauge hinzugefügt. Alsdann elektrolysiert man unter Rührung bei 4–5 Volt (2–2,5 Ampère). Das Zinn wird hierbei innerhalb 2–2 $\frac{1}{2}$ Stunden abgeschieden.

b) Elektrolytzinn: Man löst wie bei a) angegeben ist, wobei sich meist etwas Zinnsäure abscheidet, was jedoch ohne Belang ist. Auch die weitere Behandlung ist die gleiche. Aus der etwa 7 g freie Oxalsäure enthaltenden Lösung werden dann Antimon, Arsen, Kupfer und Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Enthält das Metall Eisen, so tritt beim Neutralisieren mit Kalilauge Grünfärbung auf infolge Bildung der Kaliumeisensulfidverbindung. Man rührt in diesem Falle die Lösung unter gleichzeitiger Erwärmung gut durch und filtriert das ausgeschiedene Eisensulfid ab, macht darauf wie bei a) stark alkalisch und elektrolysiert das Zinn. Die vereinigten Niederschläge werden schließlich noch auf etwaige Mengen an Zinn untersucht.

Antimon.

Antimon läßt sich unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln elektrolytisch zwar in festhaftender Form abscheiden, das Metall zeigt jedoch starke Neigung etwas sauerstoff- (und schwefelhaltig) auszufallen. Nur unter Einhaltung der im folgenden angegebenen Bedingungen erhält man einigermaßen brauchbare Resultate. Als Elektroden eignen sich für Mengen von 0,2 bis 0,3 g Metall (größere Mengen sind nicht anzuwenden) sehr schwach mattierte Platinschalen, für Mengen bis zu etwa 0,06 g auch mattierte Platindrahtnetze. Zur Entfernung des Niederschlags von den Elektroden erhitzt man dieselben mit einem Salpetersäure-Weinsäure-Gemisch.

Bestimmung des Antimons in Schwefelnatriumlösung nach Fischer (l. c. S. 136).

Man löst Antimonsalze, resp. das im Gange der Analyse erhaltene Antimonsulfid in 80 ccm kalt gesättigter Schwefelnatriumlösung, fügt 6 g reinstes Kaliumcyanid hinzu, verdünnt auf etwa 150 ccm und elektrolysiert bei 70° und einer Spannung von 1,4 Volt. 0,2 g Metall werden hierbei in 1½–2 Stunden, als hellgrauer, dichter Niederschlag gefällt. Durch Elektrollytbewegung läßt sich die Abscheidungszeit auf etwa 45 Minuten herabsetzen.

Trennungen: Eine Reihe von Trennungen, bei denen das Antimon in Lösung bleibt, wurde schon beschrieben. Vgl. Trennung des Antimons von Gold (S. 47), Silber (S. 49 u. 50), Kupfer (S. 54, s. auch S. 67), Quecksilber (S. 58) und Wismut (S. 61).

Soll das Antimon selbst abgeschieden werden, so dürfen, da für seine Abscheidung nur der Schwefelnatriumelektrolyt in Frage kommt, Metalle, die in Schwefelalkali unlösliche Sulfide (oder Hydroxyde) bilden, nicht zugegen sein. Von diesen muß das Antimon zunächst nach den üblichen gravimetrischen Methoden getrennt werden. Hollard und Bertiaux (l. c. S. 67) empfehlen zur gravimetrischen Trennung die Destillation des Antimons als Chlorür. Aus der erhaltenen salzsauren Lösung wird das Antimon zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Lösen in Schwefelnatrium, wie oben angegeben, elektrolysiert.

Antimon-Arsen. Fünfwertiges Arsen soll, wie die meisten Autoren angeben, die Abscheidung des Antimons aus Schwefelnatriumlösung nicht beeinflussen. Hollard und Bertiaux halten jedoch seine Entfernung (durch Verflüchtigung als AsCl_3) für notwendig.

Antimon-Kupfer. Kleine Mengen von Kupfer, nach Hollard und Bertiaux bis zu etwa 0,05 g, fallen bei Gegenwart von Kaliumcyanid nicht mit dem Antimon aus.

Antimon-Zinn. Diese Trennung ist sowohl für dreiwertiges, als auch für fünfwertiges Antimon durchführbar. Man löst das Gemisch von Antimonsulfid und Zinn-disulfid, das nicht mehr als 0,2 g Antimon und 0,6 g Zinn auf 100 ccm Flüssigkeit enthalten soll, in Schwefelnatriumlösung, sättigt die auf 100–150 ccm gebrachte Lösung bei 30° mit festem, krystallisierten Schwefelnatrium, fügt 2–4 g Natriumhydroxyd,

sowie 3 g Kaliumcyanid hinzu und elektrolysiert bis 30° und einer Spannung von 1–1,1 Volt. Die Fällung von 0,2 g Antimon erfordert 6 bis 7 Stunden. Kleine Antimonmengen, bis zu etwa 0,05 g, fallen hierbei in reiner Form aus, größere Mengen zeigen jedoch ein einige Prozente betragendes Übergewicht. Man löst zur Erhaltung genauer Resultate den Niederschlag in Natriumpolysulfidlösung nochmals auf und elektrolysiert nach den für reine Antimonsalze angegebenen Bedingungen von neuem. Zur Bestimmung des Zinns säuert man den Elektrolyten unter einem gut ziehenden Abzuge mit Essigsäure an, vertreibt den Cyanwasserstoff durch Kochen, löst den Zinnsulfidniederschlag in Kaliumhydroxyd auf und verfährt weiter wie auf S. 64 angegeben ist.

Handelt es sich um die Bestimmung von sehr wenig Antimon neben vergleichsweise viel Zinn, z. B. bei der Ermittlung des Antimongehaltes in technischem Zinn (s. S. 68), so muß das Antimon zunächst gravimetrisch von der Hauptmenge des Zinns getrennt werden, worauf die elektrolytische Antimon-Zinn-Trennung vorgenommen wird.

Beispiele zur elektrolytischen Antimonbestimmung.

1. Bestimmung von Antimon (neben Arsen) in technischem Blei nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 88).

Man erhitzt 5 g Blei in Form sehr feiner Späne in einem etwa 300 ccm fassenden Kölbchen mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach erfolgter Einwirkung destilliert man nach Zusatz von Ferrosulfat und Salzsäure zunächst das Arsen ab, worauf nach Zusatz von Chlorzink das Antimon im Salzsäurestrom als Chlorür übergetrieben wird (vgl. Hollard und Bertiaux S. 67). Aus dem salzsauren Destillate wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Sulfidniederschlag in Schwefelnatriumlösung und Kaliumcyanid gelöst und elektrolysiert.

2. Bestimmung des Antimons in technischem Kupfer nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 97).

Man löst 5–10 g Kupfer in Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab und destilliert wie beim Blei zunächst das Arsen, dann das Antimon ab. Beim Destillieren des Antimons etwa mit übergehendes Wismut bleibt beim Auflösen des Antimonsulfids in Schwefelnatrium ungelöst und wird abfiltriert. Kleine mit dem Antimon gleichfalls übergehende Mengen von Zinn fallen bei der Elektrolyse nicht mit dem Antimon aus.

3. Bestimmung des Antimons in technischem Zinn nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 84).

5 g Zinn werden bei mäßiger Wärme in einem Gemisch von 20 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser unter Zusatz von Kaliumchlorat gelöst. Man verjagt den Überschuß an Chlor durch Erwärmen, verdünnt auf etwa 300 ccm, fügt 30 g Ammonoxalat hinzu und läßt bei Siedehitze

1 $\frac{1}{2}$ Stunden lang einen Strom von Schwefelwasserstoff einwirken, der sämtliches Antimon, vermengt mit etwas Zinn, ausfällt. Man setzt etwas Ammonsulfat zu und kocht auf, damit sich der Sulfidniederschlag zusammenballt, filtriert durch ein mit Ammonsulfat getränktes Filter, wäscht mit ammoniumsulfathaltigem Schwefelwasserstoffwasser aus und elektrolysiert das Antimon nach dem Lösen in Schwefelnatrium, wie oben angegeben ist.

Cadmium.

Die elektrolytische Cadmiumbestimmung ist der gravimetrischen, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate, als auch hinsichtlich der Schnelligkeit der Ausführung überlegen, zumal eine Reihe sonst nur umständlicher Trennungen durch Elektrolyse bequem durchführbar ist. Da das elektrolytisch abgechiedene Cadmium sich mit Platin oberflächlich legiert, benutzt man als Kathoden Kupfer oder Silberdrahtnetze, oder aber man verkupfert oder versilbert die Platinkathoden vor der Elektrolyse. Auch als Amalgam läßt sich Cadmium sehr genau bestimmen.

1. Bestimmung des Cadmiums in cyankalischer Lösung.

Man versetzt die schwefelsaure Lösung des Cadmiums mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Chloriden oder Nitraten stört nicht, größere Mengen sind durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate zu überführen. Den mit Natronlauge erhaltenen Niederschlag löst man unter Umrühren in der eben hinreichenden Menge reinsten Kaliumcyanids und elektrolysiert entweder in der Kälte über Nacht mit 0,2 Ampère oder bei 50–60° mit 0,5 Ampère. Vor Beendigung der Elektrolyse erhöht man die Stromstärke einige Zeit lang auf 1 Ampère. Die Fällung von 0,3 g Cadmium beansprucht in der Wärme etwa 2 Stunden. Bei kräftiger Rührung kann man die Stromstärke auf 3–4 Ampère erhöhen, 0,2 g Cadmium werden alsdann in 20–30 Minuten gefällt.

2. Bestimmung des Cadmiums in ammoniakalischer Lösung nach Treadwell (l. c. S. 125).

Man neutralisiert die schwefelsaure Cadmiumlösung, die kleine Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten darf, mit Ammoniak, fügt noch 20 ccm konzentriertes Ammoniak, sowie 5 g Ammonsulfat hinzu, erwärmt auf 40–50° und elektrolysiert unter starker Bewegung des Elektrolyten bei 2,4 Volt Spannung. 0,2–0,3 g Cadmium werden in 20 Minuten gefällt.

3. Bestimmung des Cadmiums in schwefelsaurer Lösung.

Man neutralisiert die schwefelsaure, bis zu 0,3 g Cadmium enthaltende Lösung, die frei von Chloriden und Nitraten sein muß, mit Natronlauge, fügt auf 100 ccm Flüssigkeit etwa 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu

und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur — nicht wesentlich über 20° — 2—3 Stunden mit 0,3—0,5 Ampère unter Verwendung einer Netzkathode. Sollen Cadmiummengen unter 0,1 g bestimmt werden, so versieht man die verkupferte oder versilberte Kathode noch vorher im cyankalischen Bade mit einem glatten Cadmiumniederschlag oder aber man fügt dem Bade eine bekannte Menge Cadmiumsulfat hinzu.

4. Bestimmung des Cadmiums unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith (l. c. S. 87).

Es lassen sich hierbei schwach saure Sulfat-, Chlorid-, Bromid- usw. Lösungen verwenden. Man elektrolysiert mit rotierender Anode bei einer Stromstärke von etwa 2 Ampère (5—8 Volt). Bei Anwesenheit von Halogenen überschichtet man die Lösung mit 10 ccm Xylol oder Toluol. Die Fällung ist nach 10—15 Minuten beendet.

Trennungen: Die Fällung des Cadmiums in schwefelsaurer Lösung gestattet ohne weiteres die Trennung von Alkalien, Magnesium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom. Bei Anwesenheit von Mangan verhindert man die anodische Abscheidung von Superoxyd durch Zusatz von etwas Hydrazinsulfat.

Cadmium-Zink. Ist die Menge des Zinks nicht größer als diejenige des Cadmiums, so elektrolysiert man in dem unter 3. angegebenen Elektrolyten, und zwar zunächst nur mit 0,1 Ampère und erhöht die Stromstärke erst gegen Ende der Elektrolyse — nach 3—4 Stunden — $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 0,5 Ampère. Sollen kleine Cadmiummengen neben viel Zink bestimmt werden, so empfiehlt sich nach Treadwell (l. c. S. 188) folgende Arbeitsweise: Man säuert die neutrale Sulfatlösung mit 5 g Kaliumbisulfat an und fällt in der Kälte unter Bewegung des Elektrolyten bei einer Spannung von 2,6 Volt. Es läßt sich auf diese Weise Cadmium noch von der fünffachen Menge Zink trennen.

Cadmium-Arsen. Die Trennung von fünfwertigem Arsen ist im cyankalischen Bade durchführbar, falls man bei einer 2,6 Volt nicht übersteigenden Spannung arbeitet. Treadwell (l. c. S. 191) führt die Trennung im ammoniakalischen Bade aus. Er fügt zu der Cadmium-Arsensäure-Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit 3—4 g Ammonsulfat, sowie 20 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und elektrolysiert bei 60° und 2,4—2,6 Volt unter starker Bewegung der Elektrolyten.

Cadmium-Platin vgl. S. 44.

Cadmium-Gold vgl. S. 48.

Cadmium-Silber vgl. S. 49 u. 50.

Cadmium-Kupfer vgl. S. 53.

Cadmium-Quecksilber vgl. S. 58.

Cadmium-Wismut vgl. S. 61.

Cadmium-Blei vgl. S. 63. Da die elektrolytisch von Blei befreite, Gallussäure, Salpetersäure usw. enthaltende Lösung erst durch umständliches Abrauchen mit Schwefelsäure in eine zur Cadmiumbestimmung geeignete Form gebracht werden kann, entfernt man das Blei vor der Cadmiumelektrolyse einfacher gewichtsanalytisch (s. unten).

Beispiel zur elektrolytischen Cadmiumbestimmung.

Bestimmung des Cadmiums in technischem Zink (neben Blei, Kupfer, Arsen, Zinn und Eisen) nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 75).

Man behandelt 5 g Zinkspäne mit verdünnter Salzsäure und kocht bis zur völligen Verflüchtigung des Arsens. Ein hierbei bleibender Rückstand von Zinn usw. wird durch Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsperoxyd in Lösung gebracht. Nach Neutralisieren des größten Teils der Salzsäure mit Ammoniak, fällt man Blei, Kupfer, Cadmium und Zinn mit Schwefelwasserstoff. Man filtriert die Sulfide ab, wäscht sie mit Schwefelwasserstoffwasser aus und behandelt sie mit heißer bromhaltiger Salpetersäure. Nun dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit Wasser, das einige Tropfen Salpetersäure enthält, auf und filtriert die Zinnsäure ab. Die Blei, Kupfer und Cadmium enthaltende Lösung wird mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht und das Bleisulfat abfiltriert. Aus der schwefelsauren Lösung wird schließlich zunächst das Kupfer nach S. 53 und alsdann das Cadmium nach S. 69 elektrolytisch abgeschieden.

Zink.

Zink ist durch Elektrolyse quantitativ in Form gut haftender Niederschläge abscheidbar, doch müssen die unten vorgeschriebenen Bedingungen sehr sorgfältig eingehalten werden. Die besten Niederschläge erhält man aus ätzalkalischer Lösung. Den cyankalischen Elektrolyten wird man nur wählen, wenn es sich um chloridhaltige Lösungen handelt und man das umständliche Abrauchen mit Schwefelsäure ersparen will. Saure Lösungen sind bei einigen Trennungen notwendig. Die Kathoden sind in Netzform am geeignetsten. Da das Zink sich mit Platin legiert, müssen Platinkathoden vorher versilbert oder verkupfert werden. An Stelle von Platin lassen sich aber auch Nickel-, Messing-, Kupfer- oder Silberdrahtnetze sehr gut verwenden. Sehr exakte Resultate liefert auch die Quecksilberkathode, die u. a. von Baxter und Grose (Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 868; 1916) zur Bestimmung des Atomgewichtes des Zinks benutzt worden ist.

1. Bestimmung des Zinks in ätzalkalischer Lösung.

Man neutralisiert die schwefelsaure Zinklösung mit Natronlauge und fügt einen Überschuß von 20–25 ccm einer vierfach normalen Natronlauge hinzu. Chlorid- oder nitratthaltige Lösungen müssen eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen wird nach dem Laugenzusatz das Ammoniak durch Kochen entfernt. Die auf etwa 150 ccm verdünnte Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5–1,0 Ampère elektrolysiert. 0,5 g Zink fallen bei 1,0 Ampère in etwa 3 Stunden aus. Bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten läßt sich die Stromstärke auf 3–5 Ampère erhöhen. Die Abscheidung der genannten Zinkmenge erfordert dann nur etwa 20 Minuten.

2. Bestimmung des Zinks in cyankalischer Lösung.

Man neutralisiert die salzsaure Zinklösung unter Verwendung von Phenolphthalein mit Natronlauge, fügt 1,5–2 g Kaliumcyanid, 20 ccm konzentriertes Ammoniak sowie zur Erhöhung der Leitfähigkeit etwa 5 g kristallisiertes Natriumsulfat hinzu, verdünnt auf 100–150 ccm und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5 Ampère. 0,2 g Zink werden hierbei in 2–3 Stunden gefällt. Man kann die Elektrolyse auch mit 0,2 Ampère über Nacht gehen lassen.

3. Bestimmung des Zinks in essigsaurer Lösung.

Die chlorid- und nitratfreie Zinksulfatlösung wird mit Natronlauge neutralisiert, sodann mit 5 g Natriumacetat und etwa 2 ccm 30%iger Essigsäure versetzt und kurze Zeit mit 0,2–0,3 Ampère, dann bis zum Schluß mit 0,5 Ampère elektrolysiert.

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen amalgamiert man die verkupferte Kathode, indem man sie in einer schwach sauren Quecksilberlösung etwa 1 Stunde lang einem Strom von 0,2 Ampère aussetzt. Die Abscheidung von 0,3 g Zink beansprucht unter den angegebenen Bedingungen 3 bis 4 Stunden. Bei starker Bewegung des Elektrolyten kann die Stromstärke auf 2–3 Ampère erhöht werden. 0,5 g Zink scheiden sich alsdann in $\frac{1}{2}$ Stunde ab.

4. Bestimmung des Zinks unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith (l. c. S. 121).

Man elektrolysiert schwach saure, 0,2–0,4 g Metall enthaltende Zinksulfatlösungen mit rotierender Anode etwa 30 Minuten lang bei einer Stromstärke von 1–2 Ampère ($e = 5-7$ Volt).

Trennungen: Die Gegenwart von Alkalien und Magnesium ist ohne Einfluß bei der Zinkfällung in alkalischer oder saurer Lösung. Bei Gegenwart von Erdalkalien ist der essigsaurer Elektrolyt anzuwenden. Von Aluminium läßt sich Zink in ätzalkalischer Lösung trennen. Ebenso ist dieser Elektrolyt zur Trennung von fünfwertigem Arsen geeignet. Man elektrolysiert nach Treadwell (l. c. S. 192) im rasch bewegten Bade bei 3,2–3,4 Volt ($i = 1$ Ampère). 0,2 g Zink werden so in 30 Minuten gefällt.

Zink-Nickel s. S. 75 und 76.

Zink-Eisen a) nach Vortmann (Monatshefte f. Chem. 14, 536; 1893.) Man versetzt die neutralisierte Lösung der Sulfate mit Kaliumcyanidlösung, bis der entstehende Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, fügt Natronlauge, wie bei 1. angegeben ist, hinzu und elektrolysiert mit 0,3–0,6 Ampère; b) nach Jene (Chem. Ztg. 29, 803; 1905) elektrolysiert man in ätzalkalischer Lösung, ohne vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd abzufiltrieren (s. unten).

Zink-Mangan a) nach Treadwell (l. c. S. 192). Man elektrolysiert in essigsaurer Lösung nach 3. unter Zugabe von 0,5–1,0 g Hydrazinsulfat, um die anodische Abscheidung von Mangansuperoxyd zu ver-

hindern; b) nach Jene (l. c.) verfährt man wie bei der Zink-Eisen-Trennung [s. Zink-Eisen b)].

Bei der Trennung des Zinks von edleren Metallen werden diese stets zuerst gefällt.

Vgl. Zink-Platin S. 44.

Zink-Gold S. 48.

Zink-Silber S. 49 und 50.

Zink-Kupfer S. 53.

Zink-Quecksilber S. 58.

Zink-Wismut S. 61.

Zink-Blei S. 63.

Zink-Cadmium S. 70.

Beispiele für die elektrolytische Zinkbestimmung in Zinkerzen.

1 g, bei Erzen mit mehr als 30% Zink 0,5 g, der gebeutelten Substanz werden nach Nissenson (Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907, S. 68) mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeköcht, bis der Schwefelwasserstoff entwichen ist, mit 10 ccm eines Gemisches von 30% iger Schwefelsäure und 45% iger Salpetersäure abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen und nach dem Erkalten mit 50 ccm heißem Wasser versetzt. Ist das Erz kupferhaltig, so wird nach Zugabe von 7 ccm einer 10% igen Natriumthiosulfatlösung aufgeköcht, bis keine SO_2 mehr entweicht. Ist auch Cadmium zugegen, so wird statt dessen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat wird mit etwas Persulfat oder Natriumsuperoxyd versetzt und hierauf das Eisen, Mangan und Aluminium mit der eben hinreichenden Menge Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach zweimaligem Auswaschen nochmals aufgelöst, gefällt und abfiltriert.

Die so erhaltene Lösung wird nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks mit 5 g Weinsäure oder mit Essigsäure angesäuert und, wie unter 3. angegeben ist, elektrolysiert.

Enthält das Erz von den Metallen der zweiten Gruppe nur Blei und Kupfer, so kann man nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Bleisulfat abfiltrieren und das Kupfer aus der sauren Lösung bei 2 Volt Spannung abscheiden. Die weitere Behandlung der kupferfreien Lösung ist die gleiche, wie oben.

Nach Jene (Chem. Ztg. 29, 803; 1905) wird die blei- und kupferfreie Lösung direkt mit Ätznatron stark alkalisch gemacht und, ohne von dem entstehenden Niederschlag abzufiltrieren, der Elektrolyse nach 1. unterworfen.

Zublena (Annali chim. applicata 1, 302; 1914) schlägt zur Schnellbestimmung des Zinks folgenden Weg ein: 2–5 g des Erzes werden in einer Platinschale mit Schwefelsäure befeuchtet und mit Flußsäure zersetzt. Nach Zusatz von 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht. Man verdünnt nach dem

Erkalten mit Wasser, filtriert vom Bleisulfat ab und wäscht mit wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Das etwa 180 ccm betragende Filtrat wird bei 70° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Filtrieren wird der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt, Eisen mit einigen Tropfen H_2O_2 oxydiert, hierauf mit Soda neutralisiert und die Lösung ganz allmählich in siedende Natronlauge (7–8 g NaOH je 0,1 g Zink) einfließen lassen. Man kocht noch 5 Minuten, kühlt schnell ab, verdünnt in einem 500-ccm-Meßkolben bis zur Marke und unterwirft 100 ccm der klaren (eventuell durch ein Alundumfilter schnell filtrierten) Lösung nach I. der Elektrolyse. Zublensa verwendet als Kathode einen Nickelzylinder, als Anode eine Platinspirale. Unter starker Rührung elektrolysiert er 15 Minuten lang mit 4–4,5 Ampère, dann bis zur Beendigung der Elektrolyse mit 1–2 Ampère.

Nickel.

Die elektrolytische Nickelbestimmung ist hinsichtlich Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung jeder gravimetrischen Bestimmung überlegen. Als Elektroden können außer Platin auch Nickel- (sowie Quecksilber-) Kathoden Verwendung finden.

1. Bestimmung des Nickels in ammoniakalischer Lösung.

Man neutralisiert die schwefelsaure oder salzsaure Lösung des Nickels mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von 30 ccm konzentriertem Ammoniak, sowie 10–15 g Ammonsulfat hinzu und elektrolysiert unter Verwendung von Netzelektroden entweder mit 0,3 Ampère über Nacht oder am Tage mit einer Stromstärke von 1 Ampère, welche 0,3 g Nickel in etwa 2 Stunden abscheidet. Erwärmt man auf 60°, so wird die gleiche Metallmenge schon in 1 Stunde gefällt. Bei starker Elektrolytbewegung kann man die Stromstärke bis auf 4 Ampère erhöhen, wodurch die Abscheidungsdauer von 0,5 g Nickel auf 20–30 Minuten verkürzt wird.

Ist im Elektrolyten nicht genügend Ammoniak vorhanden, so scheidet sich anodisch mitunter Superoxyd ab, das durch Zugabe von Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden muß. Ein zu großer Ammoniaküberschuß verzögert andererseits die kathodische Abscheidung. Die gleiche Wirkung übt ein Gehalt des Ammoniaks an organischen Verunreinigungen aus.

Liegen Lösungen von Nickel in Salpetersäure vor, so ist zunächst entweder durch Zufügen von etwas Harnstoff oder einfacher durch Kochen vorhandene salpetrige Säure zu zerstören, die Elektrolyse kann alsdann, wie oben beschrieben, vorgenommen werden. Da jedoch Platin im nitrathaltigen, ammoniakalischen Elektrolyten anodisch etwas angegriffen wird und sich zum Teil kathodisch mit abscheidet, verwendet man nach Thiel (Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 201; 1908) als Anode einen durch kurzes Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure passiv gemachten Eisenstab, oder aber man verkürzt, wie oben beschrieben, durch lebhaftere Elektrolytbewegung die Elektrolysendauer, durch welche

Maßnahme das Mitfällen etwa gelösten Platins auf ein zu vernachlässigendes Minimum gebracht wird.

Da bei langer Dauer der Elektrolyse auch im nitratfreien Elektrolyten mitunter etwas Platin in Lösung geht, setze man die Elektrolyse niemals unnötig lange fort. Zur Entfernung des in verdünnten Säuren nur sehr schwer löslichen Nickelniederschlags von den Platinkathoden erhitzt man sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang in mit dem gleichen Volum Wasser versetzter konzentrierter Salpetersäure, oder aber man löst durch den elektrischen Strom, indem man die Elektrode in verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt zur Anode macht.

2. Bestimmung des Nickels unter Benutzung einer Quecksilberkathode nach Smith (l. c. S. 130).

Bei einer Stromstärke von 2 Ampère ($e = 7$ Volt) lassen sich aus einer schwach sauren Nickelsulfatlösung 0,5 g Metall in etwa 20 Minuten abscheiden.

3. Bestimmung des Nickels in Oxalatlösung.

Man neutralisiert die schwefelsaure oder salzsaure Nickellösung mit Ammoniak, fügt 5–6 g Ammonoxalat hinzu, verdünnt auf etwa 150 ccm und elektrolysiert bei 60° mit einer Stromstärke von 1 Ampère. 0,3 g Nickel werden hierbei in etwa 3 Stunden gefällt. Das ausgeschiedene Metall ist jedoch kohlenstoffhaltig. Um es rein zu erhalten, löst man es in Salpetersäure auf, führt durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat über und elektrolysiert von neuem nach 1. Die Methode findet nur zur Trennung des Nickels von anderen Metallen Anwendung.

Trennungen: Die ammoniakalische Lösung gestattet ohne weiteres die Abscheidung des Nickels neben Alkalien und Magnesium.

Zur Trennung von Kobalt, Zink, Mangan, Eisen, Chrom und Aluminium fällt man nach Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1844; 1907) das Nickel mit Dimethylglyoxim, löst den Niederschlag nach Wagenmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 55, 348; 1916) in Schwefelsäure und kocht 10 Minuten lang oder bringt mit Salzsäure in Lösung und kocht nach Zusatz von etwas H_2O_2 5 Minuten lang. Nunmehr wird ein Überschuß von Ammoniak zugefügt und das Nickel nach 1. elektrolytisch abgeschieden (vgl. auch Rothschild, Chem. Ztg. 41, 29; 1917). Steht kein Dimethylglyoxim zur Verfügung, so trennt man wie folgt:

Neben Aluminium, Mangan und kleinen Mengen dreiwertigen Chroms läßt sich das Nickel aus der Oxalatlösung nach 3. abscheiden, wobei die anodische Fällung von Mangansuperoxyd durch Zugabe von etwas Hydrazinsalz verhindert werden muß.

Kleine Mangannengen dürfen auch bei der Abscheidung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung zugegen sein. Ebenso beeinträchtigt bei Verwendung von Netzelektroden die Gegenwart von Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd die Nickelabscheidung nicht. Man führt das Eisen vor Zugabe des Ammoniaks durch H_2O_2 in die dreiwertige Form über, kocht nach der Fällung mit Ammoniak kurze Zeit auf, um

Eisen und Aluminium vollkommen auszufällen und elektrolysiert in der Wärme. Kommt es auf den höchsten Grad der Genauigkeit an, so löst man den Nickelniederschlag nochmals auf (am einfachsten durch Stromumkehr unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt), oxydiert etwa vorhandene Eisenspuren mit einigen Tropfen H_2O_2 , macht ammoniakalisch und elektrolysiert von neuem.

Nickel-Zink nach Treadwell (l. c. S. 195). Man elektrolysiert im ammoniakalischen Elektrolyten nach 1. unter Zugabe von 3–4 g Hydrazinsulfat in der Siedehitze mit einer Stromstärke von 0,1–0,2 Ampère. 0,45 g Nickel werden in etwa 3 Stunden gefällt. Bei Gegenwart von Kobalt ist diese Methode nicht anwendbar.

Zur Bestimmung des Zinks in der nickelfreien Lösung elektrolysiert man, falls Chloride zugegen sind, unter Zugabe von Kaliumcyanid nach 2., S. 72, oder bei Abwesenheit von Chloriden unter Zugabe von Weinsäure oder Essigsäure, wie auf S. 73 beschrieben ist.

Nickel-Kobalt s. S. 76.

Nickel-Arsen. Das Arsen muß zunächst in die fünfwertige Form überführt werden. Die Trennung ist im ammoniakalischen Bade alsdann durchführbar, und zwar kann sie bei Anwesenheit kleiner Arsenmengen im stationären Elektrolyten bei einer Spannung von 2,5 Volt durchgeführt werden. Sind größere Arsenmengen anwesend, so elektrolysiert man besser im bewegten Elektrolyten ($e = 2,4$ Volt). Man unterbricht die Elektrolyse 10 Minuten, nachdem die Lösung völlig farblos geworden ist (Treadwell (l. c. S. 196)).

Bezüglich der Trennung des Nickels von den edleren Metallen vgl.:

Nickel-Platin S. 44.

Nickel-Gold S. 48.

Nickel-Silber S. 49 u. 50.

Nickel-Kupfer S. 53.

Nickel-Quecksilber S. 58.

Nickel-Wismut S. 61.

Nickel-Blei S. 63.

Nickel-Zinn S. 65.

Nickel-Cadmium S. 70.

Kobalt.

Die elektrolytische Bestimmung des Kobalts ist derjenigen des Nickels völlig analog. Bei der Schnellbestimmung im ammoniakalischen Bade scheiden sich mitunter kleine Superoxydmengen anodisch ab, die auf Zufügen von Ammoniak allein nicht wieder verschwinden, aber, wie Treadwell (l. c. S. 145) fand, mit einem Tropfen Hydrazin sofort in Lösung gebracht werden können.

Auch die rein elektrolytischen Trennungen des Kobalts von anderen Metallen können bis auf diejenige vom Zink (vgl. S. 76) in gleicher Weise, wie dies für Nickel beschrieben ist, durchgeführt werden.

Kobalt-Nickel. Diese Trennung soll nach Smith (Chem. Ztg. 39, 644; 1915) aus Fluorammonlösung möglich sein. Bei geringer Spannung

soll aus diesem Elektrolyt nur Kobalt abgeschieden werden, während bei höherer Spannung Nickel kathodisch, Kobalt anodisch als Superoxyd gefällt wird. Die zur Ausführung der Trennung notwendigen quantitativen Angaben fehlen. Unter Zuhilfenahme analytischer Methoden läßt sich die Trennung folgendermaßen ausführen: Man schlägt zunächst Nickel und Kobalt gemeinsam aus ammoniakalischer Lösung nieder, löst den erhaltenen Niederschlag wieder auf und fällt nun entweder das Nickel mit Dimethylglyoxim, zersetzt nach Wagenmann (s. S. 75) und elektrolysiert Nickel allein, oder man fällt das Kobalt als Kaliumkobaltnitrit (vgl. Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1847; 1907), führt durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat über und elektrolysiert Kobalt allein aus ammoniakalischer Lösung.

Beispiele zur elektrolytischen Bestimmung von Nickel und Kobalt.

1. Bestimmung von Nickel und Kobalt in technischem Nickel (neben Kupfer, Eisen, Mangan, Tonerde, Kalk, Magnesia, Arsen, Antimon, Schwefel, Kieselsäure und Kohlenstoff) nach Hollard und Bertiaux (l. c. S. 74).

5 g Metallspäne werden in einem hohen Becherglas mit 50 ccm 30%iger Salpetersäure vorsichtig in Lösung gebracht. Gegen Ende der Einwirkung erhitzt man einige Zeit zum Sieden, setzt 10 ccm Schwefelsäure zu und verdampft langsam, bis sich reichliche Mengen weißer Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, setzt Ammoniak in geringem Überschuß zu, kocht kurze Zeit auf, um das Eisen vollständig zu fällen, fügt noch 25 ccm konzentriertes Ammoniak, sowie einige Kubikzentimeter reines Wasserstoffsuperoxyd zu, verdünnt auf 300 ccm und elektrolysiert in der Wärme mit 1 Ampère. Arsen und Antimon bleiben hierbei als unlösliche Eisenarseniate oder Antimoniate im Elektrolyten. Auf der Kathode schlägt sich das gesamte Nickel, Kobalt und Kupfer nieder.

Hollard und Bertiaux lösen den Niederschlag nach dem Trocknen und Wägen in 100 ccm 30%iger Salpetersäure, verdünnen auf 300 ccm und schlagen aus dieser Lösung zunächst das Kupfer nieder, fällen alsdann das Kobalt als Kaliumkobaltnitrit, lösen letzteres in einem Schwefelsäure-Salzsäuregemisch auf, rauchen ab und elektrolysieren das erhaltene Kobaltsulfat im ammoniakalischen Bade. Das Nickel wird alsdann aus der Differenz berechnet. Moldenhauer empfiehlt Nickel, Kobalt und Kupfer zunächst auf einem Platindrahtnetz, das nicht gewogen zu sein braucht, niederzuschlagen, dann das Drahtnetz ohne Stromunterbrechung unter gutem Abspülen aus dem Elektrolyten zu heben und direkt in einen zweiten, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Elektrolysebecher einzuhängen. In diesen taucht man ein zweites (etwas kleineres) gewogenes Platindrahtnetz ein, das nunmehr zur Kathode gemacht wird. Man löst den Niederschlag unter Einschalten von 0,3–0,5 Ampère, reguliert nach völliger Lösung des anodischen Niederschlags die Spannung

auf 2 Volt und scheidet das Kupfer, am besten in der Wärme und unter starker Bewegung des Elektrolyten, ab. Aus der kupferfreien, eventuell Spuren von Eisen enthaltenden Lösung wird schließlich Nickel und Kobalt, wie auf S. 77 beschrieben ist, bestimmt.

2. Bestimmung des Nickels in Nickelstahl oder Chromnickelstahl nach Brunck - Wagenmann.

Man löst 0,5–0,6 g Stahlspäne in 10 ccm mäßig konzentrierter Salzsäure und setzt alsdann zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure zu. Scheidet sich Kieselsäure ab, so wird sie durch Zusatz einiger Tropfen Flußsäure in Lösung gebracht. Nach beendeter Einwirkung setzt man 2–3 g Weinsäure zu und verdünnt auf etwa 300 ccm. Man überzeugt sich durch Zufügen etwas überschüssigen Ammoniaks, daß die Lösung klar bleibt, macht alsdann mit wenig Salzsäure wieder schwach sauer, erhitzt bis nahe zum Sieden, gibt 20 ccm einer alkoholischen 1%igen Dimethylglyoximlösung zu und macht durch tropfenweises Zugeben von Ammoniak schwach alkalisch. Man filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser aus, löst den Niederschlag in Schwefelsäure oder Salzsäure auf, wie S. 75 beschrieben ist, und elektrolysiert das Nickel im ammoniakalischen Bade. Ein direktes Wägen des getrockneten Nickeldimethylglyoxims liefert weniger genaue Resultate, da, wie Rothschild (Chem. Ztg. 41, 29; 1917) gezeigt hat, der Niederschlag stets kleine Mengen von Eisen und eventuell auch Mangan einschließt, die jedoch bei der Elektrolyse nicht stören.

Eisen, Chrom und Mangan

lassen sich zwar elektrolytisch bestimmen, das Eisen als reines Metall, Chrom als Amalgam und Mangan als Superoxyd, da aber diese Methoden beim Eisen und Chrom, was die Schnelligkeit, beim Mangan auch was die Genauigkeit der Bestimmung betrifft, nicht mit den in der Technik üblichen Titrationsmethoden konkurrieren können, soll von ihrer Beschreibung hier Abstand genommen werden.

Technische Spektralanalyse.

Von

Privatdozent Dr.-Ing. L. C. Glaser, Würzburg.

Als Bunsen und Kirchhoff¹⁾ durch ihre grundlegenden Arbeiten im Jahre 1859 dem Chemiker einen neuen Analysenweg schufen, war es das Ziel Bunsens, dem die experimentelle Wissenschaft so viel verdankt, die Spektralanalyse weiter auszubauen und ihr neue Wege zu ebnet. Bunsen erkannte schon frühzeitig die vielseitige Anwendungsfähigkeit der neuen Wissenschaft, die in seinen Händen für den Chemiker ein wichtiges Rüstzeug wurde. Die Schwierigkeiten, die sich einer Verbreitung ihrer Anwendung in den Weg stellten, sind anfänglich erhebliche gewesen, hingen wesentlich mit der Mangelhaftigkeit der experimentellen Hilfsmittel zusammen und sind wohl auch heute noch nicht vollständig überwunden. Dies dürfte auch der Grund sein, warum die Spektralanalyse noch nicht den ihrer Bedeutung entsprechenden Anteil in der technischen Analyse gefunden hat.

Auch waren die wissenschaftlichen Grundlagen noch nicht in allen Teilen so geklärt, daß die Technik Arbeitsmethoden darauf aufbauen konnte. Da jedoch gerade in letzten Jahren hier soviel wertvolle Beiträge erschienen, dürften auch diese Schwierigkeiten nunmehr behoben sein²⁾.

Bunsen³⁾ war der erste, der die Spektralanalyse zur Untersuchung von Mineralwässern und Mineralien heranzog und dem Chemiker empfahl. In Frankreich war es besonders Lecoq de Boisbaudran, der durch die Veröffentlichung eines Tafelwerkes über die Flammen- und Funkenspektren der Elemente zur Verbreitung der Funken-Spektralanalyse beitrug. In Schweden waren es Ångström und Thalén, die durch vorzügliche Messungen die Kenntnisse von den Spektren der chemischen

¹⁾ Pogg. Ann. 110, 160—189; 1860; 113, 337—381; 1861. „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen“ 1861. Kirchhoff und Bunsen, siehe Ostwalds Klassiker. Nr. 72. Engelmann, Leipzig 1895.

²⁾ Es mag hier besonders hervorgehoben werden, daß das bekannte Platinhaus Johnstone und Matthey in London in wissenschaftlichen Zeitschriften die Vornahme von spektralanalytischen Kontrollen an Erzen und seltenen Metallen gegen Bezahlung anzeigt.

³⁾ Pogg. Ann. 1875, 155, 230 und 366.

Elemente erweiterten und durch Tafeldarstellungen und Zahlentafeln deren Benutzung im Laboratorium erleichterten.

Während die bisherigen Arbeitsweisen sich fast ausschließlich der Bunsenflamme, der Gebläseflamme oder des elektrischen Funkens bedienten, wurde durch die Entwicklung der Elektrotechnik und die Möglichkeit der Erzeugung von Gleichstrom hoher Stromstärke die spektralanalytischen Methoden um eine weitere, sehr wichtige, nämlich den elektrischen Lichtbogen vermehrt, der in seiner Anwendung besonders einfach ist und auch ohne Schwierigkeit, selbst von den am schwersten schmelzbaren Stoffen Spektren gibt, die nur geringen Änderungen unterworfen sind. Dieser Umstand ist besonders beachtenswert, da die Flammenspektren mit der Höhe der Temperatur der zur Verdampfung angewandten Flamme sich stark ändern und der elektrische Funke den verschiedenen Entladungsbedingungen entsprechend ganz verschiedene Spektren gibt und überdies in sehr unangenehmer Weise die ihn umgebende Atmosphäre, Luft usw. gleichfalls zur Anregung bringt. Neben den Physikern Kayser, Exner und Haschek, sowie Eder und Valenta hat sich besonders der Astrophysiker Eberhard um die Einführung der Lichtbogen-Spektralanalyse in die Chemie große Verdienste erworben, die in seinen zahlreichen, teilweise gemeinsam mit dem französischen Chemiker Urbain und dem deutschen Chemiker R. J. Meyer ausgeführten Arbeiten über die Chemie der seltenen Erden und die Untersuchung von Erzen und Mineralien zum Ausdruck kommen.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß sich die optischen Hilfsmittel seit den Entdeckungen von Bunsen und Kirchhoff außer durch die für technische Zwecke gleichfalls vorzüglichen Rowlandschen Hohlgitter auch in jeder Beziehung wesentlich entwickelt haben und daß in der Herstellung des optischen Glases durch die grundlegenden Arbeiten von Schott und Abbe, sowie durch die Einführung der auf Veranlassung von Abbe¹⁾ wohl zuerst in die technische Optik eingeführten deformierten Linsen (um deren Ausbildung zu Spektrographenobjektiven bis zu den größten Öffnungsverhältnissen sich die optischen Werke von C. A. Steinheil Söhne, München²⁾, und Carl Zeiß, Jena, große Verdienste erworben haben) der deutsche Instrumentenbau wieder führend ist³⁾.

¹⁾ Ernst Abbe, Band II, Gesammelte Werke. Gustav Fischer, Jena. ²⁾

²⁾ Spektroskopobjektive. Steinheil, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **29**, 256—258; 1909. — Wilsing, Bildebnung von Spektrographenobjektiven. Zeitschr. f. Instrumentenk. **26**, 101; 1906. — Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. **24**, 259; 1904. — Wimmer, Über Spektrographenoptik I. Phys. Zeitschr. **16**. Jahrg., 1915, 127—133. — Schwarzschild, Sitz.-Ber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. **53**, 1220ff.; 1912.

³⁾ Es ist ein weit verbreiteter Irrtum, wenn man in Deutschland vielfach der Meinung begegnet, nur gewisse englische Erzeugnisse (z. B. der Firma Ad. Hilger, London) wären geeignet. Deutschland ist und bleibt die Wiege der modernen technischen Optik und Glasschmelzkunst. Es soll jedoch nicht verkannt werden, daß sich die Firma Ad. Hilger große Verdienste um die Einführung der Spektralanalyse erworben hat.

Ein besonders hervorhebenswerter Grund für die Schwierigkeit, spektralanalytischen Messungsmethoden weiteren Eingang in das chemisch-technische Laboratorium zu verschaffen, ist der viel verbreitete Glaube an die große Empfindlichkeit dieser Methoden. Die große Empfindlichkeit der spektralanalytischen Methoden gilt wohl für bestimmte Fälle, z. B. den Nachweis von Alkalien in Flammenspektren, sowie bei einigen anderen Reaktionen. Es gibt jedoch eine große Reihe spektralanalytischer Reaktionen, die weitaus nicht so empfindlich sind, wie rein chemische.

Auf diesen Umstand hat besonders Urbain hingewiesen und diese Tatsache wird jeder bestätigen müssen, der sich der Spektralanalyse zu technischen Zwecken bedient hat.

Einführung in die Literatur zur Spektralanalyse.

Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.

Kenneth Mees, An Atlas of Absorption Spectra 1909. Wratten & Wainright Ltd. Longmans, Green & Co.

Baly, Spektroskopie, übers. von R. Wachsmuth. Julius Springer, Berlin 1908. Englische Ausgabe liegt bereits in zweiter Auflage vor.

Kayser, Handbuch der Spektroskopie. S. Hirzel, Leipzig.

Band I. Geschichte der Spektroskopie. — Die Erzeugung leuchtender Dämpfe. — Diffraktionsgitter. — Die spektroskopischen Apparate. — Die spektroskopischen Messungen.

Band II. Emission und Absorption. — Strahlung fester Körper. — Strahlung der Gase. — Verbindungsspektren. — Mehrfache Spektren. — Einfluß von Druck, Temperatur, Entladungsart auf die Spektren. — Das Aussehen der Spektrallinien. — Das Dopplersche Prinzip. — Gesetzmäßigkeiten in den Spektren, Schwingungen des Lichtes im magnetischen Felde.

Band III. Apparate und Methoden der Absorption.

Band IV. Natürliche Farbstoffe der Pflanzen. — Die Farbstoffe von Blut, Harn, Galle. — Tierische Farbstoffe. — Dispersion. — Phosphoreszenz. — Fluoreszenz.

Band V. Argon bis Stickstoff.

Band VI. Von Natrium bis Zirkon — Wellenlängentabellen. 1912.

Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig 1911.

Exner und Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Firma Deuticke, Wien und Leipzig.

Band I. Hauptlinien der Elemente und Kodex der starken Linien im Bogen und Funken. 1911.

Band II. Die Bogenspektren. 1911.

Band III. Die Funkenspektren. 1912.

Watts, Index of spectra. Appendix U. Table of the stronger lines of the Elements arranged according to wave length. 99 S. London 1911.

Urbain, Introduction à l'étude de la spectrochimie. III n. 253 S. A. Hermann & fils, Paris 1911.

Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1913.

Urbain, Einführung in die Spektrochemie. Übersetzt von Meyer. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1913.

Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. 6, 389; 1912. Spektrographische Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins und verwandter Farbstoffe von Schumm, Hamburg. S. 435. Über Anwendung der Photographischen Methode in der Spektrophotographischen Methode in der Spektrophotometrie des Blutes von W. Heubner, Göttingen.

Grebe, Spektroskopie. 2. Aufl. Aus Natur und Geisteswelt. B. G. Teubner, 1920.

Tafelwerke.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris. Gauthier-Villars.
 Vogel, Praktische Spektralanalyse. 2. Aufl. Robert Oppenheim, Berlin 1889.
 Leider vergriffen. Ein Teil der wichtigsten Tafeln von Lecoq de Boisbaudran sind in diesem Werke wiedergegeben.
 Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Leider vergriffen. Wien 1904.
 Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Verlag von Gustav Fischer in Jena. 1905.
 Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien. 1911. In Kommission bei A. Hölder.

Zeitschriften.

Unter den Zeitschriften allgemeinen physikalischen und chemischen Inhalts seien der Beachtung besonders empfohlen, da sich hier neuere Arbeiten zusammengestellt finden:

Zeitschrift für Instrumentenkunde.
 Starks Jahrbuch der Radiaktivität und Elektronik. Hirzel, Leipzig.
 Physikalische Berichte. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
 Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie. J. A. Barth, Leipzig.
 Astrophysical Journal Chicago.
 Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Knapp, Halle, Saale.
 Beiblätter zu den Annalen der Physik. J. A. Barth, Leipzig.
 Fortschritte der Physik. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

I. Hilfsmittel.

Die spektroskopischen Hilfsmittel unterscheiden sich nach Instrumenten: Spektroskope, die zur Beobachtung mit dem Auge am Okular bestimmt sind, und solche, die sich der Photographie bedienen, Spektrographen.

1. Spektroskope.

Je nachdem man einfachere oder schwierige Untersuchungen vorzunehmen hat, jedoch auch entsprechend der Lichtstärke des zu beobachtenden Leuchtvorganges verwendet man a) Taschenspektroskope, b) Spektroskope, auf Stativen aufgebaut.

a) Taschenspektroskope.

Das Taschenspektroskop ist das einfachste Instrument, das in keinem Laboratorium fehlen darf. In seiner einfachsten Form besteht dieses Spektroskop aus einem Spalt *S*, einer dreiteiligen Amici-Prisma *P* und einer Linse *L*. (Fig. 1.)

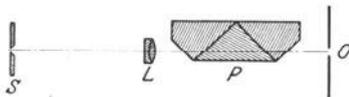


Fig. 1. Taschenspektroskop.

Es ist von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß der Spalt eine Kappe trägt, die mit einer Glasplatte verschlossen ist, damit der Spalt gegen Staub und andere Verunreinigungen

geschützt ist. Andernfalls ist es unmöglich, das Instrument bei engem Spalt zu benutzen, da störende Querstreifen im Spektrum auftreten, die man leicht beseitigen kann, indem man ein weiches Lindenholzstückchen nimmt und die Spaltbacken damit reinigt¹⁾.

Für Übersichtszwecke ist die Beobachtung mit einem Taschenspektroskop sehr zu empfehlen, da die Veränderung einer Lichtquelle leicht beobachtet werden kann und ein geübter Beobachter meist alles sieht, was sonst mit Instrumenten hoher Auflösungsvermögen zu erkennen ist.

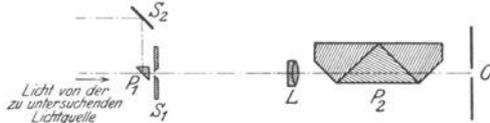


Fig. 2. Taschenspektroskop mit Vergleichsprisma.

Um mit Hilfe des Taschenspektroskopes zwei Lichtquellen zu vergleichen, wählt man den in Fig. 2 wiedergegebenen Strahlengang. Das Licht von der zu untersuchenden Lichtquelle fällt in der optischen Achse auf den Spalt S_1 , der sich im Brennpunkt der Linse L befindet, dann passiert es das dreiteilige Amiciprisma P_2 . Bei O wird mit dem Auge beobachtet (siehe auch V in Fig. 3). Durch ein kleines totalreflektiertes Prisma P zusammen mit einem Spiegelchen S_2 kann das Licht einer Vergleichslichtquelle in das Taschenspektroskop eintreten. Fig. 3 zeigt das Taschenspektroskop mit Vergleichsprisma V und Beleuchtungsspiegel D .

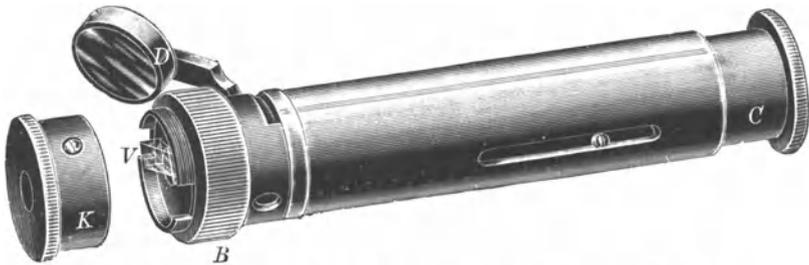


Fig. 3. Taschenspektroskop. Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

Der Spalt ist durch den Ring B einstellbar. Die Spaltkappe K ist abschraubbar und kann durch eine größere ersetzt werden, die eine Aussparung trägt, um Reagensröhrchen aufzunehmen. (Fig. 4.) Der Rohrauszug C gestattet die scharfe Einstellung der Spektrallinien.

Um die Wellenlängen ablesen zu können, wählt man die aus Fig. 5 ersichtliche Anordnung. Mittels Hilfe eines Skalenrohres und eines 45° Prismas wird die Wellenlängenskala, die sich in einer verschieb-

¹⁾ Diese Vorschrift für das Reinigen des Spaltes gilt für alle Spektroskope und Spektrographen und muß vor allem bei großen Instrumenten von hohem Auflösungsvermögen beachtet werden.

baren Rohrführung befindet, auf die Endfläche des Amici-Prismas geworfen und somit gleichzeitig mit dem Spektrum sichtbar. Durch eine kleine Schraube, die das totalreflektierende Prisma zu drehen

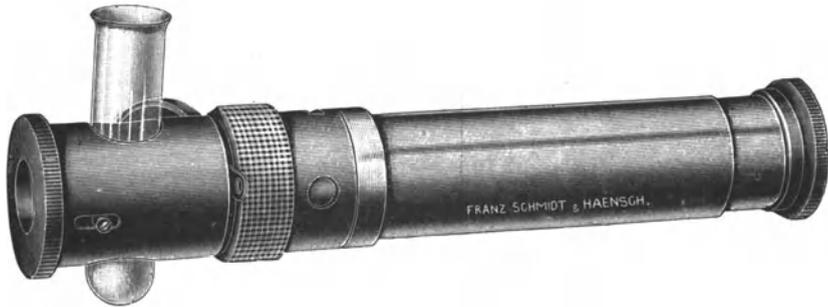


Fig. 4. Taschenspektroskop mit Probierringhalter.

gestattet, kann die Wellenlängenskala auf bestimmte Linien richtig eingestellt werden. Um ein Taschenspektroskop für verschiedene

Augen benutzbar zu machen, hat man, während man bei den bisherigen Instrumenten zur scharfen Einstellung des Spektrums das Spaltrohr verschoben, nach dem Vorschlage von Martens eine Drehscheibe mit sechs verschieden starken Linsen (Brillengläser) ausgestattet, so daß jeder Beobachter eine Linse finden kann, welche ihm Spalt und Skala zugleich scharf zeigt (siehe *l* in Fig. 6).

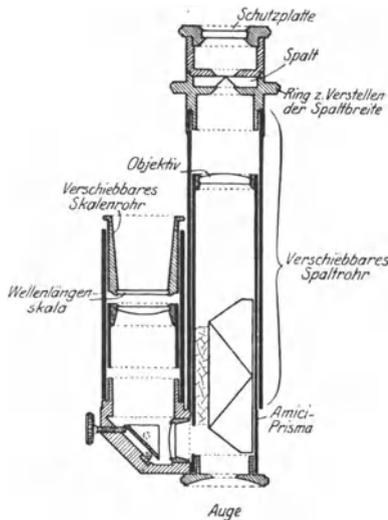


Fig. 5. Schnitt durch ein Taschenspektroskop der Bauart C. Zeiß, Jena, mit Einrichtung zur Ablesung der Wellenlängen.

Bei der Untersuchung lichtschwacher Spektren ist es erforderlich, im verdunkelten Zimmer zu arbeiten. Damit das zur Beleuchtung der Skala nötige Licht die Empfindlichkeit des Auges nicht beeinträchtigt, ist eine kleine Beleuchtungsvorrichtung für die Skala konstruiert¹⁾, deren Einrichtung aus Fig. 6 leicht ersichtlich ist. Die Zuleitungsdrähte von einer kleinen Trockenbatterie B werden durch Steckkontakt c mit der in der Hülse befindlichen kleinen

Glühlampe *g* verbunden. Durch Drehung des am Kästchen der Trockenbatterie befindlichen Schalthebels erhält die Glühlampe Strom und beleuchtet die bis dahin unsichtbare Skala in zwei Helligkeitsabstufungen.

¹⁾ Beckmann, Ber. 36, 1984; 1903.

Das Vergleichsprisma ist in einer besonderen abnehmbaren Hülse *K* untergebracht, mit welcher es vom Spaltrohr weggenommen und jederzeit bequem und genau wieder demselben aufgesetzt werden kann. Durch ein geeignetes Hebelwerk ist es dauernd mit dem Instrument verbunden.

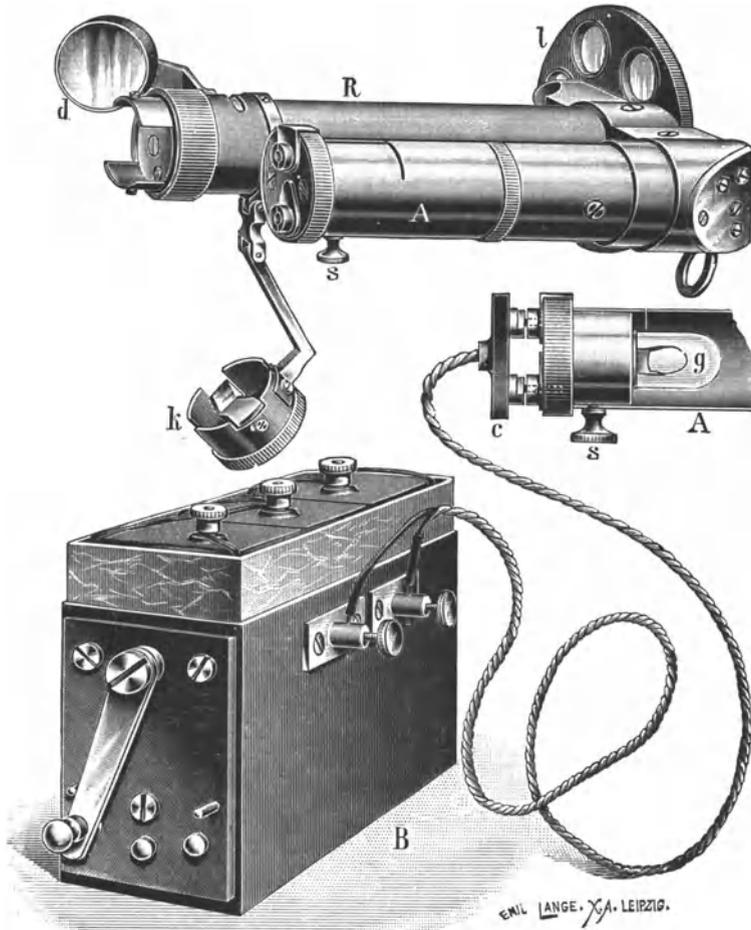


Fig. 6. Taschenspektroskop mit Beleuchtung der Wellenlängenablesungseinrichtung und Wechselokular. Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

Taschenspektroskope hat man gelegentlich auch für photographische Aufnahmen hergerichtet. Man gelangt zu einer Zusammenstellung, die man sich selbst mit einfachen Mitteln sehr leicht anfertigen kann ¹⁾,

¹⁾ L. C. Glaser hat sich von einem Mechaniker ein Taschenspektroskop mit Wellenlängenskala von C. Zeiß, Jena an seiner 10 × 15 cm Ica-Camera mit einem Zeiß-Tessar 1:4,5, 15 cm anbringen lassen und damit auch eine für Betriebsaufnahme in Eisenwerken genügend starre Einrichtung erhalten, die sich durchaus bewährt hat.

indem man nämlich irgend ein Handspektroskop mit Hilfe einer Klemmvorrichtung aus Holz oder Metall vor das Objektiv eines photographischen Apparates anbaut. Fig. 7 zeigt das oben beschriebene Taschenspektro-

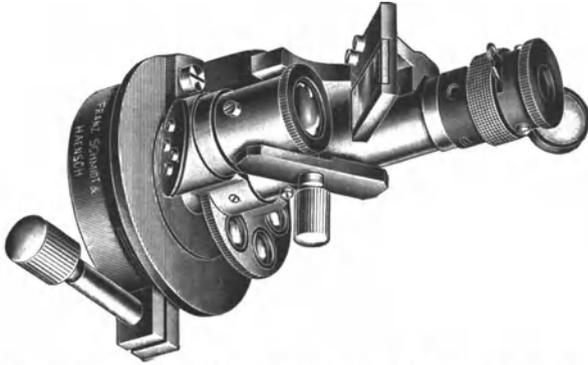


Fig. 7. Die Befestigung von Klemmvorrichtung für Taschenspektroskop an gewöhnlichen photographischen Objekten. Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

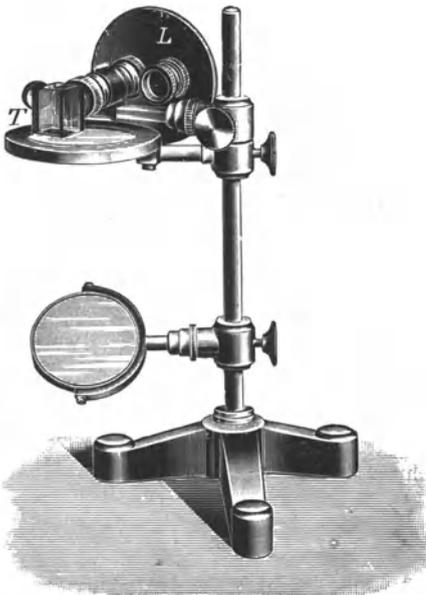


Fig. 8. Taschenspektroskop auf Ständer mit Gefäß zur Beobachtung von Absorptionsspektren. Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

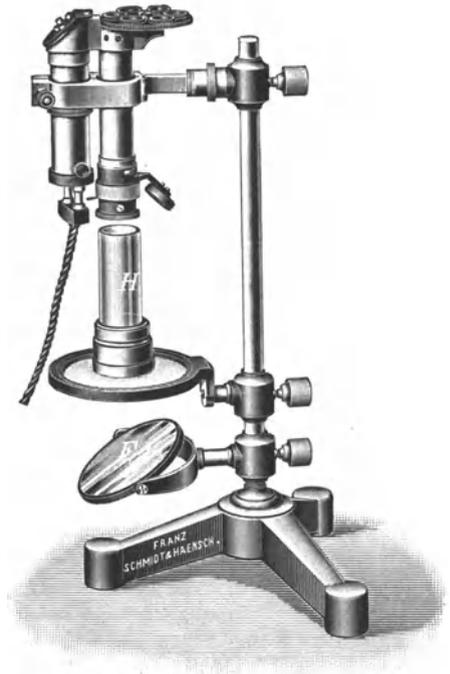


Fig. 9. Taschenspektroskop auf Ständer Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

skop von Schmidt und Haensch mit einem Ansatzstück, um das Instrument leicht an dem Objektiv einer photographischen Camera anzubringen.

Um eine bequeme Verwendung der Instrumente zu ermöglichen, hat man besondere Stative zur Befestigung derselben gebaut. Fig. 8, 9 u. 10 zeigen zwei Versuchsanordnungen für Fälle, die im Laboratorium häufig vorkommen.

b) Auf Stativen aufgebaute Spektroskope.

Unter den Spektroskopen, die für den Gebrauch im Laboratorium besonders geeignet sind, sind die auf Stative gebauten, Gradsichtin

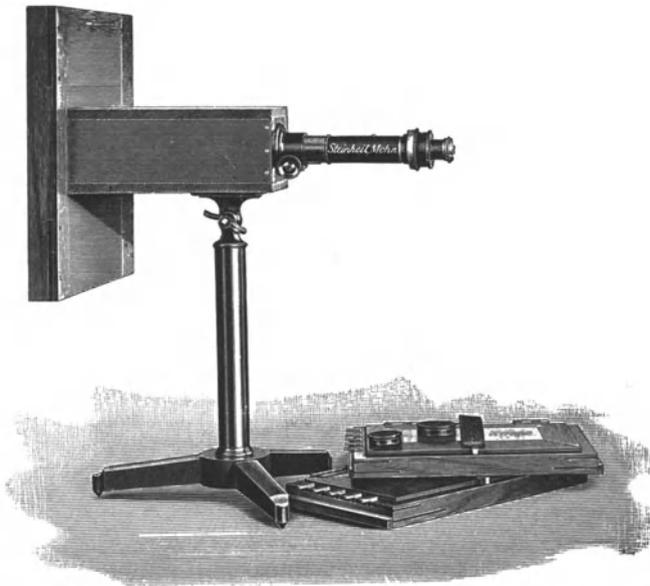


Fig. 10. Taschenspektroskop von C. A. Steinheil Söhne, München, mit einfacher Einrichtung für Photographie.

strumente, zu erwähnen, nach Art der Taschenspektroskope, durch Anwendung eines Amici-Prismas grad-sichtig gebaute Instrumente. Im Laboratorium hat dieser Umstand der Gradsichtigkeit manche Vorteile, daher ist insonderheit bei schnell vergänglichem Leuchtvorgängen dem Beobachter eine schnelle Erfassung ermöglicht. Fig. 11 zeigt ein Gradsichtspektroskop in der Bauart Hofmann (ausgeführt von der Firma Schmidt und Haensch, Berlin SO, Prinzessinnenstraße). Durch einen Spiegel, der mit Kugelgelenk ausgestattet wird und der mit einer kleinen Fassung auf einem Stäbchen verschiebbar ist, wird eine Wellenlängenskala beleuchtet. Diese ist beleuchtet und seitlich in einem Winkel von 45° auf die Endfläche des Amici-Prismas gespiegelt. Das ganze

Instrument ist auf einem Stativ mit einer Klemmfassung in der Höhe auf- und abzubewegen und kann in einem Gelenk um eine horizontale Achse in der Höhe verstellbar werden. Es eignet sich dank seiner Dispersion auch zur Beobachtung schwieriger Spektralerscheinungen. Das Instrument gestattet ferner eine genaue Bewegung des Fernrohres mittels Mikrometerschraube. Man kann mit diesem Instrument mühelos eine Genauigkeit von 1 \AA -E. bei starker Okularvergrößerung erreichen. Bei lichtschwachen Erscheinungen ist es zweckmäßig, sich eines Okulars mit seitlicher Beleuchtung zu bedienen.

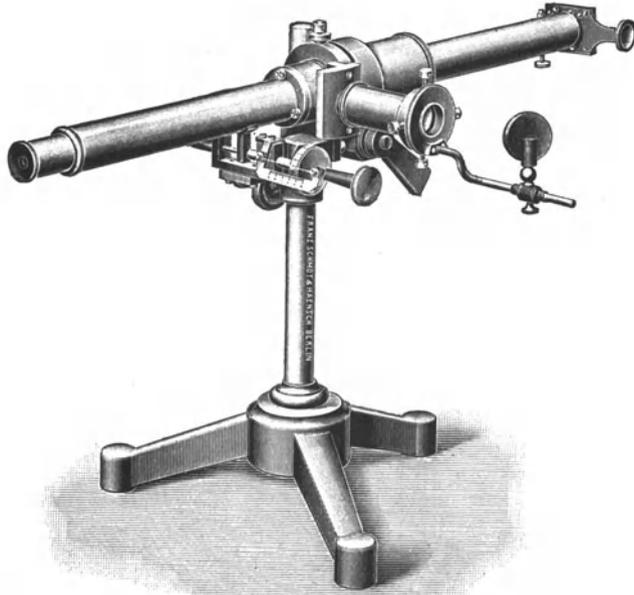


Fig. 11. Gradsichtiges Spektroskop nach Bauart Hofmann in Ausführung von Schmidt & Haensch, Berlin.

Fig. 12 zeigt ein für den Laboratoriumsgebrauch bestimmtes Spektroskop größerer Bauart auf Grundlage der ursprünglichen Form des von Kirchhoff und Bunsen beschriebenen Spektralapparates. Dieser ist so oft beschrieben worden, daß sich eine Beschreibung desselben erübrigt. Es mag daher nur darauf hingewiesen werden, daß das in der Figur dargestellte Spektroskop die Benutzung einer Skala, wie zuerst von Kirchhoff und Bunsen angegeben, ermöglicht (siehe links der Figur das kleine Skalenrohr). Der Fernrohrträger ist bei diesem Instrument beweglich vorgesehen und gestattet ein schnelles Durchmustern eines Spektrums. Wenn ein bestimmtes Spektralgebiet gemessen werden soll, wird die Schraube bei *K* festgeklemmt und die Mikrometerschraube *M* benutzt. Bei diesem Instrument können mehrere, vor allen Dingen stark brechende Prismenformen Anwendung finden. Nach Fortnahme

des Beobachtungsfernrohres kann dieses Instrument leicht, wie Fig. 13 zeigt, zur photographischen Aufnahme des Spektrums verwendet werden.

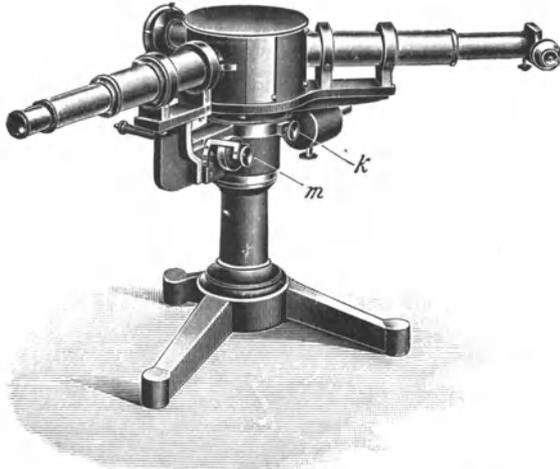


Fig. 12. Spektroskop nach Bunsen und Kirchhoff.
Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

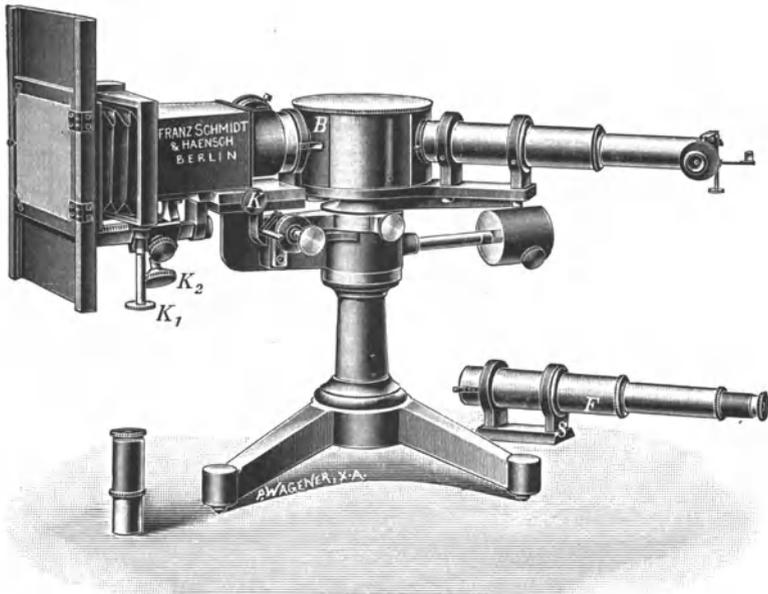


Fig. 13. Spektroskop nach Bunsen und Kirchhoff.
Bauart Schmidt & Haensch, Berlin, umgewandelt in einen Spektrographen.

F. Löwe¹⁾ hat zwei Spektralapparate mit fester Ablenkung beschrieben, die ihrer Handlichkeit wegen eine weite Verbreitung im Laboratorium verdienen. Als Prisma wird die von Ernst Abbe angegebene Form gewählt, für die Beobachtung im Ultraviolett eine aus der Abbeschen hervorgegangenen Prismenform von R. Straubel. Das Instrument kann leicht zur photographischen Aufnahme eingerichtet, zu Meßzwecken bei der Beobachtung am Okular benutzt und durch Einfügung eines besonderen Fernrohres, in dessen Brennpunkt sich ein Spalt befindet, als Monochromator verwendet werden.

In neuerer Zeit gewinnt die Photographie immer weitgehender Anwendung bei den spektralanalytischen Meßmethoden. Fig. 13 u. 14 bringen zwei für Laboratoriumszwecke sehr geeignete Spektrographen zur Abbildung, die von der Firma Carl Bamberg, Berlin-Friedenau,

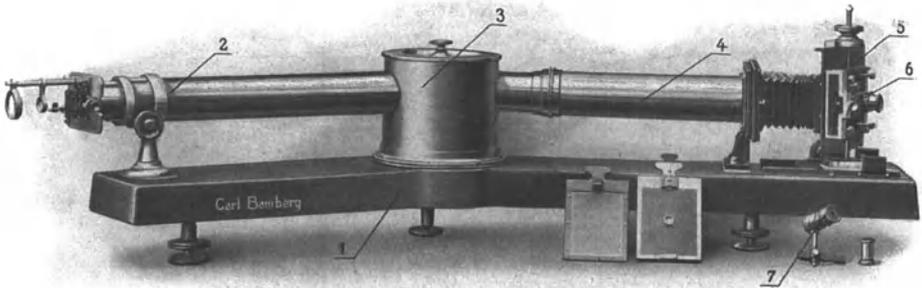


Fig. 14. Einfacher Spektrograph nach Eberhard. Bauart Toepfer in Ausführung von Carl Bamberg.

ausgeführt werden. Fig. 13 zeigt auf einer schweren Grundplatte in der Mitte das Prismengehäuse, links das Kollimatorfernrohr, das durch Zahn und Trieb einstellbar ist und das einen symmetrischen Doppelspalt zeigt. Der Spalt trägt einen Stift, auf dem mit Fassung beweglich, einige Linsen zum Entwerfen des Spektrums auf dem Spalt angeordnet sind. Die photographische Camera ist auf der Grundplatte um die Achse drehbar. Die Platte läßt sich durch eine Schraubenbewegung auf- und abbewegen und gestattet so eine große Anzahl Aufnahmen auf einer 9×12 -Platte vorzunehmen. Ein Okularschraubenmikrometer, das auf Schlitten montiert ist, erlaubt es, das Instrument zur Beobachtung des Spektrums zu verwenden. Das Instrument, von Eberhard angegeben, von Toepfer konstruiert, ist besonders lichtstark, da es aus Objektiven und einem Prisma aus U.-V.-Glas besteht, das nach Wunsch auch durch Quarzoptik ersetzt werden kann. Fig. 15 zeigt einen selbst den höchsten Ansprüchen genügenden Spektrographen, der sich besonders dadurch auszeichnet, daß in demselben jede beliebige Optik angewandt werden kann. Das

¹⁾ F. Löwe, Zwei Spektralapparate mit fester Ablenkung. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 27, 271; 1907.

Instrument ist von Konen beschrieben worden, von Toepfer konstruiert und wird von der Firma Carl Bamberg, Berlin-Friedenau, ausgeführt. Die Grundplatte des Instrumentes ist nicht fest wie bei dem soeben beschriebenen Instrument, sondern gestattet eine Drehbewegung in 1. Das Prismengehäuse 4 trägt zu beiden Seiten links das Spaltfernrohr 2, dem eine optische Bank 3 vorgebaut ist zur Aufnahme der Projektionslinsensysteme sowie der Filtercuvetten. 5 zeigt die photographische Camera, die auf einer Schlittenführung roh verschoben werden und mit einer zweiten Schlittenführung mittels Schraubenbewegung meßbar eingestellt werden kann. Für photographische Spektralaufnahmen ist es von besonderer Wichtigkeit Quarzoptik, einerseits wegen ihrer Lichtdurchlässigkeit, andererseits wegen der besonders großen Zerstreuung des Quarzes in dem photographisch wirksamen Teil des Spektrums anzuwenden. Fig. 16 und 17 zeigen zwei Quarzspektrographen.

C. Féry¹⁾ hat die Vorzüge des Konkavgitters, das Fehlen von Kollimator- und Camerafernrohr durch eine besondere Prismenkonstruktion auch für diese Art Instrumente zur Anwendung gebracht. Es dürfte dies eine Anordnung sein, die für

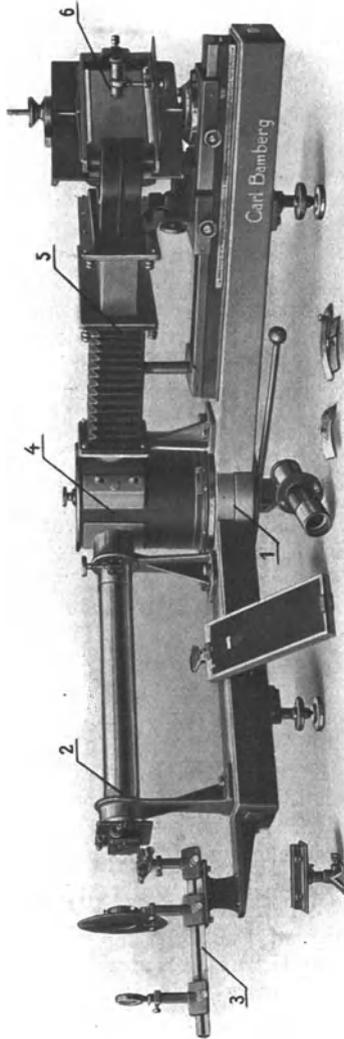


Fig. 15. Universal-Spektrograph.

¹⁾ Féry, Journ. de phys. (4) 9, 762; 1910; Compt. rend. 150, 216; 1910; Auszug: Zeitschr. f. Instrumentenk. 30, 164; 1910. — Eders Jahrb. f. Phot. 1910, 360. — Eders ausführl. Handbuch der Phot. I. Teil 3. 3. Aufl. Halle 1912, S. 52. — Stanley, Photographic Journal 51, 87; 1911. — Callier, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 33, 22; 1913. — Féry, Journ. de phys. (5) 4, 261; 1914; Auszug: Zeitschr. f. Instrumentenk. 35, 62; 1915; Astrophys. Journ. 34, 79; 1911; Auszug: Fortschritte der Physik 66 (2), 323; 1910; Bull. Soc. de Phys. 1910, 22.

Instrumente der technischen Spektralanalyse Beachtung und Entwicklung durch optische Werke verdiente.

Ein sehr bequemes Instrument zur schnellen Feststellung der Wellenlängen unter Vermeidung der sonst üblichen Umrechnungen ist der von C. Leiss, Steglitz angegebene große Wellenlängen-Spektralapparat, der an der Wellenlängentrommel die Ablesung der Wellenlänge mit einer für die meisten technischen Zwecke hinreichenden Genauigkeit vorzunehmen gestattet. Das Instrument ist mit einem zuerst von E. Abbe in Vorschlag gebrachten Prisma mit konstanter Ablenkung ausgestattet, das auch unter den Namen Broca-Pellin und Hilger bekannt ist.

Die durchgehende Anwendung einer Wellenlängentrommel oder einer fest eingerichteten Wellenlängenskala dürfte der technischen Spektralanalyse die Wege weiter ebnen, da erfahrungsgemäß Chemiker meistens — und oft mit Recht — das mühsame Justieren eines Apparates scheuen.

Spektroskope und Spektrographen nach dem Autokollimationsverfahren gewinnen in neuester Zeit an Bedeutung. An Hand der bisherigen Literatur¹⁾ über diesen Gegenstand sei auf die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten hingewiesen.

Gitterspektrographen.

Die für Spektrographen angewandten Gitter sind entweder

1. Transmissionsgitter oder
2. Reflexionsgitter.

Beide Arten Gitter stehen im ständigen Gebrauch für technische Zwecke. Vor allem sind es die Transmissionsgitter, die ihrer Billigkeit und leichten Herstellbarkeit entsprechend eine große Verbreitung, namentlich für einfache Spektrographen, an die trotzdem größere Ansprüche gestellt werden, gefunden haben. Die Transmissionsgitter sind erstmalig von Fraunhofer hergestellt und sind durch die Bemühungen einer großen Reihe von Mechanikern und Forschern verbessert worden. Man kann unterscheiden zwischen geteilten Gittern oder reproduzierten Gittern. Beide Gitterarten eignen sich nun nicht zur Untersuchung des oft sehr wichtigen ultravioletten Spektrums. Um dies zu ermöglichen, teilt man die Gitter mit einem Diamanten nach dem Vorgang von Rutherford auf ebenen Metallspiegeln, muß dann jedoch zur Beobachtung und Photographie des Spektrums mit Einschluß des Ultraviolett durchlässige Linsen aus Quarz oder Quarzflußspat bzw. Quarz-Steinsalz oder Hohlspiegel aus Spiegelmetall verwenden.

¹⁾ Rayleigh. Nach Rayleigh geht die Methode selbst auf Maxwell zurück. (Phil. Trans. 150, 78; 1860.) — Littrow hat die Autokollimationsmethode in ihrer praktischen Bedeutung erkannt und in die Spektroskopie eingeführt. Vgl. hierzu auch Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1, 153. — Vgl. Janssen, Ann. de Chim. et de Phys. 23, 274; 1871; Atti Accad. del Lincei 16, 261; 1862; Compt. rend. 56, 189; 1863. — Cornu, Journ. de physique 1883. Referat in Zeitschr. f. Instrumentenk. 1883, 171. — Lippich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1884, 1. Konkoly S. 341.

Um preiswerte Gitter herzustellen, hat man frühzeitig¹⁾ versucht, Kopien von guten Originalgittern herzustellen und hat Gelatine- oder Kollodiumabgüsse von diesem hergestellt, die man abzog und auf ebenen

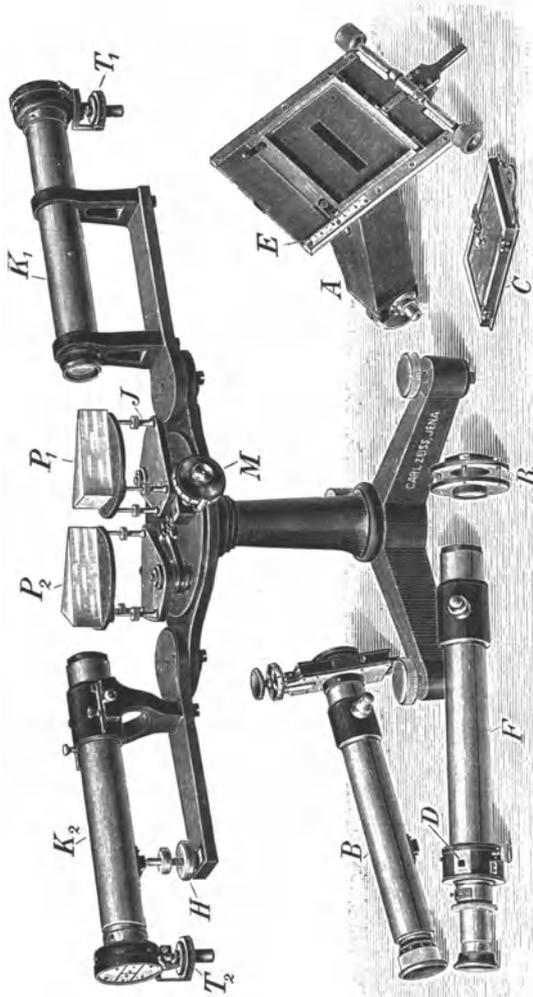


Fig. 16. Quarzspektrograph und Monochromator, Bauart Carl Zeiß, Jena.

¹⁾ Rayleigh-Quincke-Lohse, Proc. Roy. Soc. London **20**, 414; 1872. — Phil. Mag. (4) **44**, 392; 1872; Rep. Brit. Ass. 1872; Not and Abstr. 39; Phil. Mag. (5) **11**, 196; 1881. — Izarne, Compt. rend. **116**, 506, 794; 1893. — Rayleigh, Nat. **54**, 332; 1896. — Wallace, Journ. **22**, 123, 130; 1905; Fortschritte der Physik **61**, 362; 1905. — Anderson, **31**, 171; 1910. — Wallace, Astrophys. Journ. **23**, I, 96; 1906. — Thorp, Nature **73**, 79; 1905.

Glasplatten befestigte. Gehrcke und Leithäuser haben durch Kathodenzerstäubung von Platin eine solche Kopie mit gutem Erfolge in ein Reflexgitter verwandelt ¹⁾. Von auf mit einem spiegelnden Metallüberzug geteilten Gitter hat man mit großem Erfolg Gitterkopien auf besonders hergestellten, feinkörnigen Emulsionen hergestellt. Auch diese finden zum Bau von Spektroskopen und Spektrographen Anwendung.

Spektrographen mit Transmissionsgittern kommen vor allem dann in Frage, wenn Lichtquellen beliebiger Helligkeit zur Verfügung stehen, die Versuche beliebige Zeit ausgedehnt werden können und auf die lineare Dispersion der Gitter als Erleichterung der Messung Wert gelegt wird.

Spektroskope mit Transmissionsgittern.

Ein besonders bemerkenswertes Gitterspektroskop hat F. Löwe ²⁾ beschrieben (Fig. 18). Es wird von der Firma Carl Zeiß, Jena, hergestellt

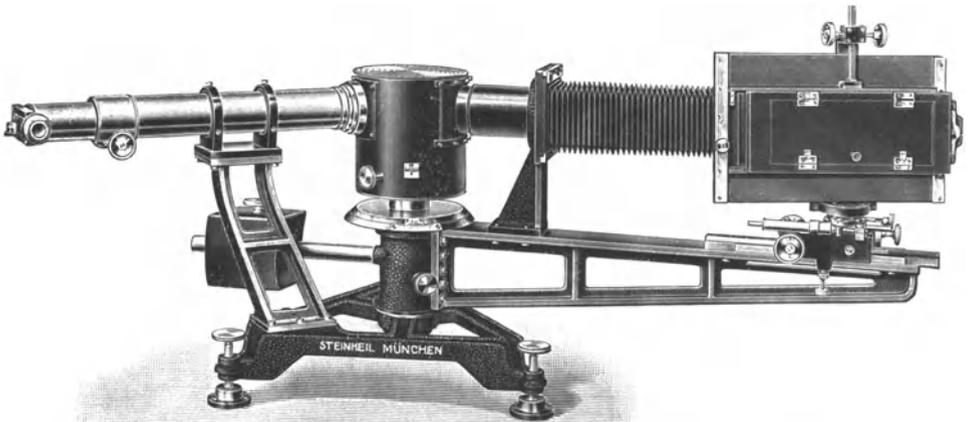


Fig. 17. Quarzspektrograph von C. A. Steinheil Söhne, München.

und zeichnet sich durch die Anwendung der von Pulfrich ³⁾ angegebenen Sinusschraube aus. Man kann die Wellenlängen direkt an der Trommel *W* und dem Maßstab *I* mit Hilfe der Lupe *L* ablesen. Der symmetrische Spalt trägt die Mikrometerschraube unten. Das Gitter *K* wird mit Hilfe des Fernrohrs *T*, das um den Punkt *A* drehbar ist, anvisiert und gestattet eine Feinmessung bis auf 1 Å.-E. genau. Bei lichtschwachen Spektren kann mit Hilfe des Spiegels *S* durch die Rohröffnung *B* das

¹⁾ Gehrcke und Leithäuser, Verh. der Deutschen phys. Ges. **11**, 311; 1909. — S. a. Quincke, Pogg. Ann. **146**, 44; 1872. — Leithäuser, Zeitschr. f. Instrumentenk. **28**, 113; 1908.

²⁾ Löwe, Verh. der Deutschen Phys. Ges. **10**, 671; 1908; Zeitschr. f. Instrumentenk. **28**, 260; 1908.

³⁾ Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenk. **27**, 340; 1907.

Fadenkreuz beleuchtet werden. Ein Schieber *Sch* gestattet es, das Spektrum nach Wahl einzuengen. Das Instrument wird auch zur Benutzung für photographische Zwecke geliefert und ist mit vorzüglichen Gittern ausgestattet. Fig. 19 zeigt einen Gitterspektralapparat mit photographischer Einrichtung, wie sie sich für Laboratoriumszwecke außerordentlich eignen.

Das von Rowland im Jahre 1881 durch Teilung von Konkavspiegeln eingeführte Konkavgitter hat den besonderen Vorzug, daß der

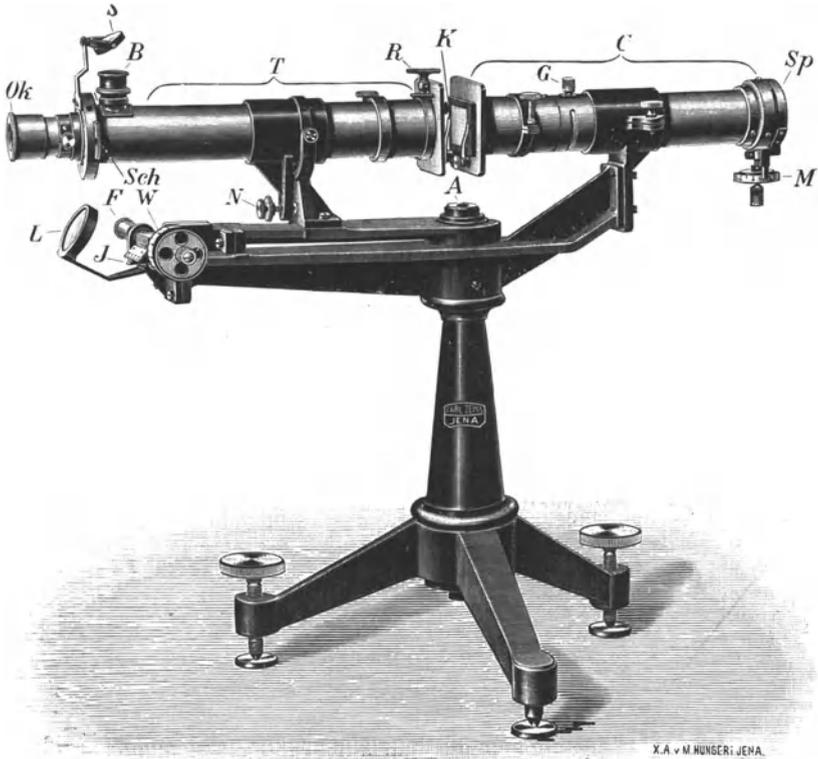


Fig. 18. Gitterspektrograph, Bauart Carl Zeiß, Jena.

gesamte Spektralapparat aus Gitter, Spalt, Okular oder photographischer Camera besteht.

Man unterscheidet verschiedene Konkavgitteranordnungen:

1. Die Rowlandsche,
2. die Abneysche,
3. die Autokollimationsmethode (Eagle, Littrow und Rayleigh).

Ein für Laboratoriumszwecke besonders geeigneter Gitterspektrograph ist der von Toepfer nach Angaben von Eberhard entworfene und durch C. Bamberg erhältliche Apparat (Fig. 20). Er ist in der Abneyschen Form aufgestellt. Die gesamte Einstellung wird am besten

mit einem elektrischen Lichtbogen vorgenommen. Die Einstellung auf dem 85 cm langen Film wird dergestalt gewählt, daß sich die gesamte erste Ordnung von der Wellenlänge 2300 Å.-E., die zweite Ordnung vollständig bis zur Wellenlänge 5100 Å.-E. sich im Gesichtsfeld befindet.

Messung der Wellenlänge.

1. und ursprüngliche Methode nach Bunsen und Kirchhoff.

Der Spektralapparat (Spektroskop) ist von der üblichen Form und ist in der Ausführung häufig in chemischen Laboratorien gebraucht. Dem Apparate ist ein kleines Fernrohr beigegeben. In dem Brennpunkt der Linse, eines gewöhnlichen Achromaten, befindet sich eine kleine photographische Skala oder Teilung. Durch Verschieben des Skalen-

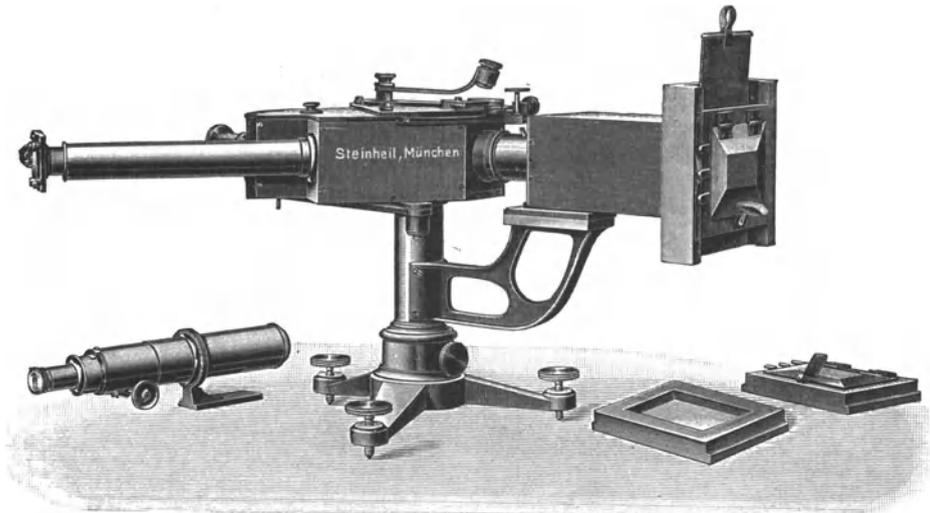


Fig. 19. Gitterspektrograph mit Transmissionsgitter.
Bauart C. A. Steinheil Söhne, München.

rohres wird das auf die Fläche des Prismas geworfene Bild der Skala in den Brennpunkt gebracht (Fig. 21).

Nachdem dies geschehen, wird der Spalt beleuchtet. Zur Einstellung dient gewöhnlich eine Quecksilberröhre, Heliumröhre, nach Arons¹⁾, Lummer²⁾, Siedentopf³⁾, Quecksilberbogenlampe, oder nach dem Vorschlage Ramsays eine Mischung von Helium, Neon, Quecksilber und Wasserstoff.

Nun werden die Ablesungen an der Skala für Lagen von Spektrallinien bekannter Wellenlänge gemacht und diese auf Koordinatenpapier gegen die zugehörigen Wellenlängen aufgetragen. Die erhaltene Dispersionskurve gibt für die Lagen unbekannter Linien den Wert in Wellenlängen an.

¹⁾ Arons, Wied. Ann. 47, 767; 1892 und 58, 73; 1896.

²⁾ Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21, 201; 1901.

³⁾ Siedenkopf, ebenda 24, 22; 1904.

Die Skalenablesungen sind gewöhnlich auf halbe Skalenteile genau zu machen, die Wellenlängen sind in der Regel in $\mu\mu$ oder nach dem Vor-

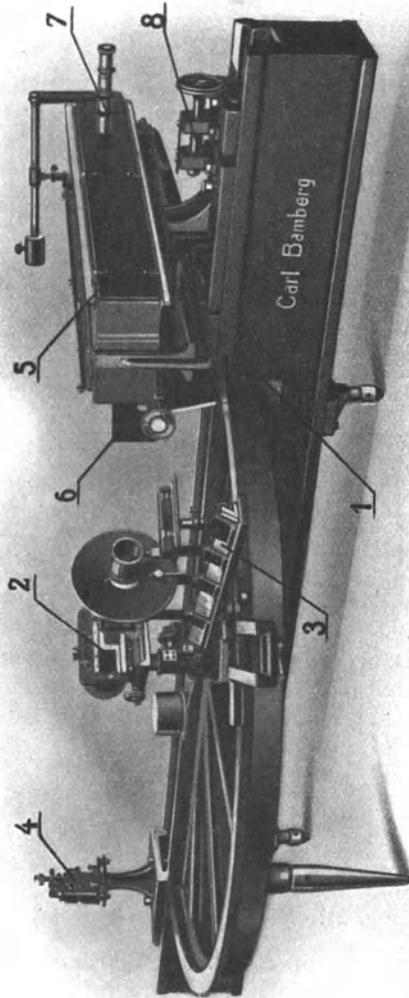


Fig. 20. Konkavgitterspektroph. Bauart Toepfer, in Ausführung von Carl Bamberg.

schlage von Erdmann in $\mu\mu$ anzugeben. Dies ist gewöhnlich die Grenze der erreichbaren Genauigkeit, unter Umständen kann der Fehler bis einige $\mu\mu$ betragen.

Zur Aufnahme der Dispersionskurve gebräuchliche Lichtquellen.

1. Bunsenbrenner.

K, Li, Rb, Cs, bzw. Ca, Ba, Sr-Salze werden verdampft und die Hauptlinien bestimmt.

Zur Eichung eignen sich:

Kalium:

Rot λ 7680 Mitte zwischen den beiden roten Linien
(oft schlecht sichtbar),
Violett $\lambda\lambda$ 4047, 4044.

Lithium:

Rot λ 6706.
Orange λ 6101.

Strontium:

Blau λ 4607.

Thallium:

Grün λ 5349.

Oft ist eine Geißleröhre mit Wasserstoffgas von Vorteil, und zwar wird das Spektrum am besten ohne Kondensator erzeugt.

Drei Linien

Rot H α C λ 6563.
Grünblau H β F λ 4861.
Blau H γ λ 4340 (nahe G).
Violett H δ λ 4102 (h).

Für die Auswertung der Linien in Wellenlängen bei schwierigeren Spektren, wie denen des Quecksilbers, Heliums, Eisens usf. greife man zu den oben genannten Tafelwerken.

Die D-Linie, die bei den gewöhnlichen Apparaten von kleiner Dispersion nicht in Doppellinien aufgelöst wird, stellt man auf einen bestimmten Skalenteil ein, und zwar wird dies durch Drehen des

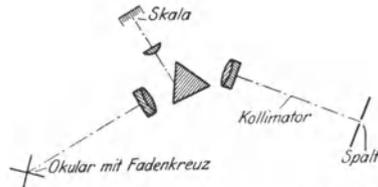


Fig. 21. Messung der Wellenlänge.

Fernrohres (z. B. mittels einer Mikrometerschraube) erreicht. Lecoq de Boisbaudran¹⁾ empfiehlt hierfür die Zahl 100 (siehe H. W. Vogel, Spektralanalyse. 2. Aufl., 1889, S. 83), Bunsen²⁾ (siehe Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik) empfiehlt 50.

¹⁾ Die Messungen von Lecoq de Boisbaudran nach diesem einfachen Verfahren sind vorbildlich und für die einfachen Hilfsmittel erstaunlich genau. Man nehme zur Einführung sein Werk „Spectres lumineux“ zur Hand.

²⁾ Falsche Angaben bei: Krüß, Ber. 19, 2743. — Siehe Vogel, Spektralanalyse. 2. Aufl. 1880, S. 489. — Bunsen, Pogg. Ann. 119, 10; Bunsen, Spektraltafeln-Lenoir.

Bei neueren Messungen ist man gänzlich auf das Eisenbogenspektrum als Vergleichsspektrum angewiesen, da dieses hinreichend genau bekannt ist¹⁾. Man beobachtet oder photographiert das zu messende Spektrum in Überlappung oder Überlagerung mit dem Bogenspektrum des Eisens, das man zwischen zwei Eisenelektroden bei üblicher Spannung und einer möglichst unter 6 Ampere liegenden Stromstärke zur Vermeidung störender Nebeneinflüsse bei einem Elektrodenabstand von 6 mm erzeugt und von dem man die Mitte ausblendet (nach internationalen Vereinbarungen auf dem Sonnenkongreß in Bonn 1913).

Wenn man das Spektrum photographiert, überlagert man das zu untersuchende Spektrum mit dem des Eisens zweckmäßigerweise durch eine besondere Vorrichtung, die man vor dem Spalt anbringt. Man schneidet aus einem schwarzen Stück Papier oder einem Stückchen dünnem Metallblech (Kupfer- oder Messingblech) runde Löcher, wie etwa in Fig. 22 oder in Fig. 23. Im ersten Falle überlappen sich die Spektren auf eine schmale Strecke, im zweiten Fall liegt das Vergleichsspektrum des Eisenbogens als schmaler Strich in der Mitte des breiten, zu untersuchenden Spektrums.

Man wird stets die zu untersuchende Lichtquelle (Bogenlampe, Funken usw.) vor allem, wenn sie lichtstark genug ist, mit einer Linse auf dem Spalt abbilden. Je nach der Lichtstärke des angewandten Instrumentes wird man ein vergrößertes, gleichgroßes oder verkleinertes Bild der Lichtquelle auf den Spalt entwerfen.

Die Beobachtung erleichtert eine z. B. bei den Spektrographen von C. Zeiß, Jena, vorgesehene weißlackierte Kappe, die auf den Spalt aufgesteckt wird²⁾.

Sehr zu empfehlen, namentlich bei kleineren Instrumenten, bei denen geringe Verschiebungen nichts schaden, ist eine schwalbenschwanzförmig geführte Metallplatte, die mit verschiedenen Bohrungen ver-

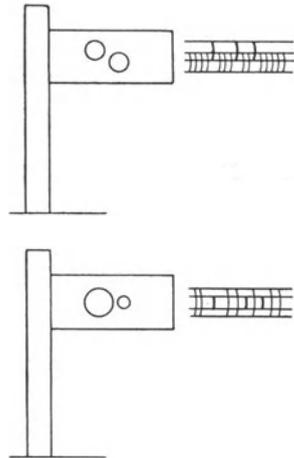


Fig. 22 u. 23. Vorrichtung zur photographischen Aufnahme eines Spektrums unter Zuhilfenahme eines Vergleichsspektrums.

¹⁾ Während man früher die sogenannten absoluten Wellenlängenbestimmungen nach dem Vorgang von Fraunhofer als Grundlage der Wellenlängenmessung wählte, dient heute die genau nach interferometrischen Methoden von Michelson, Fabry, Perot und Buisson ermittelte Wellenlänge der roten Cadmiumlinie. (Bezugslinie erster Ordnung.) An diese ist ein einheitliches System von interferometrisch bestimmten Bezugslinien zweiter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens angeschlossen. Diese werden wiederum durch die meist mittels großer Gitterspektrographen oder interferometrisch bestimmter Bezugslinien dritter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens ergänzt. Vgl. hierzu Ludwig Glaser, Eisen als Bezugsspektrum bei Wellenlängenmessungen. Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophysik und Photochemie 11, H. 11, 375; 1912.

²⁾ Löwe, Zwei Spektralapparate mit fester Ablenkung. Zeitschr. f. Instrumentenk. 1907, 272.

sehen ist, um die gewünschte Art der Überlagerung zu ergeben und mehrere Aufnahmen scharf nebeneinander zu lagern, ohne eine Verschiebung der Platte vornehmen zu müssen. Eine in Fig. 24 wiedergegebene hat sich im Gebrauch bewährt¹⁾. Man kann auch jede andere Anordnung wählen und sie je nach Gebrauch umändern.

Auch haben sich Schieber von der Form, wie Fig. 25 und 26 zeigt, bewährt. Bei der Anordnung in Fig. 25 erhält man das Vergleichsspektrum in der Mitte des zu untersuchenden, bei der Anordnung in Fig. 26 erhält man Überlappung.

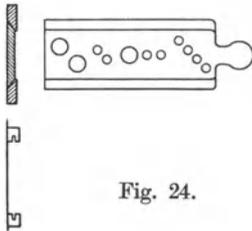


Fig. 24.

Für die Wahl der Kondensorlinse ist folgendes zu beachten. Man wählt die Brennweite dieser gleich rund $\frac{1}{4}$ der Brennweite des Kollimatorfernrohrobjektives. Es ist nicht unbedingt nötig, einen Achromaten zu nehmen. Für Quarzspektrographen und für viele Fälle der technischen Anwendung von Gittern

werden einfache Quarzlinsen genügen. Besonders empfehlenswert und für diesen Zweck vollkommen ausreichend, sind die Brillengläser aus Bergkristall.

Man wird gut tun, das Eisenspektrum zur Orientierung recht genau zu studieren und wird sich dazu der Tafelabbildungen der oben erwähnten Werke bedienen.

Kayser und Runge²⁾ haben gute Photographien des Eisenbogenspektrums nach Vergrößerungen veröffentlicht. Eine übersichtliche und

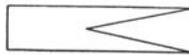


Fig. 25.

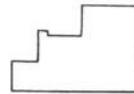


Fig. 26. Spaltschreiber.

neuere geben Fabry und Buisson³⁾. Vor allem sollte man die Abbildungen des vorzüglichen Tafelwerkes von Eder und Valenta⁴⁾ „Atlas typischer Spektren“ zu Rate ziehen, da in diesem Werke das mit verschiedenen Apparaten aufgenommene Eisenspektrum mit Wellenlängenskala und Angabe der Zahlenwerte der Wellenlängen für die hauptsächlichsten Linien abgebildet ist, so daß das Zurechtfinden — anfänglich etwas schwierig — dadurch wesentlich erleichtert wird.

¹⁾ L. C. Glaser hat diese Spaltblendenplatte an Steinheilschen symmetrischen Spalten entweder mit Schwalbenschwanzführung oder als dünneres Blech zur Entlastung des Gewichtes des Spaltes in einfacher Schlitzführung anbringen lassen. Die letztere gewährt den Vorzug, daß man auch Papier- oder Pappscheiben verwenden kann. Ähnliche Vorrichtungen sind auch an den Hilgerschen Spalten vorgesehen. Sie sollten bei keinem Spektrographen fehlen.

²⁾ Kayser und Runge, Abh. der K. Akad. d. Wiss. Berlin, 1888.

³⁾ Buisson et Fabry, Spectre du fer. Annales de la faculté des sciences de Marseille 17, fasc. III, 3—11; 1908.

⁴⁾ Atlas typischer Spektren.

Für manche Zwecke, namentlich Spektrographen kleinerer Dispersion und geringer Auflösung, ist das Eisenspektrum zu linienreich, für das äußerste Ultraviolett ist es nicht lichtstark genug. Man wählt dann zweckmäßigerweise Spektren anderer Stoffe. Die bekannteste ist die Edersche Legierung aus Zn, Cd und Blei, die sich besonders für das Ultraviolett eignet, von Eder genau untersucht, abgebildet (siehe Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse) und gemessen worden ist.

Praktische Winke zur Einstellung eines Spektrographen.

Die im nachstehenden gegebene Anleitung zur Einstellung eines Spektrographen ist verschieden, je nachdem ob man es mit Prismeninstrumenten oder mit Gitter-Spektrographen zu tun hat, ob man im sichtbaren Gebiet oder im Ultraviolett arbeitet. Wenn man mit dem sichtbaren Spektrum arbeitet, stellt man mit einem Okular oder auf der Mattscheibe das Spektrum, einen Eisenlichtbogen oder eine Quarz-Quecksilberlampe annähernd scharf ein und achtet darauf, daß die kürzesten Wellenlängen, die man noch aufzunehmen gedenkt, sich gerade im Minimum der Ablenkung befinden. Die Einstellung des Spaltfernrohres auf Unendlich nimmt man nach den üblichen Verfahren vor. Alsdann verstellt man das Cameraobjekt so, daß der Brennpunkt sich vor der photographischen Platte befindet und macht hierauf bei senkrecht zur Achse des Cameraobjektivs stehender Platte eine größere Anzahl Reihenaufnahmen zur rohen Brennpunktsermittlung in bestimmten Zwischenräumen erst von etwa ganzen zu ganzen Millimetern oder halben zu halben Millimetern, um dann schließlich nach der Beurteilung der bisherigen Ergebnisse unter einem Mikroskop zu einer Verschiebung der Feineinstellung von $\frac{1}{10}$ zu $\frac{1}{10}$ mm zu gehen.

Bei Glasspektrographen läßt sich bereits annähernd die Schärfe durch die Beurteilung der Linien auf der Mattscheibe mit einer Lupe ermitteln. Die Schärfe der Aufnahmen beurteilt man nach dem Aussehen unter dem Mikroskop oder der Lupe. Nur auf diesem Wege sind einwandfreie Spektralphotographien erhältlich.

Bei Glasspektrographen, bei denen die Kippung der Kassette, d. h. die Brennpunktsdifferenzen des Aufnahmeobjektivs nicht besonders erheblich sind, stellt man zweckmäßig, um Durchschnittspunkte durch den wahren Brennpunkt zu bekommen, die Platte etwas schief. Bei Quarzspektrographen hat man das nicht nötig. Hier genügt es, wenn man die Kassette senkrecht zur Achse des Aufnahmeobjektivs einstellt, da die Lage der Brennpunktkurve bei Quarzspektrographen so stark gegen die Achse geneigt ist, daß man auf diesem Wege immer gute Durchschnittspunkte erhält. Das Verfahren hat den Vorzug, die Beurteilung des wahren Ganges des Brennpunktes leicht zu ermitteln. Wenn man die so erhaltenen Punkte gegen die abgelesene Stellung des Cameraobjektivs aufträgt, so erhält man den Brennpunkt für verschiedene Wellenlängen und aus dem Verlaufe der Kurve die günstige Neigung der Platte. In vielen Fällen wird es sich empfehlen, zur Beseitigung der kleinsten Fehler im Kurvenverlauf noch nachträglich die ebene Auflage durch eine schwach gekrümmte zu ersetzen. Es genügen hier manchmal

Durchbiegungen von 1—2 mm, um die Schärfe der Spektrallinien ganz erheblich zu verbessern. Geschicktes Ausprobieren der Versuchsbedingungen führt meist schneller zum Ziele wie langwierige Berechnung ¹⁾).

Auswertung von Spektralphotographien nach Wellenlängen.

Für das prismatische Spektrum genügen die rechnerischen Methoden nach den Formeln von Cornu, die von Hartmann ²⁾ wesentlich verbessert sind. Anweisungen zum Gebrauch der Cornu-Hartmannschen Formeln hat Hartmann an verschiedenen Stellen gegeben. Die Formel erlaubt eine beliebig große Genauigkeit zu erreichen, wenn man über kurze oder lange Stücke des Spektrums interpoliert. Eine praktische Ausführungsform sei in folgendem Schema gegeben:

s	s + s ₀	log s + s ₀	log $\frac{b}{s + s_0}$	$\lambda - \lambda_0$	λ

¹⁾ Ein systematisches Verfahren nach der Hartmannschen Zonenmethode hat zuerst Koch angegeben (s. Zeitschr. f. Instrumentenkunde).

²⁾ Hartmann stellte folgende Formel auf:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{b}{s - s_0},$$

wo s das Messungsergebnis (Kreisablesung, Skalenteile, Schraubenteile eines Okularschraubenmikrometers oder linear auf der photographischen Platte gemessene Größe) λ_0 Konstante für ein Instrument, s_0 Nullpunkt der Zählung, b Schraubenwert der Mikrometerschraube oder des Maßstabes des Meßapparates derselben. Sind $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die Wellenlängen von 3 Bezugslinien, zu welchen die Ablesungen s_1, s_2, s_3 gehören, und bildet man mit diesen Werten die 3 Gleichungen entsprechend der Hartmannschen Interpolationsformel, so ergibt sich für s_0, b und λ_0

$$s_0 = \frac{s_1(\lambda_1 - \lambda_2)(s_3 - s_2) - s_3(\lambda_2 - \lambda_3)(s_2 - s_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(s_2 - s_2) - (\lambda_2 - \lambda_3)(s_2 - s_1)}$$

$$b = \frac{(\lambda_1 - \lambda_3)(s_1 - s_0)(s_3 - s_0)}{s_3 - s_1}$$

$$\lambda_0 = \lambda_1 - \frac{b}{s_1 - s_0} = \lambda_2 - \frac{b}{s_2 - s_0} = \lambda_3 - \frac{b}{s_3 - s_0}.$$

Siehe Hartmann, Über eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spektrum. Publ. Astrophys. Obs. Potsdam. Nr. 42. — Anhang zu 12, 1; 1898. — Astronom. Nachrichten 155, 81; 1901; Zeitschr. f. Instrumentenk. 19, 57; 1899; Astrophys. Journ. 8, 218; 1898. — Siehe auch Eberhard, Publ. des Astrophys. Obs. Potsdam. 18, 1; 1907; die kompliziertere Form der Hartmannschen Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{b}{s + s_0} \right)^a$$

soll hier unberücksichtigt bleiben. — Siehe H. Krüß, Die Hartmannsche Dispersionsformel und die Dispersion des Quarzes. Zeitschr. f. Instrumentenk. 37, 1; 1917. — Hartmann, Einige Regeln für den Gebrauch der empirischen Dispersionsformel und ihre Anwendung auf den Brechungsexponenten des Quarzes. Zeitschr. f. Instrumentenk. 37, 166; 1917.

Eder¹⁾ sowie Konen²⁾ haben gelegentlich die Genauigkeit der Formel und ihre praktische Anwendung genau besprochen. Zur schnelleren Auswertung derselben kann man graphische Methoden einschlagen. Zu diesem Zwecke werden von der Firma Schleicher & Schüll in Düren nach Angabe von Hartmann Blätter mit geeigneter Teilung geliefert. Für das Gitterspektrum genügt zur Auswertung der Wellenlänge die lineare Formel:

$$\lambda = a + bs.$$

Sie macht die Anwendung des Gitterspektrums besonders bequem und auch für technische Zwecke besonders empfehlenswert.

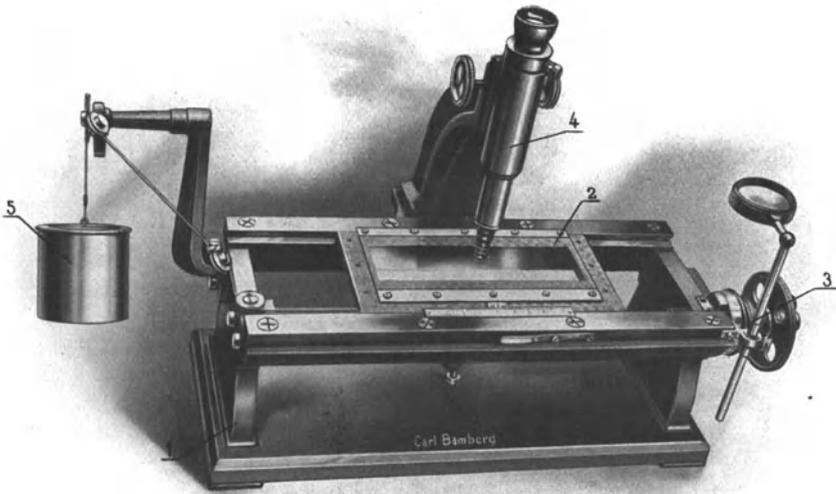


Fig. 27. Meßapparat. Bauart Toepfer, in Ausführung von Carl Bamberg.

Zur Erhaltung der Meßwerte zur Bestimmung der Formel kann man sich entweder der Methode mittels eines Meßapparates mit Schraubebewegung bedienen oder mit einem auf einem Projektionsschirm angebrachten Maßstab nach vorheriger starker Vergrößerung das Spektrum direkt ausmessen. Die letztere Methode ist besonders einfach und hat in den Händen von Exner und Haschek so vorzügliche Ergebnisse erzielt, daß sie für technische Zwecke unbedingt beachtet werden sollte, da es auf diesem Wege möglich ist, selbst bei schwierigeren und linien-

¹⁾ Eder und Valenta, Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängebestimmung im äußersten Ultraviolett. Beiträge I, 377. — Sitzber. K. Akad. d. Wiss. 13. Juli 1899.

²⁾ Konen, Über die Beteiligung der Luft an der Emission des Lichtbogens bei Atmosphärendruck. Festschr. d. med.-naturw. Ges. Münster 1912, 1.

reichen Spektren die Ausmessung in kurzer Zeit vorzunehmen¹⁾. Die Anwendung eines Meßapparates mit Schraubenbewegung (Teilmaschine, Komparator oder Meßmikroskop) ist meistens mit großen Ausgaben

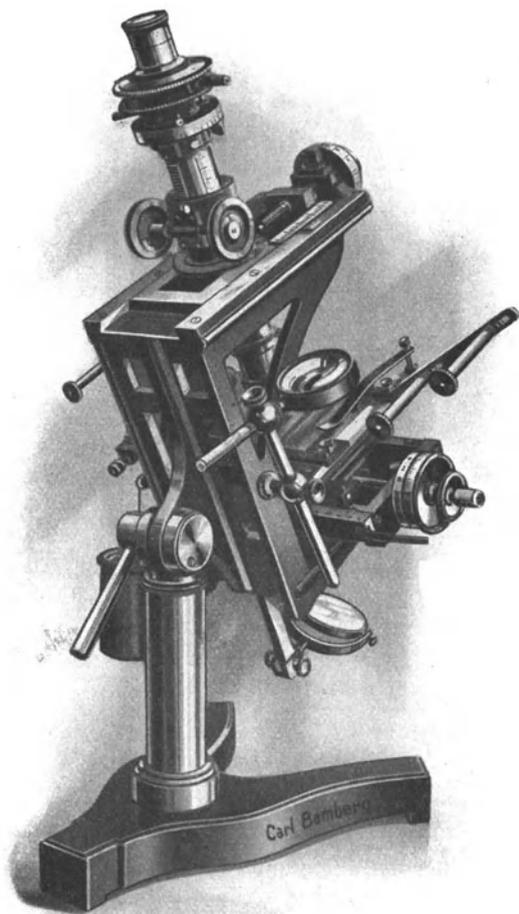


Fig. 28. Meßmikroskop. Bauart Toepfer, in Ausführung von Carl Bamberg.

verknüpft, gibt allerdings sehr genaue Werte. Hier seien nur einige Meßapparate beschrieben, die wegen ihrer besonderen Handlichkeit sich

¹⁾ Näheres über die Ausführung der Meßmethode findet man in den von Exner und Haschek herausgegebenen Wellenlängentabellen, wo auch ausführliche Angaben über die Genauigkeit der Methode gemacht werden. Der Nachteil der Exner und Haschekschen Methode ist das Erfordernis eines immerhin verdunkelbaren Raumes.

besonders zur Ausmessung von Spektren eignen. Goldstein¹⁾ hat ein kleines, einfaches Instrument beschrieben. Ein für genaueres Arbeiten geeignetes Instrument ist der von Goos²⁾ angegebene und von Toepfer konstruierte, von der Firma Carl Bamberg, Berlin-Friedenau, ausgeführte Meßapparat (siehe Fig. 27). Eine sehr sorgfältig hergestellte Schraube gestattet mit Lupe eine genaue Ablesung an der Trommel 3, während ein an der Schlittenführung des Tisches 2 angebrachter Maßstab die Ablesung nach Millimetern ergibt. Für schwierigere Arbeiten dient das in Fig. 28 zur Darstellung gebrachte Meßmikroskop, das von Toepfer konstruiert wurde und von Bamberg ausgeführt wird. Es dient dies in erster Linie zum Ausmessen der Spektren von kleineren Konkavgittern und gestattet vor allem die bequeme Ausmessung von Filmen, die über die aus der Figur ersichtlichen Rollenführungen geführt werden. Sehr genaue Meßergebnisse erzielt man auch mit dem Abbeschen Komparator³⁾, (gebaut von C. Zeiß, Jena), der den Vorzug hat, daß bei ihm die Ausgleichung von Schraubenfehlern wie bei den vorher beschriebenen Apparaten fortfallen. Für einfachere Zwecke und geringere Ansprüche, namentlich im technischen Laboratorium, dient das von der Firma Carl Zeiß in Jena nach Angaben von Löwe⁴⁾ gebaute Meßmikroskop, das zwar nur einen geringen Meßbereich hat, durch seine handliche Bauart jedoch für praktische Zwecke sehr zu empfehlen ist.

Anwendung von geeigneten Platten für die Spektralphotographie.

Die Spektralphotographie wird meistens mit sogenannten panchromatischen, d. h. für alle Farben etwa gleich empfindlichen Platten durchgeführt. Während früher gute panchromatische Platten im Handel nicht regelmäßig erhältlich waren, werden sie heute von einer Reihe deutscher Firmen in vorzüglicher Beschaffenheit hergestellt, (Schleußner-Frankfurt, Perutz-München und anderen). Wenn man ausgedehntere spektralphotographische Arbeiten zu erledigen hat, wird man zweckmäßigerweise die Platten selbst farbempfindlich machen. König⁵⁾ hat in einem Buche die Erfahrungen über das Arbeiten mit farbempfindlichen Platten zusammengestellt und jeder, der sich mit der Spektralphotographie beschäftigt, sollte bei wichtigen Arbeiten stets die wertvollen Handbücher und Arbeiten von Eder⁶⁾ und Valenta zu Rate ziehen. Hier wäre nur als Vorsichtsmaßregel zu bemerken, daß eine farbempfindliche Platte schnell getrocknet, nicht mit dem Finger berührt und möglichst nur bei grünem Licht entwickelt

¹⁾ Goldstein, Zur Orientierung von Spektrogrammen. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 419; 1911. — Zeiß, Apparat zur Ausmessung von Spektren. Deutsche Mech.-Ztg. **1910**, 213.

²⁾ Gros, Zeitschr. f. Instrumentenk. **31**, 52; 1911.

³⁾ Siehe Abbe, Gesammelte Werke. Bd. 2. Gustav Fischer, Jena.

⁴⁾ Löwe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 204; 1906.

⁵⁾ König, Photographische Bibliothek. Bd. 25. Gustav Schmidt, Berlin 1909.

⁶⁾ Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie und Eder und Valenta. Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse.

werden soll. (Siehe hierüber die Vorschriften in den Arbeiten von Eder und Valenta, sowie König.) Für alle Zwecke, namentlich die Photographie des Ultraviolett, sowie auch für Sensibilisierungszwecke hat sich die Trockenplatte von Schleußner, Sternwarterqualität, sowie besonders für das Ultraviolett die Graphosplatte von Gebhardt, Berlin-Niederschönhausen, bewährt.

Darstellung der Spektren.

Grundsätzlich kann man zwischen Emissions- und Absorptionsspektren unterscheiden. Außer der bekannten Erregung der Spektren durch den Funken und den elektrischen Lichtbogen wird insonderheit die Erregung der Leuchterscheinungen durch die Bunsenflamme und die Gebläseflamme in Frage kommen. Das Flammenspektrum in der Bunsenflamme ist zwar bisher zur Feststellung der Alkalien und Erdalkalien sowie des Thalliums in chemischen Laboratorien sehr gebräuchlich und hat seine nicht zu leugnenden Vorzüge. Daher ist das Verfahren auf die Beobachtung am Okular meistens beschränkt. Auch wird man einwandfreie Ergebnisse nur bei den Alkalien erhalten können. Das Verfahren wird zur Untersuchung der Mineralwässer in der klassischen, von Bunsen gegebenen Form stets seine Bedeutung behalten. Das Verfahren der Spektralbeobachtung mittels der Gebläseflamme ist wohl zuerst in größerem Maßstabe von W. N. Hartley angewandt und ausgebildet worden. Er hat die Gebläseflamme zur Leuchterregung und Untersuchung vieler technisch wichtiger Materialien zur Anwendung gebracht. Wenn man die neuerdings sehr leicht erhältlichen Acetylen-Luft- oder Acetylen-Sauerstoffgebläse zu Leuchterregung benutzt und sich als Träger für die zu untersuchende Substanz nach dem Vorgange von Hartley Papierzigaretten mit Füllung aus dem zu untersuchenden Stoff bedient oder als Trägersubstanz das von Hartley zuerst in Anwendung gebrachte schwer schmelzbare Mineralcyanid verwendet, so erhält man bei großer Lichtstärke, wie bei den Bogenspektren, sehr leicht darstellbare Spektren, vermeidet die Überempfindlichkeit des elektrischen Lichtbogens und der Flamme und erhält typisch kennzeichnende Spektren, die nach Erscheinen des Spektralatlases von Eder und Valenta und unter Berücksichtigung der Arbeiten von Hartley sehr leicht für praktische Zwecke zu verwenden sind. Auf die Leuchterregung, wie sie im Vakuum nach verschiedenen Methoden zu erreichen ist, sowie die vielen anderen Erzeugungsmöglichkeiten der Spektren (Funken nach Lösung u. dgl.) sei auf die einschlägigen Handbücher der Spektroskopie und Spektralanalyse verwiesen. Für technische Zwecke wird das Bogenspektrum zufolge seiner leichten Reproduzierbarkeit stets die größte Bedeutung haben, überdies stehen die hierzu erforderlichen Ströme von etwa 10—15 Ampere Stromstärke stets leicht zur Verfügung.

Absorptionsspektralanalyse.

Für den technischen Chemiker ist die Absorptionsspektralanalyse von besonderer Bedeutung. Die Absorptionsspektralanalyse, die, wie

später ausgeführt wird, für besondere Zwecke besonders nutzbar gemacht worden ist, bezieht sich auf die Untersuchungen von Dämpfen und Flüssigkeiten. Für eine widerspruchsfreie Ausführung der Adsorptionsanalyse ist es von besonderer Wichtigkeit, ein möglichst kontinuierliches Spektrum zu verwenden. Für viele Fälle ist als Lichtquelle das Sonnenspektrum sehr zu empfehlen, da bei schwacher Dispersion nur die Hauptlinien desselben auftreten und diese dann gleichzeitig für die Lagebestimmung des Absorptionsspektrums nutzbar gemacht werden können. Für viele Fälle wird der Auerstrumpf, das Gebläse mit Zirkonstift oder das Drummondsche Kalklicht sowie der elektrische Kohlenlichtbogen ausreichen. Wenn man im Ultraviolett photographisch arbeitet, kann man sich des elektrischen oder des Lichtbogens mit Eisen, Wolfram oder Uranfüllung bedienen; für viele Zwecke ausreichend sind auch die gasgefüllten Halbwattlampen, die ein ausgedehntes Spektrum im Ultraviolett geben ¹⁾.

Einige ausgewählte Anwendungen der technischen Spektralanalyse.

I. Mikrospektralanalyse.

Wenn man die Absorptionsspektren mikroskopischer Körper, z. B. farbiger Flüssigkeiten in anatomischen Schnitten, Pflanzen, Gesteinsdünnschliffen, Gläsern od. dgl. untersuchen will, so vereinigt man nach

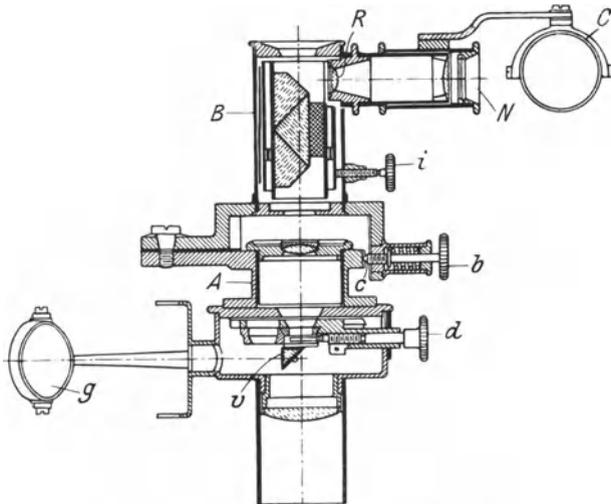


Fig. 29. Spektralokular nach Abbe.

¹⁾ Siehe hierzu Mitteilungen von Gehlhoff im ersten Band der Zeitschr. f. techn. Physik.

dem Vorgang von Sorby¹⁾ ein Mikroskop mit einem Spektralapparat etwa von der Konstruktion der Taschenspektroskope. Abbe²⁾ hat den Apparat von Sorby durch Einfügung einer Vorrichtung zum Messen der Wellenlängen mit einer Skala verbessert.

Fig. 29 zeigt einen Schnitt durch das Spektralkular nach Abbe. Es wird mit der unteren freien Hülse in den Tubus des Mikroskopes geschoben und mit der Schraube (siehe b Fig. 29) festgeklemmt, damit es sich während der Beobachtung nicht dreht.

Zur Beobachtung der Wirkung der Spektralfarbe auf mikroskopische Objekte dienen Mikro-Spektral-Objektive von Engelmann und der Spektropolarisator nach Rollet.

Für genauere Arbeiten kommt man mit diesen Instrumenten nicht aus, man wird dann einen Monochromator verwenden, wie er z. B. von C. Leiss in verschiedenen Formen konstruiert und ausgeführt wird. Ein sehr kleiner handlicher Monochromator, dem vielseitige Anwendung zu wünschen ist, ist ein Instrument von Berek und Jentzsch³⁾, das von der



Fig. 30. Monochromator von Berek und Jentzsch, Ausführung von E. Leitz, Wetzlar.

¹⁾ Sorby, Quarterly Journ. of Science April 1865, II, 198; Popular Science Rev. 5, 66; 1866; Rev. universelle des sciences 21, I, 337; 1867.

²⁾ Abbe, Jenaische Zeitschr. f. Medizin und Naturwissenschaft 5, 459; 1870; Ges. Werke 1, 1; 1904. — Vogel, Spektralanalyse. 1. Aufl., 1882, 59. — Mikrospektralobjektiv nach Engelmann; Bot. Zeitschr. 40, 419; 1882; Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. 27, 485; 1882. — Druckschrift von C. Zeiß, Jena. „Mikro 232“. — Dippel, Das Mikroskop, 1, 276ff., 2. Aufl., 1882. — Spektropolarisator nach Rollet, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1, 366; 1881. — Dippel, Mikroskopie S. 619. — Aufnahmen von Mikrospektren. „Die mikroskopischen Apparate und ihre Handhabung“, Dr. med. Carl Kaiserling von C. Zeiß, II. Teil des Handbuches der mikrosk. Techn. Stuttgart 1919, 43.

³⁾ Berek und Jentzsch, Ein kleiner lichtstarker Monochromator, besonders für mikroskopische Beobachtungen. Zeitschr. f. Instrumentenk. 34, 47; 1914.

Firma E. Leitz ausgeführt wird. Fig. 30 zeigt das Schema dieses Instrumentes.

Größere Monochromatoren, die sich zur Beachtung mit spektralreinem Licht am Mikroskop eignen, haben Wülfing, Leiß, Löwe u. a. angegeben.

Für genauere Spektralmessungen am Mikroskop dienen die Einrichtungen der Mikro-Spektralphotometer von Th. W. Engelmann, die von C. Zeiß, Jena, ausgeführt, und auf Vorschlag von Siedentopf mit einem Gitter ausgestattet wurden.

Anwendungen der Spektralanalyse in der Metallurgie.

Saures und basisches Windfrischverfahren nach Bessemer und Thomas.

Der österreichische Gymnasialprofessor A. Lielegg¹⁾²⁾ hat als Erster Spektralbeobachtungen an der Bessemerflamme veröffentlicht, die praktisch gewisse Erfolge zeitigten. Roscoe³⁾ hatte zeitlich etwas früher auf Veranlassung von Bragge in Sheffield Versuche darüber angestellt, ohne daß jedoch von praktischen Ergebnissen etwas bekannt wurde.

In Frankreich war es Valton⁴⁾, der auf dem Stahlwerk zu Terre Noire die Anwendung des Spektroskops einführte. In Rußland war es Tchernoff⁵⁾, der sich um die Anwendung des Spektroskops bemühte, in Deutschland Wedding⁶⁾, der sorgfältige Versuche an der Bessemerflamme anstellte. Wichtige Untersuchungen haben die Iren Hartley⁷⁾ sowie Hartley und Ramage⁸⁾ und der Schwede Lundström⁹⁾ geliefert. Eine eingehende Untersuchung über die metallurgischen Vorgänge beim sauren und basischen Windfrischverfahren auf Grund spektralanalytischer Beobachtungen lieferte L. C. Glaser (Stahl u. Eisen 40, 73. 111, 118; 1920). Kayser brachte in seinem Handbuch der Spektroskopie (5, 1910 und 6, 1912) eine gute Übersicht über die bisher über den Gegenstand erschienenen Arbeiten.

¹⁾ Lielegg, Wiener Ber. 55, II, 153; 1867; ebenda 56, II, 14; 1867.

²⁾ Über die Verdienste Lieleggs siehe: Bauer, Zur Geschichte des Bessemerprozesses. Montanistische Rundschau. 8. Jhrg., 1916, Nr. 16, 500—501. Österr. Chem.-Ztg. 1916, Nr. 8. — Siehe auch Lebensbild von Lielegg, Wiener Zeitschr. f. d. Realschulwesen. 40, H. 10. — Pfiwoznik, Rückblick auf die Entwicklung des Bessemerprozesses. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. 42, Nr. 23.

³⁾ Roscoe, Proc. Lit. a. Phil. Soc. Manchester 3, 57; 1863; Phil. Mag. 25, Reihe 4, 318; 1863; Proc. Roy. Inst. 1864, 6. Mai; Journ. Iron a. Steel Inst. 2, 38; 1871; Chem. News. 23, 174, 182; 1871.

⁴⁾ Pourcel, Valton, Rev. Univ. Min. 13, I, 146; 1891.

⁵⁾ Tchernoff, Rev. Univ. Min. 2, 418; 1877.

⁶⁾ Wedding, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 17, 117; 1869; Die Darstellung des schmiedbaren Eisens in praktischer und theoretischer Beziehung; ferner I. Ergänzungsband. Der basische Bessemer- und Thomasprozeß. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1884; ferner Sonderabdruck aus Verh. des Vereins zur Beförd. des Gewerbefleißes, besonders S. 9 und 10. Berlin 1905. Verlag von Leonhard Simion.

⁷⁾ Hartley, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 185, II, 1029; 1894; Journ. Iron Steel Inst. 48, II, 95; 1895.

⁸⁾ Hartley and Ramage, Proc. Roy. Soc. 60, 35, 393, 407; 1896; 68, 93; 1901; Proc. Roy. Soc. A. 60, 393; 1896; Iron Steel Inst. 60, II, 197; 1902.

⁹⁾ Lundström, Proc. Roy. Soc. 59, 76; 1895.

Das Abfangen von Schmelzungen nach dem Spektrum.

Eine der praktischen Nutzenanwendungen des Spektroskops ist das Abfangen von Schmelzungen bei bestimmtem Kohlenstoffgehalt, nach dem Verschwinden der hierfür kennzeichnenden Manganbänder. Das Abfangen von Schmelzungen wurde bereits frühzeitig ausgeübt, u. a. von Tchernoff und von österreichischen Eisenhüttenleuten, vor allem Kuppelwieser, in Frankreich vornehmlich von Deshayes und in Schweden von Lundström. In Deutschland wurde das Verfahren u. a. von Zerzog¹⁾ von neuem empfohlen. Für die praktische Nutzenanwendung seien folgende Beobachtungen empfohlen: Bei 1—1,2% Kohlenstoff verschwindet gerade die blaugrüne Mangangruppe bei $\lambda\lambda$ 4976. Bei 0,6% Kohlenstoff verschwindet in der blaugrünen Gruppe $\lambda\lambda$ 5269 und $\lambda\lambda$ 5230, das sind die dritte und vierte Bandenlinie. Wenn diese Linien noch vorhanden sind, liegt der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,6 und 1%. Will man Schmelzungen bei diesen Gehalten abfangen, so wird es zweckmäßig sein, nach der Helligkeitsverteilung der Linien der blaugrünen Gruppe mit dem Kopf bei $\lambda\lambda$ 5160 eingehende Versuche zu machen und sich durch Proben von dem genauen Zeitpunkt des erwünschten Abfangens zu vergewissern. Im übrigen werden solche harten Stahlsorten ja selten in der Birne hergestellt werden. Wenn das Stahlbad etwa 0,4% Kohlenstoff hat, so ist die ganze grünblaue Gruppe bei $\lambda\lambda$ 5160 verschwunden. Man kann sich nunmehr entweder nach dem Verschwinden oder Schwächerwerden der einzelnen Bandenlinien, der grünen bzw. der gelbgrünen und der orange Gruppe, richten. Man wird jedoch bei normalen und gut warmen Schmelzungen sich am besten nach dem schmalen roten Doppelband bei $\lambda\lambda$ 6100 richten. Kurz bevor dieses verschwindet, hat das Stahlbad etwa 0,25—0,30% Kohlenstoff. Wenn das rote Doppelband gerade vollständig verschwunden ist, beträgt der Kohlenstoffgehalt etwa 0,2%. Bei 0,1—0,15% Kohlenstoff verschwindet die rote Gruppe, bei $\lambda\lambda$ 6178 ebenfalls die orange Gruppe; ganz schwach bleibt die gelbgrüne Gruppe und andeutungsweise die sattgrüne Gruppe bestehen. Wenn auch diese bis zur Unkenntlichkeit verschwinden werden, namentlich bei heißen Schmelzungen, die Manganlinien bei $\lambda\lambda$ 5433 und $\lambda\lambda$ 5395 zurückbleiben, ebenso die gelbe Natriumlinie und vermutlich die ganz in der Nähe befindliche Manganlinie; dann hat der Stahl eine Zusammensetzung von 0,05% Kohlenstoff. Es dürfte wohl kaum möglich sein, selbst durch anhaltendes Weiterblasen den Kohlenstoffgehalt weiter herabzusetzen; es erfolgt dann wohl eine ausgiebige Verbrennung des Eisens unter starker Rauchentwicklung. Eine größere Anzahl von Proben fertig geblasener Schmelzungen zeigte immer noch einen geringen Kohlenstoffgehalt von einigen Hundertstel Prozent.

Wenn das Blasen alsdann noch fortgesetzt wird, verschwindet auch die Natriumlinie, da keine reduzierenden Bestandteile mehr in der Flamme vorhanden sind. Diese geschilderten Spektralvorgänge gelten genau für die bodenblasende Birne von großem Fassungsvermögen, wie auch für die Kleinbirnen.

¹⁾ Zerzog, Der Kleinbessemerbetrieb mit besonderer Berücksichtigung des metallurgischen Prozesses. Die Gießerei 1918, 77.

Anwendung der Spektroskopie bei anderen hüttenmännischen Schmelzvorgängen.

Die Anwendung des Windfrischverfahrens hat sich nicht auf das Eisen beschränkt, sondern man kann nach neueren Ergebnissen auch hochkohlenstoffhaltige Eisenlegierungen mit hohem Metallgehalt an Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram usw. in der Birne entkohlen, wengleich dies auch wegen des hohen Schmelzpunktes dieser Legierungen eine sehr schwierige Aufgabe ist. Die spektroskopische Beobachtung wird wertvolle Anzeichen für die Führung des Prozesses abgeben. Eine der wichtigsten und dankbarsten Anwendungen, die jedoch noch dringend der wissenschaftlichen Aufklärung bedarf, ist das Verblasen von Kupferstein im Konverter auf Rohkupfer. Die Kupferkonverter blasen einige Stunden und die Vorgänge in der Flamme sind sehr empfindlich und können nur von sehr erfahrenen Leuten beurteilt werden. Es ist hier ein dankbares Anwendungsgebiet für das Spektroskop geboten, wenn die daran beteiligten Spektren einmal gründlich festgelegt sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Verblasen von Nickelstein auf Nickelerzen. Hier dürfte das Spektroskop einen wichtigen Fingerzeig für die Überwachung des Betriebes geben. Es ist dies vor Jahren gelegentlich von Doeltz versucht worden. Zum Verblasen von Messingabfällen auf Kupfer und Wiedergewinnung des Zinks als Zinkoxyd hat man die Birne zur Anwendung gebracht und kann spektroskopisch, wie dies gelegentliche Beobachtungen des Verfassers dieses Berichtes ergeben haben, den Zeitpunkt feststellen, wo kein Zinkdampf mehr aus der Birne entweicht. Eine genauere Untersuchung dieses Vorganges ist jedoch sehr wünschenswert.

Auswahl von Spektroskopen, die für die Beobachtung von hüttenmännischen Prozessen geeignet sind.

Ein Taschenspektroskop wird häufig gute Dienste leisten, ist aber meistens wegen der geringsten Ausdehnung des Spektrums unzureichend. Hier sollte ein größeres Geradsichtspektroskop benutzt werden oder noch besser ein Gitterspektroskop. Auf Veranlassung des Verfassers wird zur Zeit ein geeignetes Instrument für dergleichen Zweck von der Firma Zeiß, Jena, entworfen, von dem zu hoffen ist, daß es allen praktischen Bedürfnissen genügt.

Für viele Zwecke wird besonders durch seine Lichtstärke für den vorliegenden Zweck das von Lehmann angegebene Fernspektroskop geeignet sein, das von der Firma Zeiß, Jena, ausgeführt wird.

Mineralanalyse.

Zur Kennzeichnung der Bestandteile von Mineralien ist die Spektralanalyse, besonders die Lichtbogenanalyse, aber auch die Funkenanalyse ganz besonders geeignet. Schon Bunsen hatte von der Untersuchung von Mineralien mittels des elektrischen Funkens weitgehenden Gebrauch

gemacht. Der elektrische Funke ist jedoch trotz der vorzüglichen Untersuchung von Bunsen und A. de Gramont nicht so sehr geeignet, wie der elektrische Lichtbogen, zumal da die verschiedenen Entladungsbedingungen im elektrischen Funken auch verschiedene Spektralerscheinungen ergeben. Man wird daher nicht annähernd so leicht konstante Spektralphotographien erhalten. Will man sich des elektrischen Funkens bedienen, so wird man sich zweckmäßigerweise nur nach de Gramont (l. c.) sowie den Verhältnissen der Wellenlängentabellen von Exner und Haschek und Eder und Valenta richten, um ein möglichst gutes Anschlußmaterial zu haben. Die Mineraluntersuchung durch spektralanalytische Methoden gewinnt vor allen Dingen für seltenere Substanzen eine große Bedeutung, da es möglich ist, mit $\frac{1}{10}$ g und oft auch weniger eine vollständig qualitative Untersuchung eines Erzes oder Minerals zur Durchführung zu bringen. Besondere Bedeutung gewinnt die Methode bei Mineralien und Erzen wie Zinnstein, Columbit, Tantalit, Molybdenit, Uranpfecherzen, die gesamten Mineralien der seltenen Erden (Orthite, Gadolinite, Monacitsande), aber auch Zinkerzen, Kupfererzen, Bleierzen u. dgl., da der spektralanalytische Befund eine außerordentlich schnelle Feststellung gestattet und der elektrische Lichtbogen mit Leichtigkeit auch solche Substanzen aufschließt, bei denen das Auflösen mit chemischen Hilfsmitteln große Schwierigkeiten bereitet.

Als Beispiel sei die spektralanalytische Untersuchung eines Berylls mittels der Lichtbogenanalyse angeführt¹⁾.

Literatur zur Mineralanalyse.

- v. Kobell, Spektroskopische Untersuchung der lithionhaltigen Mineralien. Sitzungsber. Bay. Akad. 1871, 73.
- de Gramont, Compt. rend. 118, 591, 746; 1894; 120, 778; 1895; 121, 121; 1895; 126, 1513; 1898; Bull. soc. franç. de Minéral 1898; Bull. soc. chim. de Paris (3) 19, 54, 548, 742; 1898; vor allem aber Analyse spectrale directe des minéraux. 1895 bei Baudry et Co., S. 207. 8^o.
- Hartley and Ramage, Brit. Ass. 1897, 610; Journ. Iron and Steel Inst. 1897, II; Trans. chem. soc. 71, 547; 1897; Proc. Roy. Soc. Dublin (2) 8, 703; 1898; Trans. Chem. Soc. 79, 61; 1901; Proc. Roy. Soc. 68, 97; 1901; Trans. Chem. Soc. 71, 533; 1897.
- Indium 1863. Reich und Richter, Freiburger Zinkblenden.
- Hoppe - Seyler, Indium im Wolfram von Zinnwald.
- Tanner, Indium in einer Mischung von Zinkspat und Kieselzinkerz. H. W. Vogel. S. 223.
- Spektralanalyse von Orangit, Wasit, Exesanit. Bunsen, Pogg. Ann. 155, 375.
- Einige praktische Übungsbeispiele nach Bunsen. Cerit von der Bastnägonle-Gaelolinit von Ytterby. H. W. Vogel. S. 221—222.
- Zyanitmethode von Hartley, Gebläseflamme.
- Liebisch, Über den Schichtenbau und die elektrischen Eigenschaften von Zinnerzen. Ber. 44, 414; 1911.
- Browning and Uhler, Americ. Journ. Soc. 41, 351; 1916. A gallium-indium alloy.
- Perevia - Farjaz, Compt. rend. 164, N. 2 v. 8. Jan. 1917.
- Brun, Arch. soc. phys. et nat. (4) 43, 487; 1917.
- Eugene Cornec, Compt. rend. 158, 513; 1919; s. Chem. News 118, 251; 1919.
- Crookes, Proc. Roy. Soc. London. A. 95, 438; 1901; Phys. Ber. 1, 437; 1920.

¹⁾ Siehe L. C. Glaser, Beiträge zur Kenntnis des Spektrums des Berylliums. 1916. Verlag F. C. Glaser.

Untersuchungen photographischer Platten

(s. a. Bd. IV, Abschnitt „Photographische Papiere und Platten“).

Neben den bisher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden photographischer Platten sollten zur letzten und scharfen Prüfung stets die spektrographischen Prüfungen treten.

Die spektrographische Prüfung von photographischen Platten gestattet

1. unter Anwendung spektrographischer Methoden eine sehr genaue Bestimmung der Plattenempfindlichkeit,

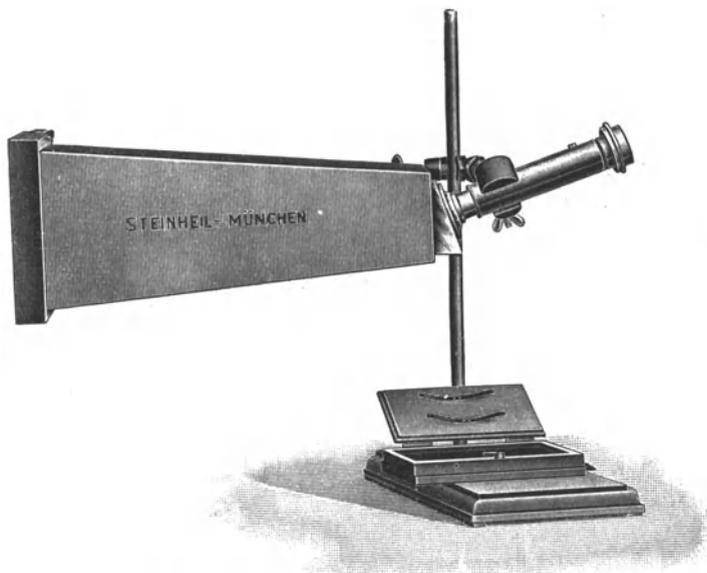


Fig. 31. Plattenprüfer. Bauart C. A. Steinheil Söhne, München.

2. die Farbenempfindlichkeit für verschiedene Spektralfarben zu prüfen,

3. das Auflösungsvermögen der photographischen Platte festzustellen.

Zur Untersuchung der photographischen Platte dienen zweckmäßigerweise die oben erwähnten Gitterspektrographen, die im Gegensatz zu den Prismenspektrographen den Vorzug haben, das Spektrum in den einzelnen Spektralfarben in gleicher Länge bei einer kontinuierlichen Lichtquelle, also mit gleicher Dichtigkeit der Schwärzung wiederzugeben.

Der in Fig. 31 wiedergegebene, von C. A. Steinheil Söhne, München, hergestellte Plattenprüfer besteht aus einer einfachen photographischen Camera mit Mattscheibe und Kassette 5×9 cm¹⁾. Das

¹⁾ Siehe Jahrbuch der Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie. München 1907/08.

Spektrum wird durch die Kopie eines Rowlandschen Gitters in ca. 40 mm Höhe entworfen. In der Kassette lassen sich 2 verschiedene Plattenstreifen $2,5 \times 9$ cm durch einen Metallstab getrennt, unterbringen, so daß das ganze Spektrum beide Plattenstreifen überlagert. Beide Plattensorten werden unter völlig gleichen Umständen belichtet und weisen das gleiche Spektrum in je ca. 18 mm Höhe auf, sie können deshalb auf bequeme Weise miteinander verglichen werden.

Für eine besonders einfache Anordnung zum Vergleich zweier Plattensorten mittels des gleichen Apparates dient der von der Firma Schmidt und Haensch, Berlin, hergestellte Doppelgitterspektrograph (Fig. 32).

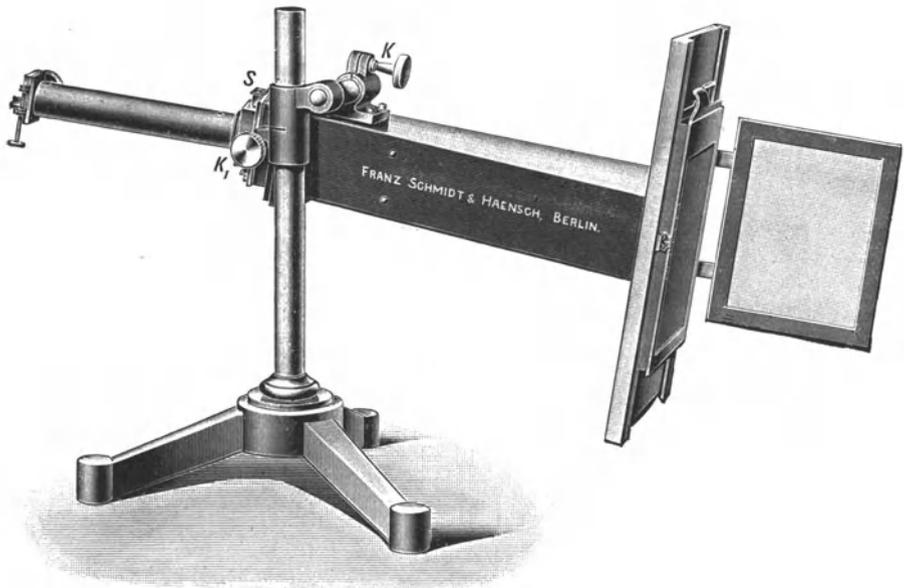


Fig. 32. Plattenprüfer mit Zwillingssprisma. Bauart Schmidt & Haensch, Berlin.

Als Lichtquelle für die beiden zu erzeugenden Spektren dient eine am vorderen Ende des Tubus befindliche kreisförmige, kleine Metallglasscheibe. Durch Anwendung eines Zwillingssprismas wird die Lichtquelle in zwei gleich helle „Lichtscheiben“ zerlegt, und die von diesen kommenden Lichtstrahlen geben nun nach dem Durchgange durch einen Spektralgitterabzug zwei parallel nebeneinander verlaufende, völlig identische Spektren. Die Kassette hat das Format 6×9 cm, so daß man für die Untersuchung von 9×12 -cm-Platten je einen $2\frac{1}{2}$ cm breiten Streifen schneidet und die beiden zu vergleichenden Streifen nebeneinander in die Kassette bringt. Die Platten werden gemeinsam gleich lange entwickelt und auch gemeinsam gleich lange fixiert. Die Vorteile des Instrumentes liegen auf der Hand: Es schaltet vor allem

viele Fehler des Arbeiters aus. Unter- und Überbelichtungen treffen stets beide Platten zugleich, so daß in jedem Falle aus einer Doppelaufnahme Schlüsse gezogen werden können.

Eine sehr einfache Arbeitsweise, um verschiedene Belichtungszeiten zu erhalten, besteht darin, daß man einen Nernstfaden auf den Spalt des Spektrographen abbildet und diesen verschieden lange belichtet. Die Platten werden zweckmäßigerweise entweder mit dem einfachen und handlichen Instrument von Martens¹⁾ oder mit dem wesentlich genaueren Mikrophotometer von Hartmann²⁾ ausphotometriert. Für ganz genaue Bestimmungen dient das Kochsche Mikrophotometer, das durch verschiedene von Goos und Koch daran angebrachte Verbesserungen zu einem Präzisionsapparat von ganz hervorragender Beschaffenheit umgestaltet worden ist.

Ein roheres Verfahren zum Feststellen der Sensibilisierungseigenschaften einer photographischen Platte ist durch die Anwendung eines Rauchglaskeiles, einer photographischen Kopie eines solchen, oder eines im Scheinerschen Sensitometer hergestellten photographischen Keiles gegeben.

Das Auflösungsvermögen einer photographischen Platte kann auf besonders einfachem Wege mit Hilfe von Spektralphotographien festgestellt werden. Man wird zu diesem Zweck das Eisenbogenspektrum nehmen oder ein engdoppelliniengebendes Spektrum z. B. das des Natriums oder für feinere Zwecke Bandenspektren der Kohle und des Bors, des Stickstoffes, des Berylliums usf. Diese werden vor allen Dingen gute Dienste leisten, wenn man sich eines Konkavgitters oder eines Quarzspektrographen bedient. Man wird dann feststellen können, daß selbst das optische Auflösungsvermögen von gewissen Instrumenten nicht ganz erreicht wird, da das photographische Auflösungsvermögen der Platte weiter hinter den optischen Auflösungsvermögen zurückbleibt. Mit dieser Prüfung, verbunden mit einer Untersuchung der trockenen Platte mittels auffallenden Lichtes und Bestimmung der Korngröße des ausgeschiedenen Silbers wird man sich ein sehr scharfes Urteil über die Beschaffenheit der zur Prüfung vorliegenden Platte verschaffen können. So ist das spektrographische Prüfungsverfahren, das durch die steigende Anwendung farbenempfindlicher Platten besondere Bedeutung gewonnen hat, ein besonders geeignetes Hilfsmittel für die Überwachung der Herstellung photographischer Platten und sollte im steigenden Maße Anwendung in der Plattenfabrikation

¹⁾ J. M. Eder, Jahrb. f. Phot. u. Reproduktionsverfahren 1902, 500; Phot. Korrespondenz 1901, 91, 295; siehe Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse 139; Archiv f. wiss. Phot. II, 184; verbesserte Form unter Anwendung der Ulbrichtschen Photometerkugel, siehe Fig. 3 auf S. 5 der Deutschen Mech.-Ztg. Jahrg. 1919. Haensch, Die Kugelbeleuchtungsapparate und ihre vielseitige Verwendung.

²⁾ Hartmanns Mikrophotometer. — Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, 55. — Eders Jahrb. für Phot. u. Reproduktionstechnik 1899, 106. — Koch, Ann. d. Phys. 39, 705; 1913; siehe auch Zeitschr. f. Instrumentenk. 34, 202; 1914.

finden, da nur auf diesem Wege hochwertige Ergebnisse erzielt und beurteilt werden können¹⁾.

Spektralanalytische Untersuchung von Metallen und chemischen Präparaten.

Die spektralanalytische Prüfung von Metallen und chemischen Präparaten mittels des elektrischen Lichtbogens gestattet eine schnelle Prüfung insonderheit bei solchen Stoffen, die der chemischen Analyse wegen schwieriger Vorbereitung zur Analyse Schwierigkeiten bereiten. Der elektrische Lichtbogen ist ein ideales Aufschlußmittel. Die spektralanalytische Überprüfung gestattet ferner auch einen schnellen Überblick über die Brauchbarkeit eines bestimmten Abscheidungsverfahrens. Der Verfasser dieses Beitrages sieht die größte Bedeutung der Lichtbogenspektralanalyse in der Untersuchung hüttenmännischer Erzeugnisse und der Reinheitsstufen von Metallen. Roberts - Austen und Parry und Tucker, sowie Lockyer haben sich in dieser Richtung bemüht. Die äußerst eleganten spektralanalytischen Arbeitsverfahren blieben bis auf einzelne Spezialforscher den meisten technischen Chemikern unbekannt. Ein großes Gebiet, das noch der Bearbeitung harret und das schon wertvolle Ergebnisse gezeitigt hat, ist die Untersuchung des Eisens und seiner Legierungen, vornehmlich der hochlegierten Stähle²⁾. Der zur Bleistiftherstellung dienende Graphit ist gelegentlich untersucht worden³⁾. Für physiologische, medizinische und gerichtsärztliche Untersuchung ist die spektroskopische Feststellung von Zink und Kupfer im menschlichen Körper und die Überwachung der Aufnahme derselben von Bedeutung.

Auf spektroskopischem Wege gelingt die Feststellung eines Calcium-Metallgehaltes im Ferrosilicium⁴⁾. Sehr leicht gelingt die Untersuchung von Aluminium und dessen Legierungen. So läßt sich Duraluminium sehr leicht auf seine Zusammensetzung prüfen. Die Untersuchung von Feuerwerkssätzen wird kaum der spektroskopischen Prüfung entbehren können⁵⁾. Selbst Stoffe mit einem negativen Temperaturkoeffizienten

¹⁾ Siehe auch Hitchins, Journ. Franklin Inst. 184, 179; 1917, sowie die im Journ. Franklin Inst. abgedruckten Briefe aus dem Research Laboratory Eastman Kodak Co. (l. c. Kenneeth Claas); siehe ferner Guido Daur, Farbstoffgemische bei der Sensibilisierung von Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten. Diss. Münster 1908; Jones und Daisch, Journ. Franklin Inst. 190, 657; 1920; Jones and Wisley, ebenda 185, 231; 1918; Burka, ebenda 189, 25; 1920; Untersuchung mit Konkavgitter von 50 cm Krümmungsradius; siehe auch die Festschrift zum 25jähr. Geschäftsjubiläum der Trockenplattenfabrik Berolina, Gebhardt, Berlin-Niederschönhausen, 1914; siehe ferner Eders ausführliches Handbuch der Photographie. Knapp, Halle und Eder und Valentas Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904.

²⁾ A. de Gramont, Compt. rend. 122, 1534; 1896; La Nature 1919; The Technical Review 5, 18; 1919.

³⁾ Lead Pencil Comparison Spectrum J. Lunt. Cape of Good Hope. Obs. — Ann. 10. — Journ. Franklin Inst. 179, 100; 1915.

⁴⁾ Nach Versuchen von L. C. Glaser.

⁵⁾ Siehe die Angaben von Eder und Valenta in ihrem Atlas typischer Spektren.

des elektrischen Leitvermögens wie Bor lassen sich untersuchen, indem man bei Kurzschluß die Borelektroden mit einer Gebläseflamme erwärmt¹⁾.

Aluminothermisch hergestellte Stoffe verraten sich bei der bogen-spektralanalytischen Prüfung durch ihren Gehalt an Aluminium, auch die Stoffe der Zündpillen lassen sich vielfach nachweisen. Besonders aber bei Edelmetallen und solchen Stoffen, von denen nur kleine Mengen zur Verfügung stehen oder die einen hohen Schmelzpunkt haben, lassen sich leicht die sonst schwierig feststellbaren Verunreinigungen angeben. (Untersuchung von Wolfram, Molybdän und Tantal bei der Glühlampenfabrikation²⁾).

Die Untersuchung des Reinheitsgrades chemischer Stoffe auf spektralanalytischem Wege gewinnt mehr und mehr an Verbreitung. Spektralanalytische Bestimmungen werden häufig, in den Fällen der seltenen Erden wohl immer, zur Prüfung der analytischen Verfahren benutzt und sollten immer weitere Verbreitung finden³⁾.

Eine sehr empfindliche Methode zur Feststellung geringer Spuren von Metallen ist die durch A. de Gramont⁴⁾ unter der Bezeichnung „Restlinien“ (Raies ultimes) ausgearbeitete Benutzung der „langen“ Linien von Lockyer, die von Hartley⁵⁾ und seinen Schülern weiter ausgebildet wurde.

Literatur zur spektralanalytischen Untersuchung von Metallen und chemischen Präparaten.

- de Gramont, Journ. chim. phys. **14**, 336; 1916.
 Eberhard, Ber. **39**, 384; 1906; Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 137; 1906; Astrophys. Journ. **24**, 309; 1906; Public. Astrophys. Obs. Potsdam **20**, 3; 1909.
 Meyer, Über das Scandium. Zeitschr. f. anorg. Chem.
 Schweig, Diss. Berlin **1917**, 43—47.
 Tesch, Über das Atomgewicht des Tellurs. **1914**, 38.
 Dudley and Jones, Journ. Franklin Inst. **175**, 384; 1913; J. Americ. Chem. Soc. **34**, 995.
 Tammann, Über die Spektren einiger Metallverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **92**, 76; 1915.
 Waldner, Untersuchung des Spektrums des Messings. Chem.-Ztg. **41**, 201; 1917.
 Eder, Wiener Ber. IIa. **126**, 1; 1917; ebenda **124**, 1; 1915.
 Urbain, Journ. de chim. phys. **4**, 31, 105, 232, 321; 1906; Compt. rend. **142**, 957; 1906.
 Dennis and Bridgman, Gallium S. 245—248; Chem. News **118**, 3084; 1919; Journ. Am. Chem. Soc. **40**, Nr. 10.
 Parsons, Chemistry of beryllium.
 Ulrich Müller, Diss. Berlin **1915**, 50—52.
 Anderson, Proc. Nat. Acad. **6**, 42; 1920; Phys. Ber. **1**, 923; 1920.

¹⁾ Nach Versuchen von L. C. Glaser.

²⁾ Nach Versuchen von L. C. Glaser.

³⁾ Siehe Literaturzusammenstellung.

⁴⁾ de Gramont, Compt. rend. **144**, 1101; 1907; **145**, 231; 1907; **146**, 1260; 1908; **150**, 37, 154; 1910; **151**, 308; 1910; Congress of Applied Chemistry London. 27. Mai—2. Juni 1909. Section I. Compt. rend. **155**, 276; 1912. Ann. chim. et phys. (8), **1909**. — Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Vieweg, Braunschweig **1913**, 279—280. — Stanley, Lines in the Arc Spectra of Elements. Ad. Hilger, London **1911**. — Addendum.

⁵⁾ Hartley and Moss, Proc. Roy. Soc. London. A. **87**, 38; 1912. — Pollock, Dublin Proc. (NS) **13**, 250; 1912. — Morrow, ebenda S. 269.

Eisen.

Von

Prof. Dr. P. Aulich,

Studienrat an der staatl. Maschinenbau- und Hütterschule in Duisburg

Wenn wir von dem rein mechanischen Teil, welcher sich nur mit der Umformung der durch die metallurgischen Verfahren dargestellten Eisenarten beschäftigt, absehen, so zerfällt der Eisenhüttenbetrieb in zwei Hauptzweige, in die Darstellung des Roheisens (Hochofenschmelzen) und in die Umwandlung desselben in schmiedbares Eisen (Frischverfahren).

Die Rohstoffe für das erste Verfahren sind Eisen- und Manganerze, Zuschläge und Brennstoffe, seine Erzeugnisse Roheisen, Schlacken und Gichtgase, nebensächlich auch Gichtstaub, Gichtschwämme, Sauen usw. Zu den Frischverfahren wird als Rohstoff fast ausschließlich Roheisen verwendet, dem in einzelnen Fällen noch Zuschläge hinzutreten. Die Erzeugnisse sind schmiedbares Eisen der mannigfaltigsten Art und Schlacken.

Zu den Erzen rechnen wir außer den in der Natur vorkommenden eisen- bzw. manganreichen Mineralien, den Eisensteinen und Manganerzen, auch mancherlei Erzeugnisse anderer Verfahren, als Frischschlacken, Walzsinter, Rückstände von der Schwefelsäuredarstellung, der Anilinfarben- und der Kupfergewinnung (Kiesabbrände, Auslaugungsrückstände). Die Zuschläge sind fast ausschließlich Carbonate der alkalischen Erden. An den Brennstoffen ist neben ihrer Wärmeleistung hauptsächlich die Zusammensetzung der Asche wichtig. Die Schlacken sind stets Silicate, zum Teil gemischt mit viel Phosphaten und Eisenoxyduloxyd.

Die Erze, Zuschläge, Brennstoffaschen und Schlacken haben hinsichtlich der analytischen Behandlung so viel Übereinstimmendes, daß wir sie gemeinschaftlich besprechen können. Da ferner auch in den Eisensorten überall dieselben Bestandteile auftreten (einzelne seltene ausgenommen) und zu bestimmen sind, so zerfällt unser Gegenstand naturgemäß in die zwei Abschnitte: Untersuchung der Erze und Untersuchung des Eisens.

A. Untersuchung der Erze (Zuschläge, Schlacken).

I. Qualitative Untersuchung.

Die in der Natur vorkommenden Eisenerze sind entweder Oxyd bzw. Oxyduloxyd (Roteisenstein, Magneteisenerz), Oxydhydrat (Brauneisenstein) oder Eisencarbonat (Spat- und Toneisenstein); seltener sind die natürlichen Silicate (Chamosit, Knebelit) und der Chromeisenstein. Die als Erze verwerteten Rückstände anderer Verfahren sind entweder Oxyd (Kiesabbrände) oder Silicate mit großen Mengen Oxyduloxyd (Frischschlacken) oder letzteres allein (Walzsinter, Hammerschlag).

In allen diesen Stoffen bildet das Eisen den Hauptbestandteil; nach ihm wird man also nicht suchen, sondern höchstens nach dem Vorhandensein der einen oder der anderen Oxydationsstufe. Da die natürlichen Erze überdies nie vollkommen rein sind, sondern immer fremde Stoffe enthalten oder auch mit anderen Mineralien durchsetzt sind, so finden wir in ihnen fast jederzeit Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Baryt, Magnesia, selten Alkalien, deren Nachweis hier übergangen werden kann. Ebenso verhält es sich mit Wasser und organischen Stoffen, welch letztere in Rasenerzen und Kohleneisensteinen stets enthalten sind.

Der Wert der Eisenerze hängt außer von ihrem Eisengehalt wesentlich auch von der An- und Abwesenheit gewisser Stoffe ab. Während Mangan und Phosphorsäure einerseits den Wert des Erzes häufig erhöhen, drücken die Verunreinigungen, bestehend in Sulfaten, Sulfiden, Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Arsen und Titan, ihn oft sehr bedeutend herab. Diese Stoffe sind es deshalb gewöhnlich in erster Linie, auf welche eine qualitative Prüfung notwendig wird. Zuweilen hat man Veranlassung, auch nach den mehr gleichgültigen oder seltener auftretenden Stoffen Kobalt, Nickel und Chrom zu suchen.

Der Gang der quantitativen Untersuchung wird durch das Vorhandensein oder Fehlen der genannten Stoffe vielfach erheblich beeinflußt. Es ist daher, namentlich bei unbekanntem Erzen, unerläßlich, sich durch eine möglichst vollständige Voruntersuchung hierüber zu vergewissern; letztere erfolgt sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege.

Der Nachweis von Wasser, welches nicht nur als Feuchtigkeit, sondern oft als Bestandteil der Mineralverbindung vorhanden ist, kann ebenso wie der von organischen Stoffen und Kohlensäure zuweilen zur Kennzeichnung des Erzes dienen.

Mangan. Durch Schmelzen einer geringen Menge Erzpulver mit der sechsfachen Menge Soda und einer geringen Menge Salpeter auf dem Platinblech erhält man bei Gegenwart von Mangan eine mehr oder weniger stark grün gefärbte Schmelze. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich.

Phosphorsäure. Man stellt eine salpetersaure oder eine von überschüssiger Säure freie und mit Ammonnitrat versetzte salzsaure Lösung des Erzes her, erwärmt diese und ein gleiches Volumen Molyb-

dämlösung¹⁾ auf 40—50°, tropft erstere allmählich in die letztere ein und schüttelt dann 5—10 Minuten tüchtig durcheinander, wodurch sich der bekannte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsäurem Ammon ausscheidet; ist der Gehalt an Phosphorsäure sehr gering, so erfolgt seine Ausscheidung oft erst nach stundenlangem Stehen bei 40—50° (aber nicht darüber, weil man sonst durch niederfallende Molybdänsäure getäuscht werden kann). Falls zu vermuten ist, daß das zu untersuchende Erz sehr wenig Phosphorsäure enthält, wie z. B. die zur Bessemer-eisenerzeugung geeigneten Roteisensteine, die Eisenspate, viele Magnet-eisenerze, so ist es ratsam, mehrere Gramm zu verwenden und die Lösung möglichst einzuengen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Titansäure bildet sich ein weißer Niederschlag, der zu Täuschungen Veranlassung geben kann. In diesem Falle glüht man die Probe mit Natriumcarbonat im Platintiegel und laugt den Tiegelinhalt mit heißem Wasser aus; die Titansäure bleibt als unlösliches Natriumtitanat auf dem Filter, während die Phosphorsäure in der vorstehenden Weise nachgewiesen werden kann.

Schwefel. Gleichgültig, ob Sulfate oder Sulfide vorliegen, mengt man die Erzprobe mit schwefelfreier Soda und etwas Borax und schmilzt sie auf Holzkohle mit dem Lötrohre in der Reduktionsflamme einer Rüb-öllampe bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die auf einer blanken Silbermünze ausgebreitete, mit Wasser befeuchtete Schmelze erzeugt bei Gegenwart von Schwefel einen braunen Fleck von Schwefelsilber.

Kupfer. Die Probe wird mit so viel Salzsäure versetzt und schwach erwärmt, daß schließlich ein dicker Brei entsteht. Alsdann entnimmt man mittels eines ausgeglühten Platindrahtes ein wenig von dem Brei und bringt ihn in den Saum einer Bunsenflamme. Eine Blaufärbung zeigt Kupfer an. Sind nur Spuren davon vorhanden, so zeigt sich nur ein kurzes Aufleuchten der blauen Färbung.

Blei. Die salzsaure Lösung des Erzes wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Porzellanschale bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Zu dem noch schwefelsäurehaltigen Rückstand fügt man eine genügende Menge Wasser, erwärmt bis die löslichen Sulfate in Lösung gegangen sind, filtriert ab, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser und löst den verbliebenen Rückstand in der Wärme mit ammoniakalischem Ammonacetat und fügt zur Lösung, welche mit Essigsäure angesäuert wird, einige Tropfen Kaliumchromatlösung; nach längerem Stehen in der Kälte zeigt sich ein Niederschlag von Bleichromat.

Zink. Selten enthalten Eisenerze so viel Zink, daß eine Probe vor dem Lötrohre mit Soda reduzierend behandelt, einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weißen Beschlag gibt, der mit Kobaltlösung eine schöne gelblichgrüne, nach völligem Erkalten am deutlichsten auftretende Farbe annimmt. In den meisten Fällen muß eine Abscheidung als

¹⁾ 50 g Ammonmolybdat werden in 200 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.96) gelöst, die klare Lösung in dünnem Strahle unter Umschwenken in 750 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) eingetragen, 24 Stunden bei 35° belassen und filtriert.

Schwefelzink erfolgen. Zu diesem Zwecke löst man die Probe (etwa 2 g) in konzentrierter Salzsäure, oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure, fällt Eisen und Tonerde durch Ammoniak und filtriert. In dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrat wird zunächst etwa vorhandenes Kupfer gefällt, das Filtrat gekocht, mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure versetzt, um Mangan in Lösung zu halten; hierauf leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff ein. Alles Zink, sowie Nickel und Kobalt fallen aus. Man filtriert und schmilzt den eingäscherten Rückstand mit Soda und Borax auf Holzkohle in der reduzierenden Flamme, worauf bei Anwesenheit von Zink der oben erwähnte Beschlag entsteht.

Antimon. Man löst eine Probe des feingepulverten Erzes in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, löst den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und bringt die aus einigen Tropfen bestehende Lösung mit einem Stückchen Zink auf den Deckel eines Platintiegels. Selbst die geringsten Spuren Antimon ergeben einen braunen Fleck, nur ist zu beachten, daß das Zink nicht von den Gasblasen in der Schwebelösung gehalten wird.

Arsen. Bei nicht zu geringem Arsengehalt (Anwesenheit von Arsenikies) tritt bei der Behandlung der Erzprobe vor dem Lötrohr auf Holzkohle in der Reduktionsflamme alsbald ein knoblauchartiger Geruch auf. Dieses Verfahren versagt jedoch, wenn nur sehr geringe Mengen Arsen vorliegen, oder wenn es sich, wie es bei gerösteten Erzen der Fall ist, um Arseniate handelt; man verfährt dann besser nach dem für die quantitative Bestimmung des Arsens angegebenen Verfahren (S. 154).

Kobalt und Nickel. Man fällt die salzsaure Lösung des Erzes mit Ammoniak und Schwefelammonium, zieht den erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure aus und prüft den etwa verbleibenden schwarzen Rückstand in der Oxydationsflamme mit Borax (blaue Perle mit Kobalt, hyazinthfarbige, in der Kälte blaßgelbe Perle mit Nickel).

Sehr scharf läßt sich Nickel nachweisen, wenn die schwach ammoniakalische Erzlösung bei Gegenwart überschüssiger Weinsäure mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim versetzt wird. Es entsteht sofort ein hochroter krystallinischer Niederschlag. Kobalt wird von dem Reagens nicht angezeigt.

Chrom. Größere Mengen (mehr als 1%) werden verhältnismäßig leicht in der Phosphorsalzperle nachgewiesen. Man erhält sowohl in der Oxydations- wie Reduktionsflamme eine in der Hitze gelbgrüne, in der Kälte smaragdgrün gefärbte Perle. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Chrom schmilzt man die Probe mit der fünffachen Menge Kaliumnatriumcarbonat und einem Teil Kalisalpeter im Platintiegel bis zum ruhigen Fluß, laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus, filtriert und setzt zu dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat einige Tropfen Bleiacetat. Die Anwesenheit von Chrom zeigt sich durch einen gelben Niederschlag von Bleichromat an, das jedoch von gleichzeitig mitfallendem Bleiphosphat, Bleisulfat und Bleiarseniat verdeckt werden kann. In diesem Falle gibt die Behandlung des Nieder-

schlages in der Phosphorsalzperle Aufschluß, ob Chrom vorhanden ist oder nicht.

Titansäure. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Titan schmilzt man eine nicht zu kleine Probe des Erzes mit der 15 fachen Menge Kaliumbisulfat, löst die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser, filtriert von der Kieselsäure ab, reduziert das Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und kocht die Lösung andauernd im Kohlendioxidstrom. Der etwaige gefällte Niederschlag wird filtriert und mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme vor dem Lötrohr geprüft. Die Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titansäure heiß gelb, kalt violett. Die Färbung verschwindet in der Oxydationsflamme. Da eisenhaltige Titansäure in der Reduktionsflamme eine braunrote Perle gibt, so prüft man auf dieses kennzeichnende Verhalten durch Zusatz von Eisenvitriol. Bei Gehalten von über $\frac{1}{2}\%$ liefert die Phosphorsalzperle ohne weiteres die braunrote Färbung.

Vanadium. Die in Eisenerzen auftretenden Mengen sind so gering, daß eine Prüfung mit dem Lötrohr ergebnislos ist. Man schließt deshalb 1–2 g Erz durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat und Salpeter auf, zieht die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ziemlich stark an und versetzt es mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Je nach der Menge des Vanadiums erhält man eine gelbrote, bei größeren Mengen eine tiefrote Färbung.

II. Quantitative Untersuchung.

Vollständige, auf alle Bestandteile sich erstreckende quantitative Untersuchungen der Eisensteine, Zuschläge und Schlacken gehören nicht zu den am häufigsten vorkommenden Arbeiten des Eisenhüttenchemikers. Sie werden in der Regel nur in größeren Zeitabständen von Durchschnittsproben der einzelnen Erzsorten ausgeführt als Grundlage für die Möllerberechnung, ferner wenn aus der Zusammensetzung der Schlacke die Richtigkeit jener geprüft werden soll oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. In den weitaus meisten Fällen, z. B. behufs laufender Prüfung des Wertes angelieferter Erze, begnügt man sich mit der Feststellung des Gehaltes an wertvollen oder schädlichen Bestandteilen, wie Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Arsen, Zink, Kieselsäure; neben der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes genügt sehr häufig schon diejenige der ersten beiden Metalle, die man dann möglichst auf maßanalytischem Wege ausführt.

Probenahme (vgl. Bd. I, S. 8).

Zweck und Ziel einer jeden Probenahme soll sein, ein Muster für die Gehaltsbestimmung zu erhalten, das dem Durchschnitte der angelieferten Rohstoffmengen (Erze, Schlacken u. a.) entspricht. — Die zweckdienliche Durchführung dieser Aufgabe läßt sich nun keineswegs in einer sich stets gleichbleibenden Form verwirklichen, wenn man in Betracht zieht, daß Erze in Schiffen und Eisenbahnwagen eintreffen, oder daß

die Probe größeren Lagerbeständen zu entnehmen ist. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der oft gänzlich verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen Erzstücke. Je feinkörniger, mulmiger ein Erz ist, um so leichter gestaltet sich die Probenahme; besteht ein Erz aus groben Stücken neben feinem Schlich, so ist die Aufgabe schwieriger, da die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung dieser Anteile oft recht bedeutende sind. So muß verlangt werden, daß die Probenahme nur von solchen Personen ausgeübt wird, die sich eine gewisse Erfahrung in der Beurteilung der Natur der Erze, Schlacken u. a. angeeignet haben, damit sie in unbefangener Weise diese in wirtschaftlicher Beziehung wichtige Arbeit zu leisten vermögen.

Der Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 29, 850; 1909; 32, 53, 1408; 1912) hat sich mit der Aufstellung von Richtlinien für die Probenahme von Erzen und Hüttenerzeugnissen beschäftigt, und es soll im folgenden darauf Bezug genommen werden.

Bei Schiffsladungen, z. B. von schwedischem Magneteisenerz, wird man aus jedem angebrochenen Schiffsraume so viel Erz im Verhältnisse seines Stück- und Feingehaltes entnehmen, daß am Schlusse mindestens 2 vom Tausend der Ladung als Probegut vorliegt; unter dieses Maß sollte nicht heruntergegangen werden, selbst wenn das Erz auch noch so gleichmäßig ist. Bei ungleichmäßigen Erzen oder bei Manganerzen, deren Wert erheblich höher ist als der der Eisenerze, muß die Menge der Probe wesentlich erhöht werden. Hat man Haufwerke zu bemustern, so entnimmt man in Abständen von 2 zu 2 m der Haufenhöhe eine Schaufelprobe, die das Verhältnis von groben und feinen Stücken möglichst innehält; immerhin ist dies wohl die schwierigste Art der Probenahme. Bei Eisenbahnsendungen wird man an verschiedenen Stellen von der Oberfläche der Ladung aus Löcher bis auf den Boden des Wagens graben und das dabei entnommene Erz, unter Beiseitelassung des an der Oberfläche lagernden, als Probe verwenden. Soll die Probe nur von einem Einzelwagen genommen werden, so kann z. B. das ganze zwischen den beiden Türen liegende Erz hierfür gelten.

Die auf die eine oder andere Weise entnommene Probe muß auf eine geringe Menge — das Analysenmuster — herabgemindert werden. Die Zerkleinerung und Teilung kann entweder von Hand geschehen mit Hilfe von Zerkleinerungswerkzeugen oder mittels Maschinen, wie Steinbrechern, Walzwerken, Kugelmühlen, Siebvorrichtungen u. a.

Die Zerkleinerung von Hand erfolgt mittels Stampfers auf einer eingelassenen Eisenplatte und erstreckt sich zunächst auf die größeren Stücke, die auf Walnußgröße zerschlagen werden. Alsdann mischt man das Ganze durch öfteres Umschaufeln, wirft zu einem kegelförmigen Haufen auf, in der Weise, daß das Gut stets über der Spitze des Kegels entleert wird und wiederholt das Aufsetzen noch ein- bis zweimal; darauf plattet man den Kegel mit der Schaufel gleichmäßig ab, teilt den Kegelstumpf in vier Quadranten, behält zwei sich gegenüberliegende Teile, während der Rest beiseite gebracht wird.

Hat man von dem zu bemusternden Erz den Feuchtigkeitsgehalt festzustellen, so wählt man hierzu die beim Zerkleinern der Probe zuerst verworfenen Anteile. Wird die Probe erst bei weiter fortgeschrittener Zerkleinerung entnommen, so besteht die Gefahr, daß schon merkliche Mengen Feuchtigkeit verdunstet sind.

Durch weitere Zerkleinerung und Behandlung in gleicher Weise wird die Probe immer mehr verjüngt, bis nur noch einige Kilogramm zurückbleiben. Diese werden zunächst durch ein grobes Sieb getrieben; das auf dem Siebe Zurückbleibende muß zerrieben werden, bis alles durch das Sieb gegangen ist. Auf keinen Fall darf etwas von dem auf dem Siebe Zurückbleibenden fortgeworfen werden. Nach guter Durchmischung der soweit gediehenen Probe kann noch eine weitere Teilung in genau derselben Weise wie oben erfolgen. Ist die Probe noch etwas feucht, so daß das Absieben Schwierigkeiten verursacht, so trocknet man etwas und zerkleinert weiter im Stahlmörser oder auf einer Reibeplatte mit flachem Stampfer, siebt das Mehlfeine ab und zerreibt den Rest, bis alles durch ein Sieb mit ~ 500 Maschen auf den Quadratcentimeter durchgegangen ist.

Die auf diese Weise erhaltene Probe ist ohne weiteres für die chemische Untersuchung verwendbar.

Von mechanischen Hilfsmitteln sind zahlreiche Vorschläge u. a. neuerdings von Palén (St. u. E. 38, 25; 1918) gemacht worden. Für den Laboratoriumsgebrauch hat Mc Kenna (Eng. and Mining Journ. 70, 462; 1900) eine mechanische Zerkleinerungsvorrichtung geschaffen, mittels deren eine weitgehende Zerkleinerung des Probegutes zu erreichen ist. Ein Achatmörser ist auf einer drehbaren Scheibe befestigt, das ebenfalls drehbare schrägstehende Pistill kann durch eine Druckfeder mehr oder weniger angespannt werden. Schale und Pistill werden in derselben Richtung gedreht, nur wird das Pistill erheblich schneller in Umlauf gesetzt. Die Drehung erfolgt durch eine Wasserturbine oder durch elektrischen Antrieb.

Einwägen.

Vielfach gelangen die Erzproben nur ungenügend zerkleinert zur Untersuchung; es ist dies häufig der Grund für Unstimmigkeiten im Untersuchungsergebnis, und zwar ist die Ursache darin zu suchen, daß die Zusammensetzung der gröberen Teile erheblich von der des Feinmehles abweicht. Ein gut durchmischter Anteil der Probe ist zuvor im Achatmörser mehlfein zu reiben und gänzlich durch ein Sieb mit 500 Maschen auf den Quadratcentimeter zu treiben.

Man hüte sich bei der Einwage mit dem Finger an den Einwiegeöffel zu klopfen, da sich leicht eine Art Aufbereitung infolge Trennung der spezifisch schwereren von den leichteren Erzteilchen vollzieht.

Bestimmung des Wassers bzw. Glühverlustes.

In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst großen, ganz frischen Proben in einem

Trockenschrank für Roteisenstein bei 110⁰, für manganreiche Brauneisensteine bei 100⁰ und für torfhaltige mulmige Rasenerze bei 90⁰ bis zur Gewichtskonstanz vornimmt. Sie schließt sich am geeignetsten unmittelbar der Probenahme an, damit nicht Verluste durch Verdunsten des Wassers entstehen. Soll ausnahmsweise der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt diese, falls die Erze frei sind von Carbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch infolge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlendioxyd oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlorcalciumrohr oder in einer ähnlichen Vorrichtung bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Schiffchen, schiebt es in ein Stück Verbrennungsrohr (hierbei ist darauf zu achten, daß die Luft mit demselben Mittel getrocknet ist, mit dem man das Wasser absorbiert, daß also vorn und hinten das Trocknen mit Chlorcalcium, mit Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid erfolgt), erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft über das Erz.

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets finden, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener organischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandteile des Erzes schließen kann. Man führt sie in einem Porzellantiegel aus, indem man etwa 2 g des Erzes in der Muffel vorsichtig glüht, bis das Gewicht bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen das gleiche ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Eisencarbonat Kohlendioxyd verliert und Sauerstoff aufnimmt, während mangan-superoxydhaltige Erze Sauerstoff abgeben unter Bildung von Manganoxyoxydul.

Lösen der Erze.

Die Anwesenheit organischer Stoffe (Rasenerze, Kohleneisensteine) macht ein vorangehendes Glühen der Erzprobe erforderlich, ehe man zur Auflösung schreitet; die bereits gewogene Erzmenge wird in einem offenen Porzellantiegel bei nicht zu hoher Temperatur so lange erhitzt, bis dieselben zerstört sind. Nicht angängig ist das Glühen, wenn in der Probe leicht flüchtige Körper wie Arsen, Schwefel, Kohlensäure enthalten sind und bestimmt werden sollen.

Das beste Lösungsmittel ist stärkste Salzsäure (spez. Gew. 1,19), welche man bei 50⁰ C, gegen Ende nahezu bei Siedehitze in einem Becherglase von hoher Form (sogenannte „Jenaer“ von Schott und Genossen) unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken läßt. Die genannten Bechergläser haben den Vorteil, daß man den Inhalt ohne Gefahr des Springens zur Trockne verdampfen kann; auf diese Weise erübrigt sich das lästige Umspülen zwecks Eindampfens in einer Porzellanschale.

Schwefelsäure und Salpetersäure sind zur Lösung von Eisenerzen nicht geeignet, da eine vollständige Auflösung zumeist nicht erzielt wird.

Die zur Lösung von 1 g Erz erforderliche Menge Salzsäure beträgt 12—15 ccm; für jedes Gramm mehr 7—8 ccm. Sollte die Lösung unvollständig bleiben, so fügt man späterhin noch einige Kubikzentimeter hinzu.

Das Erwärmen erfolgt zweckmäßig auf einem Sandbad oder auf der erhitzten Eisenplatte. Die für die Gewichtsanalyse und manche maßanalytischen Verfahren erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat, welcher jedoch zweckmäßig erst dann erfolgt, wenn die Hauptmenge gelöst ist, gleichzeitig vor, es sei denn, daß Arsen in der Probe zu bestimmen ist, welches sich in Gestalt von Arsenrichlorid verflüchtigen würde, wenn nicht ein Zusatz von Oxydationsmitteln von vornherein erfolgt.

Stets ist zu beachten, daß am Anfange nur mäßig erwärmt wird, damit die Säure nicht an Stärke vorzeitig einbüßt. Auch ist das Lösungsgefäß öfters umzuschütteln, um das Anhaften von Krusten an den Gefäßwänden zu verhindern. Ein Zeichen vollständiger Lösung kann darin erblickt werden, daß sich in der Mitte des Gefäßbodens keine schweren Bestandteile mehr ansammeln, wenn das Lösungsgefäß durch kreisförmiges Schwenken bewegt wird.

Ist nach längerer Einwirkung und nach wiederholtem Zusatz von Salzsäure der abgeschiedene Rückstand noch rötlich oder dunkel gefärbt, so muß derselbe nach dem Filtrieren aufgeschlossen werden, wenn die Kieselsäure bestimmt werden soll; anderenfalls wird durch Zusatz geringer Mengen Flußsäure und nachfolgendem Erwärmen eine vollständige Lösung, namentlich des Eisens, herbeigeführt. Zu beachten ist hierbei, daß man die Flußsäure nicht am Rande des Glasgefäßes heruntergleiten lassen darf.

Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure.

Handelt es sich um das Verschmelzen schon bekannter Erze, so genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspat, Ton und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zum Vergleich. Man verdünnt dann die auf die oben angegebene Art hergestellte Lösung, filtriert und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtriert und glüht. Beim Abdampfen ist zu verhüten, daß die Temperatur zu hoch steigt, weil sich sonst basische Chloride bilden bzw. Eisenoxyd abscheidet, das schwer in Lösung zu bringen ist. Ferner ist zu beachten, daß Eisenchlorid bei höherer Temperatur merklich flüchtig ist, was Verluste zur Folge hat, die eine nachfolgende Eisenbestimmung unrichtig machen. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flußsäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest der

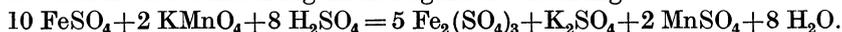
letzteren durch kohlenensaures Ammon zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure.

Enthält der Rückstand Schwerspat, Ton oder unzersetztes Nebengestein, so ist er durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufzuschließen. Die Schmelze wird in warmem Wasser gelöst unter Vermeidung eines Zusatzes von Salzsäure, welche mit den in jener oft enthaltenen Manganverbindungen Chlor entwickelt. Um das Lösen der Schmelze zu beschleunigen, entfernt man sie zweckmäßig aus dem Tiegel, was durch Drücken des Tiegels leicht vonstatten geht, wenn die vorher erstarrte Masse nochmals bis zum beginnenden Schmelzen ihrer äußeren Schicht erhitzt wurde. Der gesamte Tiegelinhalt wird in eine Porzellanschale übergeführt, mit heißem Wasser vollständig gelöst, die Schale mit einem Uhrglas bedeckt, alsdann vorsichtig mit Salzsäure im Überschuß versetzt und zur Trockne verdampft. Hiernach erhitzt man den Schaleninhalt noch einige Zeit bei 120–130° im Trockenschrank, befeuchtet nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit heißem Wasser, filtriert und wäscht mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion.

Eisen.

Die Ermittlung des Eisens erfolgt stets maßanalytisch. Von den maßanalytischen Verfahren zur Bestimmung des Eisens sind es vor allem zwei, welche sich durch Einfachheit und Zuverlässigkeit auszeichnen: das Permanganat- und das Zinnchlorür-Verfahren. Da jedoch noch hier und da das Kaliumbichromatverfahren angewendet wird, so sei auch dieses beschrieben.

1. Das Permanganat-Verfahren. Die intensiv rote Lösung des Kaliumpermanganates wird durch Reduktion entfärbt. Jeder geringste Rest unreduzierten Salzes färbt aber die Flüssigkeit noch deutlich rot. Benutzt man zur Reduktion ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:



Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so läßt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfates verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schließen. Bei der Anwendung verfährt man so, daß man eine Eisenlösung von bekanntem Gehalte mit Permanganatlösung bis zum Eintritt der Rötung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswert der letzteren bestimmt. Man kann dann mit ihrer Hilfe jede unbekannte Menge Eisen nach vorangegangener Reduktion oxydieren und berechnen (vgl. Bd. I, S. 144 ff.).

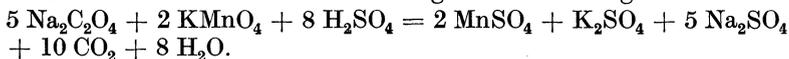
Zur Herstellung der Titerlösung verwendet man reinstes, käufliches Kaliumpermanganat, und zwar nimmt man 6 g für einen Liter. Die Lösung wurde früher als sehr veränderlich angesehen, so daß ihr Wirkungswert nach Verlauf mehrerer Tage immer von neuem festgestellt werden mußte; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln anwendet: Lösen

der abgewogenen Salzmenge in 1 l kochendem Wasser, Kochen während mindestens 15 Minuten, Filtrieren nach dem Erkalten durch ein Asbest-Glaswollefilter. Schützt man die erhaltene Lösung vor Staub und unmittlbarbarem Sonnenlicht, so ist eine Veränderung kaum zu befürchten. Immerhin ist eine zeitweise Nachprüfung des Titors von Zeit zu Zeit — etwa jeden Monat — vorzunehmen.

Die Titerstellung soll möglichst unter denselben Verhältnissen erfolgen wie die Anwendung des Verfahrens. Die geeignetste Titer-substanz wäre hier somit Eisen selbst, und man hat früher zu diesem Zwecke als reinste Form des Eisens, sogenannten Blumendraht, verwendet, unter der Annahme, daß dieser = 99,7 oder 99,8% reinen Eisens anzunehmen sei. Es ist aber durch die Arbeiten von Treadwell (Lehrb. d. quant. chem. Anal.) und Lunge (namentlich Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 265; 1904) nachgewiesen worden, daß diese Annahme durchaus nicht stichhaltig ist, und daß der Wirkungswert von Blumendraht häufig sogar über 100% Fe beträgt, daß Si, P, S, C ebenfalls reduzierend auf Permanganat wirken.

Man wird daher besser von einer unbedingt sicheren Ursubstanz ausgehen, als welche Lunge a. a. O. die reine Soda und Sörensen (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 639; 1897; 42, 333, 512; 1903; vgl. Bd. I, S. 126 u. 128) das nach seiner Vorschrift von Kahlbaum und Merck dargestellte chemisch reine, trockene und nicht hygroskopische Natriumoxalat empfehlen. Lunge stellt mittels reiner Soda erst eine Normal-salzsäure, dann mittels dieser eine Natronlauge oder besser Barytlösung, damit wieder eine Oxalsäurelösung und endlich mittels dieser die Permanganatlösung her. Er hat sich aber überzeugt, daß man sich in der Tat auf die Reinheit des nach Sörensen hergestellten Natriumoxalats vollständig verlassen kann, dessen Anwendung sich viel einfacher und unmittelbarer gestaltet, indem man es ohne weiteres abwägen kann (für ganz genaue Bestimmungen allerdings besser nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad-Trockenschrank), worauf man es in Wasser auflöst, verdünnte Schwefelsäure zusetzt und bei 70° mit Permanganat austitriert. 0,1 g des Natriumoxalats entspricht 14,93 (log = 1,17406) ccm einer n₁₀-Permanganatlösung oder 100 ccm n₁₀-Permanganatlösung entsprechen 0,6700 (log = 0,82610—1) g Natriumoxalat.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die unmittelbare Benutzung einer auf vorstehende Weise eingestellten Permanganatlösung setzt voraus, daß auch eine schwefelsaure Erzlösung vorliegt. Das umständliche Verfahren: Lösen des Erzes in Salzsäure, Verdrängen der letzteren durch Schwefelsäure und darauffolgende Reduktion des Eisenoxydsulfates zu Eisenoxydulsulfat durch metallisches Zink, ist wohl kaum mehr in Anwendung, so daß von einer näheren Beschreibung abgesehen werden kann.

Das heute allein in Betracht kommende Reinhardtsche Verfahren gründet sich auf die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung,

mithin wird sich auch die Titerstellung an das Verfahren anpassen müssen, sollen richtige Werte erhalten werden. Es hat sich gezeigt, daß die zur Durchführung des Verfahrens benötigte Salzsäure und das entstehende Quecksilberchlorür einen Einfluß auf das Kaliumpermanganat ausüben, derart, daß ein Mehrverbrauch an demselben stattfindet.

Der Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 30, 411; 1910) hat sich mit der Frage der Titerstellung eingehend beschäftigt und kommt zu dem Schluß: „daß es nicht angängig ist, den in schwefelsaurer Lösung ermittelten oder den aus einem Oxalat berechneten Eisentiter ohne weiteres dem Reinhardtischen Titrationsverfahren zugrunde zu legen. Es muß vielmehr immer wieder betont werden, bei Titrationen in salzsaurer Lösung einen in gleicher Weise festgestellten Titer zu benutzen“.

Für die Wahl einer geeigneten Titersubstanz werden die folgenden Vorschläge gemacht: Eisensalze, wie Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat werden wegen des veränderlichen Gehaltes an Krystallwasser als nicht geeignet erachtet; zudem ist öfters ein Gehalt an Fremdkörpern, wie Mangan, Zink, Phosphor nachzuweisen. Von Blumen draht und weichem Flußeisen wird geltend gemacht, daß durch Ausseigerungen eine ungleichmäßige Zusammensetzung hervorgerufen werde; indessen ist bei gewalzten Stücken von 1–2 kg Gewicht kaum eine Beeinflussung des Ergebnisses zu befürchten.

Der von der Firma Felten und Guilleaume - Lahmeyerwerke (A. G.) auf Vorschlag von A. Müller (St. u. E. 26, 1478; 1906) für den Laboratoriumsgebrauch hergestellte, besonders reine Eisendraht, welcher im Mittel 99,91% metallisches Eisen enthält, ist für Vergleichszwecke gut verwendbar und kann als Ausgangsstoff zur Herstellung einer Urtiterlösung benutzt werden.

Die bei der Lösung des Eisens in Salzsäure entstehenden Kohlenwasserstoffe, die einen Mehrverbrauch an Permanganat verursachen können, beseitigt man durch Zugabe von Kaliumchlorat und Wegkochen des Chlors vor der Reduktion; Voraussetzung ist allerdings, daß bei Benutzung von weichem Flußeisen eine genaue Gehaltsbestimmung der vorhandenen Fremdkörper stattgefunden hat.

Das reine Elektrolyteisen (Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 43, 97; 1904) ist in jeder Beziehung ein verlässliches Mittel zur Feststellung des Urtiters einer Permanganatlösung; nur ist die Herstellung etwas umständlich und an das Vorhandensein einer elektrolytischen Anlage geknüpft. Hat man jedoch einmal die Urprüfung damit vorgenommen, so läßt sich mit Hilfe der erhaltenen Permanganatlösung der Wirkungswert irgend einer verlässlichen und leicht zu beschaffenden Substanz, z. B. Eisenoxyd oder eines Erzkonzentrates¹⁾ herleiten.

Kinder (St. u. E. a. a. O. S. 413) hat ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem reines Eisenoxyd zur Urprüfung, wie folgt, erhalten

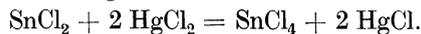
¹⁾ Verfasser hat vor einigen Jahren ein Magneteisensteinkonzentrat aus Cellivare-Erz hergestellt, das einen Eisengehalt von 71,80% aufweist und sich wegen der völligen Abwesenheit von schwerlöslichem Eisenglanz außerordentlich leicht in Salzsäure löst; auch ist es nicht hygroskopisch.

wird: Bohrspäne von weichem Flußeisen oder weichster Eisendraht werden in Salzsäure (spez. Gew. 1,12) gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und die salzsaure Lösung in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers leitet man in die mit kochendem Wasser verdünnte Eisenchloridlösung so lange Schwefelwasserstoff ein, bis die Reduktion vollendet ist, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und dampft unter Zusatz von Schwefelsäure in geringem Überschuß so weit ein, bis sich eine Krystallhaut bildet. Das auskrystallisierte Ferrosulfat wird auf einem Trichter gesammelt; nach dem Abfließen der Mutterlauge verdrängt man die letzten Reste mit destilliertem Wasser. Das Ferrosulfat wird dann in Wasser gelöst und mit Ammonoxalat als Ferrooxalat gefällt. Nach mehrmaligem Dekantieren, Filtrieren und Trocknen wird das Ferrooxalat in einer Platinschale in der Muffel bis zur Gewichtsbeständigkeit geglüht; es enthält nahezu 70% Eisen.

Aus diesem Eisenoxyd läßt sich nach Friedheim durch Reduktion im Wasserstoffstrom metallisches Eisen erhalten, das unter Luftabschluß in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert, Werte ergibt, die mit den aus Natriumoxalat berechneten gute Übereinstimmung zeigen.

Dieselbe Übereinstimmung mit dem Natriumoxalattiter zeigt auch das elektrolytisch gewonnene Eisen, so daß nunmehr eine sichere Unterlage gegeben ist, den Titer nach Reinhardt auf Grund des wahren Eisengehaltes zu ermitteln.

Zur Titerstellung wägt man entweder Flußeisen von bekanntem Gehalt, Felten u. G.-Draht oder das reine Eisenoxyd (auch solches nach Brandt¹⁾), zu beziehen von E. Merck, Darmstadt, vgl. Bd. I, S. 149) in Mengen entsprechend 0,3–0,35 g Eisen, und löst in einem Erlenmeyer-Kolben von 300 ccm mit 25 ccm Salzsäure (1,12 spez. Gew.), fügt bei Anwendung von Eisen 1–2 g Kaliumchlorat hinzu behufs Oxydation der Kohlenwasserstoffe und des Eisens und erhitzt nur mäßig unter Bedeckung des Kolbenhalses mittels eines kleinen Trichters oder Uhrglases. Ist nach gelindem Kochen das Chlor vertrieben, so spült man den Trichter bzw. Uhrglas mit verdünnter Salzsäure ab und reduziert in der Siedehitze mit Zinnchlorür, bis die gelbe Färbung nach dem Umschütteln zum Verschwinden gebracht ist. Ein größerer Überschuß an Zinnchlorür ist zu vermeiden; ist die Reduktion in richtiger Weise ausgeführt, so entsteht bei dem nunmehrigen Zusatz von 10 ccm Quecksilberchloridlösung (50 g im Liter) zu der abgekühlten Lösung nur eine schwache Trübung von Quecksilberchlorür, nach der Gleichung:



Sollte durch zu großen Überschuß an Zinnchlorür ein weißer oder gar ein grauschwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber entstehen, so ist der Versuch zu wiederholen, da Quecksilberchlorür, indem es das während der Titration entstehende Eisenchlorid reduziert, einen

¹⁾ Brandt (Chem. Ztg. 40, 605, 631; 1916); s. auch Kinder (St. u. E. 37, 238; 1917). Demnach befürwortet Brandt die Herstellung des reinen Eisenoxyds über Oxalat; hierdurch wird die Verunreinigung desselben durch Phosphor und Platin vermieden.

höheren Verbrauch an Permanganat verursacht. Die so vorbereitete Lösung gießt man in eine Porzellanschale von 2 l Inhalt, in die zuvor 1 l Leitungswasser und 60 ccm Mangansulfat-Phosphorsäurelösung eingegossen wurden, und die man mit einigen Tropfen Permanganatlösung gerötet hatte. Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgt unter stetem Umrühren bis zum gleichen Farbenton. Aus der angewandten Eisenmenge, dividiert durch die verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung, erhält man den Eisentiter für das Reinhardt'sche Verfahren.

Die erforderlichen Lösungen werden in folgender Weise hergestellt:

a) Zinnchlorürlösung. 200 g Zinnchlorür werden in 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,24) gelöst und verdünnt; es entsteht hierbei meist eine Trübung oder ein Niederschlag von Oxychlorid, den man durch Kochen mit metallischem Zinn beseitigt; die klare Lösung verdünnt man auf 2 l. Oder man löst nach Reinhardt von reinem granuliertem Zinn 120 g in 500 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und verdünnt mit einem Gemisch von 1 l Salzsäure und 2 l Wasser. Zweckmäßig beläßt man eine gewisse Menge Zinn in der Lösung.

b) Quecksilberchlorid. 100 g in 2 l Wasser.

c) Mangansulfatlösung. 200 g Mangansulfat werden in 1 l Wasser gelöst, mit 600 ccm Phosphorsäure (1,3 spez. Gew.) und 400 ccm Schwefelsäure versetzt und auf 3 l verdünnt. — Die Wirkungsweise dieser sogenannten „Schutzlösung“ besteht darin, daß das Permanganat verhindert wird, auf die freie Salzsäure oxydierend zu wirken, während die Phosphorsäure und Schwefelsäure das gelbe Eisenchlorid in farbloses Eisenphosphat und -sulfat überführen; man erhält alsdann eine reine Rosafärbung gegenüber einer bräunlichen Färbung, wenn Phosphorsäure fehlt.

Beachtung verdient ferner die Art und Weise, wie der Permanganatzusatz erfolgt. Als Regel soll gelten, stets in gleich schneller Weise zu titrieren; geschieht es zu langsam, so kann sich die Ferrosalzlösung durch Luftsauerstoff oxydieren, und das Ergebnis wird ungenau. Man läßt daher von Anbeginn in dünnem Strahl zufließen und erst dann tropfenweise, wenn der Endpunkt nahezu erreicht ist. Nur die bis zur schwachen Rosafärbung zugesetzte Permanganatmenge ist maßgebend, auch wenn nach kurzer Zeit die Färbung wieder verschwindet.

Die Ausführung der Eisenbestimmung nach Reinhardt lehnt sich ganz an die Titerstellung an. Die Einwage beträgt je nach dem Eisengehalt 0,5—1 g. Das Lösen erfolgt im Erlenmeyer-Kolben von 300 ccm mit 25 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) bei gelinder Wärme. Ist das Erz schwer löslich, fügt man nochmals Salzsäure zu und erhitzt bis nahe zum Sieden unter Bedeckung des Kolbens mit einem kleinen Uhrglas; jedenfalls hüte man sich, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, da Eisenchlorid flüchtig ist.

Vor der Reduktion mit Zinnchlorür verdünnt man mit etwas heißem Wasser, setzt dann tropfenweise das Zinnchlorür zu, bis die Lösung allmählich farblos wird, und verfährt weiter wie bei der Titerstellung.

Die bisher vertretene Meinung, daß gewisse das Eisenerz begleitende Nebenbestandteile, wie Kupfer, Arsen, Chrom, Nickel, Kobalt, Titan und Blei das nach dem Verfahren von Reinhardt erhaltene Ergebnis beeinflussen könnten, hat sich nach eingehenden Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute St. u. E. 28, 508; 1908) nicht bestätigt. Einzig das Antimon macht hiervon eine Ausnahme und bewirkt eine Steigerung im Verbrauch von Kaliumpermanganat. Indessen ist ein Antimongehalt in Eisenerzen so selten, daß diese Frage kaum mehr ins Gewicht fällt.

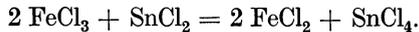
Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 58, 198; 1919) macht zur Ersparnis von Reagenzien bei dem Reinhardtschen Verfahren unter Einhaltung der von der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker festgelegten Arbeitsweise (ebenda 53, 444 und 595; 1914) folgende Vorschläge: 5 g Erz werden, statt wie bisher mit 100 ccm, nur mit 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) aufgeschlossen. Je 100 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten Eisenlösung werden dann vor dem Eindampfen bis auf 50 ccm noch mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Vorausgesetzt, daß man die Titerstellung in genau derselben Weise bewirkt, kann das Eindampfen und der nachträgliche Säurezusatz unterbleiben. Man füllt alsdann auf nur 250 ccm auf und entnimmt 50 ccm, was für die nachfolgende Reduktion mit Zinnchlorür in der Hinsicht von Bedeutung ist, daß verdünntere Lösungen dazu neigen, auf Zusatz von Quecksilberchlorid, zumal in der Wärme, metallisches Quecksilber in Form eines schwarzen Niederschlages auszuscheiden. Ferner kann die Fällung des Eisens aus der Lösung des Aufschlusses mittels Natriumcarbonat durch Ammoniak, statt wie bisher durch Natronlauge erfolgen; nur bei schwefelkieshaltigen Erzen (Kiesabbrände, Spateisenstein) ist es ratsam, die Fällung mit Natronlauge zu bewirken, da bei dem Aufschlusse des unlöslichen Rückstandes dieser Erze erheblich mehr Platin durch entstehendes Schwefelnatrium in die Schmelze gelangt, was sich bei der Titration störend bemerkbar macht.

Kinder (St. u. E. 40, 1206; 1920) weist noch darauf hin, daß die vorgeschriebene Menge von 25 ccm einer 1%igen Quecksilberchloridlösung auf 10 ccm ermäßigt werden kann. Auch läßt sich die Phosphorsäure für die Mangansulfatlösung aus dem leichter zu beschaffenden Natriumphosphat freimachen. Die Lösung wird wie folgt hergestellt: 200 g Mangansulfat und 500 g Natriumphosphat werden in einer 3 l-Kochflasche mit 2 l kaltem destilliertem Wasser übergossen; ohne eine vollständige Lösung abzuwarten, werden dann 500 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) in dünnem Strahle hinzugefügt. Durch die Umsetzung des Natriumphosphates zu dem leichter löslichen Natriumsulfat tritt eine baldige Lösung des Salzgemisches ein. Nach dem Erkalten verdünnt man die Mischung auf 3 l.

2. Das Zinnchlorürverfahren. Hat man es mit fortlaufenden Eisenbestimmungen in rein oxydischen Erzen (die meisten Rot- und Brauneisensteine) zu tun, so ist dieses Verfahren dem Permanganatverfahren vorzuziehen. Weniger geeignet ist es bei oxydulhaltigen Erzen (Magnet-, Spateisenstein und Eisenschlacken), da das in ihnen ent-

haltene Eisenoxydul vor der Titration in Eisenoxydsalz übergeführt werden muß, was mittels Kaliumchlorat und Salzsäure geschieht. Bekanntlich werden jedoch die letzten Spuren von freiem Chlor nur durch lange anhaltendes Kochen verjagt, weshalb man sich vor der Titration unbedingt von der Abwesenheit des Chlors mit Hilfe von Jodkaliumstärkepapier überzeugen muß.

Das Wesen des Verfahrens beruht auf der Reduktion von Eisenchlorid zu Eisenchlorür durch Zinnchlorür in Gegenwart überschüssiger Salzsäure und in der Siedehitze nach der Gleichung:



Das gelbe Eisenchlorid wird hierbei entfärbt, der Überschuß an Zinnchlorür durch Titrieren in der Kälte mit Jod und Stärkelösung nach der Gleichung:



zurückgemessen und von der verbrauchten Zinnchlorürmenge in Abzug gebracht.

Zur Ausführung bedarf man

1. einer Zinnchlorürlösung. Reines Zinn in körniger Form wird mit Salzsäure (spez. Gew. 1,12) so lange erwärmt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt; alsdann gießt man die so erhaltene Lösung vom ungelösten Zinn ab, verdünnt sie mit der dreifachen Menge Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und darauf mit der sechsfachen Menge Wasser. Der Salzsäureüberschuß bezweckt die Verhinderung der Bildung von unlöslichem basischen Zinnchlorür.

2. Jodlösung. 10 g Jod werden mit dem doppelten Gewicht Jodkalium in wenig Wasser unter Umschütteln gelöst und mit destilliertem Wasser zum Liter aufgefüllt. Der genaue Wirkungswert der Jodlösung zum Zinnchlorür wird durch Versuch ermittelt und auf der Vorratsflasche vermerkt.

Die Titerstellung erfolgt mittels einer Eisenchloridlösung von genau ermitteltem Eisengehalt. Zur Herstellung der letzteren kann man den Felten u. G.-Draht (vgl. Permanganatverfahren S. 129) benutzen. Man löst davon in einer Porzellanschale eine bestimmte Menge in Salpetersäure, dampft zur Trockne, glüht behufs Zerstörung der Nitrate, nimmt mit konzentrierter Salzsäure auf, bis sich das Eisenoxyd gelöst hat, verdampft wieder auf dem Wasserbad, bis die letzten Reste etwa noch vorhandener Salpetersäure ausgetrieben sind, löst in Salzsäure und füllt zum Liter auf.

Die Anfertigung der Eisenchloridlösung kann auch bequemer mittels Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat bewirkt werden. Nur ist jeglicher Chlorgehalt durch anhaltendes Kochen zu vertreiben und dessen Abwesenheit durch Jodkaliumstärkepapier, das nicht mehr gebläut werden darf, festzustellen.

Benutzt man das von Kinder (S. 130) vorgeschlagene Eisenoxyd, so wägt man besser eine gewisse Menge — etwa $\frac{1}{2}$ g — ab, löst in Salzsäure und stellt mit der so erhaltenen Lösung den Titer.

Zu beachten ist, daß die Reduktion ziemlich langsam erfolgt; es empfiehlt sich daher, mit dem Zusatz des Zinnchlorürs nur allmählich vor-

zugehen, zumal gegen Ende der Reduktion. Der Überschuß an letzterem soll wenige Zehntel Kubikzentimeter nicht übersteigen. Ist die Lösung farblos geworden, kühlt man ab, setzt einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit der Jodlösung auf Blaufärbung.

Der Titer ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, daß man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflußvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel ist der Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da kleine Veränderungen unvermeidlich sind.

Erze mit organischen Bestandteilen (z. B. Rasenerze) müssen behufs Zerstörung der letzteren in der Muffel geglüht werden. Ist das Erz nur unvollständig in Salzsäure löslich, so schließt man den Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat auf oder behandelt ihn mit Flußsäure.

Für je 1 g Erz nimmt man 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und prüft nach erfolgter Lösung mit Ferricyankalium auf Eisenoxydul, oxydiert, falls geringe Mengen davon vorhanden sind, mit etwas Kaliumchlorat und kocht das sich entwickelnde Chlor restlos weg (Prüfung mit Jodkalistärkepapier). — Stark oxydulhaltige Erze wird man besser nach dem Permanganatverfahren untersuchen. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben angegeben.

Anstatt zurück zu titrieren, kann man auch nach Zengelis (Ber. 34, 2046; 1901; St. u. E. 21, 983; 1901) das Ende der Reaktion durch eine Tüpfelprobe mit Natriummolybdatlösung feststellen. Der geringste Überschuß von Zinnchlorür reduziert das Molybdat unter Blaufärbung.

3. Das Kaliumbichromatverfahren. Die Unannehmlichkeit, Permanganat nicht ohne weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine große Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6 \text{FeO} + 2 \text{CrO}_3 = 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Ein ihr anhaftender Übelstand ist die Notwendigkeit der Tüpfelprobe, da in der durch Chromsalz grün gefärbten Lösung das Ende der Reaktion nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reduziert mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Überschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titriert, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferricyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titriert man gegen das Ende hin mit $\frac{1}{10}$ ccm fertig.

Die Titerlösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren läßt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kalium-

bichromat her, von dem 4,903 g in 1 l Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydiert dann 5,584 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titors wird vor der Verwendung zweckmäßig mittels Eisenlösung nachgeprüft.

Eisenoxyd neben Eisenoxydul.

Auf Grund der Kenntnis vorstehender Verfahren ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nötig, das Erz unter Ausschluß von Sauerstoff zu lösen und in der Lösung einmal mittels Permanganat oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst einen Anteil unter Luftabschluß behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einem zweiten nachher zu reduzierenden oder zu oxydierenden den Gesamteisengehalt.

Das Lösen der Erze unter Luftausschluß nimmt man so vor, wie es von Jahoda (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 87; 1889) für die Titerstellung des Kaliumpermanganates mit Eisendraht geschieht. In den Lösungskolben *a* (Fig. 1) bringt man zum Erz eine kleine Menge Natriumbicarbonat, gibt die Säure darauf und schließt ihn mit einem Stopfen, der ein zweimal gebogenes Glasrohr trägt. Das freie Ende des Rohres taucht in ein Becherglas *b* mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung. Nach beendetem Lösen erkaltet der Kolben, und aus dem Becherglase tritt Flüssigkeit in ihn ein. Wenige Tropfen genügen, um eine Kohlendioxydentwicklung hervorzurufen, die jedes weitere Nachfließen verhindert. Dieser Vorgang wiederholt sich noch einige Male in aller Ruhe, so daß man die Vorrichtung sich selbst überlassen kann. Genau nach demselben Grundsatz, aber viel bequemer arbeitet man mit dem in Bd. I, S. 152 abgebildeten Contat - Göckelschen Aufsatz.

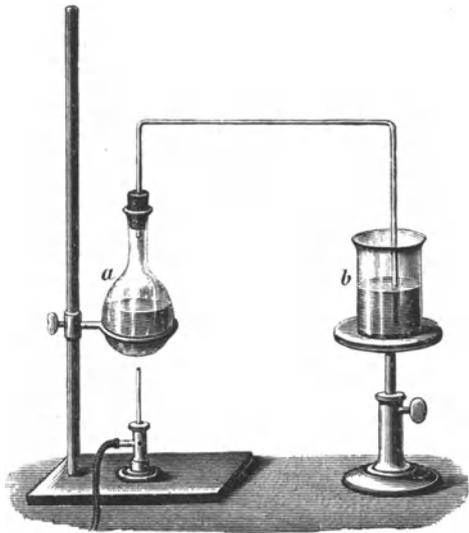


Fig. 1. Lösungskolben mit Luftabschluß.

Eisenoxyd und Tonerde.

Das Eisenoxyd bestimmt man nur selten gewichtsanalytisch; auch wenn Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden soll, bedient man sich der maßanalytischen Verfahren, und nur wenn Tonerde zu bestimmen ist, so fällt man sie mit dem Eisenoxyd gemeinschaftlich aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak in geringem Überschuße aus, filtriert

und wägt. Das vielfach geübte Verfahren, mit größerem Ammoniaküberschusse zu fällen und den Überschuß wegzukochen, führt zu Fehlern, weil es sehr schwer ist, den rechten Zeitpunkt für die Beendigung des Kochens zu finden, und somit leicht etwas Ammonchlorid zersetzt wird, was zur Wiederlösung von Tonerde führt, wie Blum (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 19; 1888) und Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 634; 1889) (s. a. S. 583) nachgewiesen haben. Es ist daher richtiger, mit geringem Ammoniaküberschusse zu fällen, sofern dies nicht in salzsaurer Lösung erfolgte, Ammonchlorid zuzusetzen und eben gut absitzen zu lassen. Der Niederschlag enthält außer Eisenoxyd und Tonerde sämtliche Phosphorsäure. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen und in der Lösung das Eisenoxyd maßanalytisch bestimmt. Die Menge der Tonerde ergibt sich dann aus dem Unterschied des Gewichtes aller drei Stoffe zusammen und den Einzelbestimmungen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Soll jedoch die Tonerde unmittelbar bestimmt werden, so macht sich die Trennung vom Eisenoxyd nötig, die durch Eingießen der konzentrierten salzsauren Lösung des Niederschlages in siedende Natronlauge, Abfiltrieren von dem ungelöst gebliebenen Eisenhydroxyd, Übersättigen der Lösung mit Salzsäure und Fällern mit Ammoniak erfolgt. Um den Niederschlag frei von Alkali zu erhalten, ist die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Die Phosphorsäure befindet sich auch jetzt noch bei der Tonerde und ist vom Gewichte des Niederschlages in Abzug zu bringen.

Sehr viel einfacher wird die Trennung mittels des Ätherverfahrens von Rothe (Mitt. d. Vers.-Anst. 10, 123). Dieses Verfahren eignet sich besonders gut zum Trennen großer Mengen Eisen von kleinen Mengen Mangan, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer, Kobalt, Vanadin, Titan, also von allen den Metallen, welche mit dem Eisen in seinen Erzen vergesellschaftet sind oder mit ihm legiert werden. Sie beruht auf der Tatsache, daß Eisenchlorid mit Äther und Chlorwasserstoffsäure eine in Äther leicht lösliche Verbindung eingeht, während die Chloride der anderen genannten Elemente dies nicht tun. Es gelingt infolgedessen, das Eisenchlorid mittels Äther nahezu quantitativ aus der Lösung auszuziehen und sich auf diese Weise des großen Überschusses an Eisen zu entledigen. Bedingungen für das Gelingen sind: 1. Anwesenheit des Eisens als Chlorid; 2. Einhalten einer bestimmten Dichte der Säure; 3. Abwesenheit von Wasser.

Man löst 5 g des Erzes in Salzsäure, filtriert, wäscht aus und verarbeitet den Rückstand gesondert durch Aufschließen, Abscheiden der Kieselsäure und Ausfällen der Tonerde aus dem Filtrat mittels Ammoniaks. Ist der Niederschlag nicht frei von Eisen, so wird er in Salzsäure gelöst und der Hauptlösung zugefügt.

Diese dampft man, nach vorhergegangener Überführung etwa anwesenden Eisenchlorürs in Eisenchlorid, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bis auf etwa 10 ccm ein, bringt sie mittels eines langröhriigen Trichters in den Scheideapparat und spült mit so viel Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 (bei 19°) nach, daß der Inhalt 55—60 ccm erreicht. Man muß besonders darauf achten, daß die Lösung

vollständig klar ist und keine Ausscheidungen basischer Tonerdesalze enthält.

Die Nachteile des bisher verwendeten Rotheschen Ätherapparates: geringe Standfestigkeit und Bruchsicherheit, umständliche Anwendung eines Gummidruckballes und lange Dauer des Trennungsverfahrens sind durch eine Vorrichtung von König (St. u. E. 30, 460; 1910) (Fig. 2) vermieden worden. Sie besteht aus zwei übereinander angeordneten und mit den verjüngten Teilen zusammenstoßenden Scheidetrichtern, die durch einen hohlen Glashahn verbunden sind, auf dessen Schlißfläche sich eine kreisrunde Öffnung befindet, in welche die Mündung einer quer durch den Hahn gehenden Bohrung konzentrisch hineintragt¹⁾. In der Längsrichtung ist er in eine offene Spitze ausgezogen. Die obere und untere Öffnung des Doppeltrichters laufen in je eine durch einen Hahn verschließbare Ausflußröhre aus, welche etwa 3—4 cm über einen um sie herum laufenden Glasfuß hinausragt. Die Vorrichtung kann auf diese Weise bequem in einen mit Blei beschwerten Holzfuß eingesteckt werden und erhält dadurch einen sicheren Stand. Die Glasfüße dienen gleichzeitig als Handhabe beim Schütteln, wodurch vermieden wird, daß durch Berührung der Äthergefäße mit den warmen Händen ein zu starker Überdruck in den Gefäßen entsteht.

Das Arbeiten mit der Vorrichtung geschieht in der Weise, daß man die Lösung der Chloride mit Hilfe eines Trichterchens in das obere Gefäß spült. Alsdann dreht man den Apparat, nachdem der mittlere und obere Hahn geschlossen sind, um 180°, füllt den Äther ein und läßt diesen durch den mittleren Hahn nach und nach zu der Chloridlösung laufen, wodurch eine Erwärmung der Flüssigkeit fast ganz vermieden wird. Der mittlere Hahn muß jedoch so gestellt werden, daß seine kreisrunde Öffnung sich mit der Mündung des unteren Trichters deckt, damit die Luft durch den Hohlraum des Hahnes entweichen kann; gleichzeitig ist der Hahn des oberen Trichters geöffnet.

Nach Schließen aller Hähne wird kräftig geschüttelt; ist die Trennung der beiden Flüssigkeiten erfolgt, so öffnet man kurze Zeit den oberen Hahn, um ihn gleich wieder zu schließen und stellt den mittleren auf Ausfluß, indem man ihn derart dreht, daß die runde Öffnung des Hahnes genau mit der Mündung des unteren Trichters zusammenfällt. Durch Öffnen des oberen Hahnes läßt sich das Ausfließen der unteren Flüssigkeitsschicht in den unteren Trichter genau regeln. Ist letztere beinahe ausgelaufen, so kann man den oberen Hahn schließen, da einfach durch

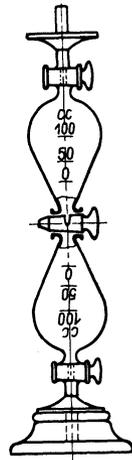


Fig. 2.
Ätherapparat
nach König.

¹⁾ Bei der neuesten Ausführungsform der Vorrichtung ragt die Bohrung des mittleren Hahns nicht genau konzentrisch in die kreisrunde Öffnung hinein, sondern weicht um einige Grade von der Mittellinie ab, wodurch die Flüssigkeit erst zu fließen beginnt, wenn die runde Öffnung in dem Hahn genau mit der Mündung des unteren Trichters zusammenfällt.

Berühren des Gefäßes mit der Hand genügend Druck entsteht, um die Flüssigkeit tropfenweise auszudrücken. Auf diese Weise wird eine äußerst genaue Trennung beider Flüssigkeiten bewirkt. Nun schließt man den mittleren Hahn, dreht um 180° und läßt die Ätherlösung unter ihrem eigenen Druck ausfließen. Hierauf wird nötigenfalls ein zweites und drittes Ausschütteln mit Äther und darauffolgende Trennung vorgenommen.

Corleis hat eine ähnliche Vorrichtung geschaffen, deren Gebrauchsweise sich leicht aus Fig. 3 ergibt. Nachdem in dem Gefäß *b* durch Anschließen an eine Wasserpumpe ein luftverdünnter Raum hergestellt worden ist, gibt man die Chloridlösung in das obere Gefäß *a* und schüttelt mit Äther aus. Man läßt dann die ausgeschüttelte Chloridlösung nach *b* fließen, während die Ätherlösung durch den mittleren Hahn, der als Dreiweghahn ausgebildet ist, abgelassen wird. Die in *b* befindliche Lösung wird nun nochmals mit Äther ausgeschüttelt, der von oben zugegeben und dabei gleichzeitig zum Ausspülen des Gefäßes *a* benutzt wird¹⁾.

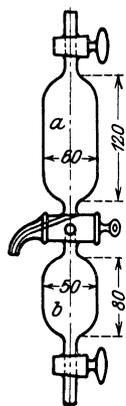


Fig. 3.
Ätherapparat
nach
Corleis.

Die Lösung der vom Eisen befreiten Metalle verdampft man nun zur Trockne, nimmt mit einigen Tropfen Salzsäure und heißem Wasser wieder auf, versetzt mit 1 ccm konzentrierter Essigsäure, 1 g Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Mittels 2 ccm gesättigter Lösung von Natriumphosphat fällt man die Tonerde als Phosphat aus, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Da der Niederschlag nicht ganz frei zu sein pflegt von Mangan und Kupfer, so löst man ihn wieder in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockne, löst in wenig Kubikzentimetern Wasser, setzt 2–3 g aluminiumfreies Ätznatron zu, kocht einige Zeit, spült die Lösung in einen $\frac{1}{4}$ -l-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt gut durch, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, benutzt von dem Filtrat 200 ccm = 4 g Erz, säuert mit Essigsäure an und fällt die Tonerde abermals in Kochhitze mit Natriumphosphat, filtriert, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag, welcher 41,85 (log = 1,62156) % Al_2O_3 enthält.

Nach dem von Wöhler zuerst angegebenen und später von Chancel (Compt. rend. 46, 987) abgeänderten Verfahren läßt sich die Tonerde ohne weiteres in der Erzlösung bestimmen, vorausgesetzt, daß in Salzsäure lösliche Barium- und Strontiumverbindungen sowie Titansäure nicht zugegen sind.

Das Verfahren beruht auf der Fällung als Phosphat in essigsaurer Lösung nach vorangegangener Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen durch Natriumhyposulfit. Etwa 1 g Erz wird in Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst und, falls die Kieselsäure vollständig abgeschieden ist,

¹⁾ Beide Vorrichtungen sind bei der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf, erhältlich.

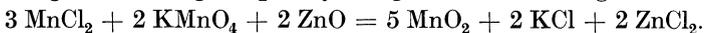
nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert. Ist der Rückstand auf dem Filter rötlich gefärbt, so schließt man denselben mit Kaliumnatriumcarbonat oder Kaliumbisulfat auf und fügt das kieselsäurefreie Filtrat zu der Hauptlösung. Bei rein weißen Rückständen überzeuge man sich von der Abwesenheit von Tonerde durch Behandeln mit Flußsäure. Die Lösung wird mit 500 ccm kaltem Wasser verdünnt und mit Ammoniak so weit neutralisiert, bis eine ganz leichte Trübung erfolgt. Hierauf setzt man 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 20 ccm Natriumphosphatlösung (100 g im Liter) zu und schüttelt gut um. Ist die Wiederauflösung des Niederschlages erfolgt, wird mit 50 ccm Natriumhyposulfit (200 g im Liter) reduziert und nach Zusatz von 15 ccm Essigsäure während 15 Minuten gekocht, bis das Schwefeldioxyd ausgetrieben ist. Es empfiehlt sich, die Filtration mittels einer Saugpumpe vorzunehmen, um möglichst rasches Filtrieren zu ermöglichen. Nach 5–6 maligem Waschen mit heißem Wasser (Prüfung auf Ferrosalz) wird der Niederschlag getrocknet, vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur geglüht und als Aluminiumphosphat mit 41,85 ($\log = 1,62156$) % Tonerde gewogen.

Barbier (Bull. Soc. chim. France 1910, 1027) gibt zu der Lösung einen geringen Überschuß von Natriumacetat und darauf nach und nach eine 10%ige Lösung von Kaliumhyposulfit bis zum Verschwinden der braunroten Färbung. Beim Erhitzen bis zum Sieden fällt nur das Aluminium aus, das nach dem Abfiltrieren zu Al_2O_3 geglüht wird.

Mangan.

Die gebräuchlichsten Titrationsverfahren für Mangan gründen sich auf nachstehende, von Guyard zuerst für den vorliegenden Zweck verwendete Reaktion: $3 \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5 \text{MnO}_2$.

Volhard hat zuerst das Verfahren zur Manganbestimmung eingeführt, das später von Nic. Wolff (St. u. E. 11, 377; 1891) abgeändert worden ist. Danach wird Manganoxydsalz in neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat in Mangansuperoxyd umgewandelt nach folgender Gleichung:



Da jedoch das Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters große Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $\text{MnO}, 5 \text{MnO}_2$ zu bilden, so verläuft die Umsetzung niemals genau nach der oben gegebenen Gleichung; man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine abgemessene Menge der Permanganatlösung mit Salzsäure reduziert und titriert; es zeigt sich alsdann, daß der Permanganatverbrauch stets etwas geringer ist, als der durch die Gleichung erforderte.

Man kann deshalb den Wirkungswert der Maßflüssigkeit nicht berechnen, sondern nur durch Versuch feststellen.

Nach den eingehenden Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 33, 633; 1913) ist es erforderlich, die Permanganatlösung mit einer Substanz von genau ermitteltem Mangan Gehalt einzustellen und die Titerstellung genau so auszuführen wie die Titration der zu untersuchenden Metallösungen.

Kaliumpermanganat hat sich hierzu wegen seines hohen Reinheitsgrades gut bewährt und kann daher als Ursubstanz für das vorstehende Verfahren nur empfohlen werden.

Die Manganbestimmung im Kaliumpermanganat kann nach folgendem Verfahren ausgeführt werden:

1. Durch Fällung mit Schwefelammon und Wägen als Mangansulfid.
2. Durch Fällen mit Ammoncarbonat oder Natriumcarbonat und Wägen als Manganoxyduloxyd.
3. Durch Fällen mit Bromwasser bzw. Bromluft und Wägen als Manganoxyduloxyd.
4. Durch Fällen mit Ammon- bzw. Natriumphosphat und Wägen als Manganpyrophosphat.

So wurden für reines Kaliumpermanganat übereinstimmende Werte gefunden und der Titerstellung zugrunde gelegt (34,71% Mn unter Berücksichtigung des Atomgewichtes Mn = 54,93). — Die Titration setzt die Anwesenheit von Eisenoxydsalz voraus, wovon man sich stets durch einen Versuch mittels Kaliumferricyanid zu überzeugen hat. Die Neutralisierung der Eisenlösung und Fällung des Eisens als Oxydhydrat erfolgt mit reinem Zinkoxyd.

Max Müller (St. u. E. 37, 28; 1917) weist auf die Abweichungen in den Ergebnissen von Manganbestimmungen hin, die sich auf Verunreinigungen des Zinkoxyds zurückführen lassen. Es werden darin nicht selten Kalk, Magnesia, Schwermetalle, Spuren von Arsen, sowie Stoffe gefunden, die Kaliumpermanganat reduzieren. Es ist daher dringend erforderlich, das Zinkoxyd auf seine Reinheit zu prüfen. Danach sollen sich 1–2 g in 10–20 ccm verdünnter Essigsäure (spez. Gew. 1,04) ohne Rückstand lösen, die Lösung darf keine Trübung zeigen und muß, mit 20 ccm verdünntem Ammoniak versetzt, klar und farblos bleiben. Ein Zusatz von Ammonoxalat- oder Natriumphosphatlösung darf keine Veränderung hervorrufen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff muß sich ein weißer Niederschlag bilden. Die Lösung von 1 g Zinkoxyd in 10 ccm verdünnter Essigsäure darf nach Zusatz von 2–3 Tropfen Indigolösung (0,5:100) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure beim Schütteln die blaue Farbe nicht verlieren (Abwesenheit von Nitrat). Durch Eintragen von 1 g Zinkoxyd in 5 ccm Zinnchlorürlösung und Schütteln der Mischung darf nach einer Stunde keine dunklere Färbung entstehen (Abwesenheit von Arsen). Zur Prüfung auf Indifferenz gegen Kaliumpermanganat werden in einem 300-ccm-Kolben 30 ccm verdünnte Salpetersäure bis zu 5–10 ccm eingengt. Nach dem Erkalten wird so viel Zinkoxyd — in kaltem Wasser aufgeschlämmt — zugegeben, bis sich ein kleiner Überschuß am Boden des Kolbens absetzt. Mit destilliertem Wasser wird dann bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und die Lösung sogleich durch ein trocknes Faltenfilter filtriert. 100 ccm des Filtrates werden sodann gekocht und kochend heiß mit einer Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

Ein geringer Zinkoxydüberschuß muß bei jeder Titration vorhanden sein, da die bei der Umsetzung nach obiger Gleichung entstehende

Chlorwasserstoffsäure die vollständige Ausfällung des Mangans als Superoxyd verhindern würde.

Der Chemiker-Ausschuß (a. a. O.) hat noch auf folgende Umstände hingewiesen, die zu beachten, für die Richtigkeit der Ausführung des Verfahrens unerlässlich sind. Bei blinden Bestimmungen bewirkt ein geringer, wie auch großer Überschuß von Zinkoxyd den gleichen Permanganatverbrauch, der meist weniger als 0,1 ccm beträgt; er ist bei der eigentlichen Titration in Rechnung zu ziehen. Schwefelsaure Lösungen und die Gegenwart von Sulfaten sind zu vermeiden, da der Permanganatverbrauch hierbei zu niedrig ausfällt. Ein Zinkoxydüberschuß übt bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis der Titration aus. Dasselbe ist der Fall bezüglich des Verdünnungsgrades der zu titrierenden Lösung; wenn eine Verdünnung auf mindestens 400 ccm gefordert wird, so will man hierdurch nur die Abkühlung durch die zugesetzte Permanganatlösung auf ein geringes Maß herabmindern, da sich gezeigt hat, daß nur kochende oder nahezu kochende Lösungen den höchsten Verbrauch an Permanganat zeigen; jedenfalls darf die Temperatur der zu titrierenden Lösung 80° C nicht unterschreiten. Es ist auch nicht gleichgültig, ob die Permanganatlösung in mehrmaligen Absätzen zugesetzt wird, oder ob die Lösung während des Einfließens der Titerlösung beständig umgeschüttelt wird; in beiden Fällen ist der Verbrauch ein geringerer. Fügt man die durch einen Vorversuch ermittelte Permanganatmenge auf einmal aus der Bürette hinzu, so ergibt sich ein höherer Permanganatverbrauch, wenn die Lösung erst am Schlusse kräftig geschüttelt wird. Die so erhaltenen Werte kommen dem theoretischen Werte am nächsten und decken sich fast mit denen, bei welchen das Permanganat im Überschuß zugesetzt und letzterer zurücktitriert wird, gleichgültig, ob hierzu arsenige Säure oder eine Mangansalzlösung verwendet wird.

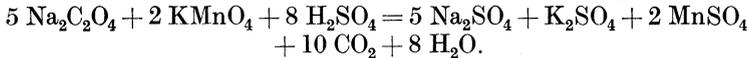
Das Abfiltrieren des Eisenniederschlages ist bei genauen Bestimmungen immer erforderlich, da sich gezeigt hat, daß mit steigendem Eisenniederschlag der Permanganatverbrauch ebenfalls steigt; wird derselbe in der zu titrierenden Lösung belassen, so ist, zumal bei Betriebsanalysen, eine vorher zu ermittelnde Menge Permanganat in Abzug zu bringen.

Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Auf die Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung dieser Lösung ist schon gelegentlich der Eisenbestimmung nach Reinhardt aufmerksam gemacht worden (s. S. 127).

Zur Titerstellung wägt man von Kaliumpermanganat mit genau ermitteltem Gehalt etwa 1,5 g ab, löst es in einem geeichten 500 ccm-Meßkolben in wenig Wasser, setzt dann 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) langsam hinzu, erhitzt allmählich zum Sieden, bis die Chlorentwicklung beendet und die Lösung völlig klar geworden ist. Alsdann entnimmt man der aufgefüllten und gut durchgeschüttelten Lösung mehrere Anteile mit einer gleichfalls geeichten Pipette von 50 ccm,

füllt in Erlenmeyerkolben von 500 ccm, kocht und verdünnt mit heißem Wasser auf 300 ccm. Durch einen Vorversuch kann man die ungefähre Menge der zu verbrauchenden Titerlösung mittels Natriumoxalat (Sörensen) feststellen, nach folgender Gleichung:



Dieselbe Menge Permanganat wird auch nach der eingangs erwähnten Gleichung zur Umsetzung von 3 Mn erfordert, so daß $5 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3 \text{ Mn}$ entsprechen, oder $1 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{164,79}{670,1} = 0,246 \text{ Mn}$. Ist a der Verbrauch

an Permanganat in Kubikzentimeter, b die eingewogene Menge Natriumoxalat, so berechnet sich der Titer für 1 ccm Permanganat: $0,246 \times \frac{b}{a} \text{ g Mangan}$.

Die so ermittelte Menge Permanganat setzt man auf einmal zu der siedend heißen Manganchlorürlösung hinzu und schüttelt kräftig um; ist die überstehende Flüssigkeit noch farblos, so fügt man tropfenweise Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung zu. War jedoch eine Rotfärbung bereits eingetreten, so wiederholt man den Versuch mit einem etwas geringeren Zusatz.

Auf Grund mehrerer Titrationsen ermittelt man schließlich den genauen Titer durch Division der angewandten Manganmenge durch die verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat.

Ausführung der Bestimmung. Je nach dem Mangangehalt der Erze und Schlacken ist die Einwage verschieden zu wählen. Von Manganerzen mit höherem Gehalt genügt 0,5–1 g, sonst nimmt man 3–5 g.

Die Lösung erfolgt in Salzsäure (spez. Gew. 1,19), und zwar nimmt man 20–25 bzw. 50–80 ccm. Ist zu befürchten, daß der unlösliche Rückstand noch Mangan enthält, so ist derselbe mit Kaliumnatriumcarbonat aufzuschließen, die Schmelze in Salzsäure zu lösen und die erhaltene Lösung der Hauptlösung zuzufügen, oder man bewirkt die Zersetzung des Rückstandes durch einige Tropfen Flußsäure.

Nach erfolgter Lösung der Probe führt man zweckmäßig die Flüssigkeit in einen Meßkolben über. War nicht schon bei der Lösung Chlorgeruch wahrnehmbar, so oxydiert man vorhandenes Eisenoxydul durch Zugabe von Kaliumchlorat oder Salpetersäure, kocht bis zum Verschwinden des Chlors, überzeugt sich von dessen Abwesenheit durch Jodkalistärkepapier und prüft schließlich die Lösung mit Ferricyankalium; eine braunrote Färbung deutet die vollständige Oxydation an. Die abgekühlte Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und ihr mehrere Pipettenfüllungen (z. B. 3) entnommen, die man in Erlenmeyerkolben von 1 l einlaufen läßt, verdünnt mit heißem destillierten Wasser und fällt das Eisen mit aufgeschlämtem Zinkoxyd eben aus, was sich durch Gerinnen des Niederschlages kenntlich macht. Ein größerer Überschuß an Zinkoxyd ist zu vermeiden, da sich wegen eintretender Trübung der überstehenden Flüssigkeit der Endpunkt der

Titration schwer erkennen läßt. Eine vorschriftsmäßig gefällte Lösung zeigt nach kräftigem Umschütteln und Absetzenlassen eine wasserhelle Flüssigkeit über dunkelrotbraunem Eisenhydroxydniederschlag. Ist eine geringe Trübung vorhanden, so wird sie durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen und Umschütteln weggenommen.

In die auf 400 ccm verdünnte und bis zum Sieden erhitzte Vorprobe Nr. 1 läßt man bei völlig unbekanntem Mangengehalt Permanganatlösung in Abständen von je 2 ccm zufließen, bis nach jedesmaligem Umschütteln eine deutliche, bleibende Rotfärbung eingetreten ist, beispielsweise bei 24 ccm. Man nimmt dann Vorprobe Nr. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Rötung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der maßgebenden Probe Nr. 3 läßt man sofort 22 ccm Titerlösung fließen und titriert alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Rötung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Abstufung der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der Probe, doch läßt sich bei einiger Übung die Stärke der Färbung leicht beurteilen. Hat man bei Probe Nr. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Rötung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Berechnung zugrunde gelegt.

Nach jedesmaligem Zusatz von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln läßt man den Niederschlag ein wenig, d. h. nur so viel absitzen, daß man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurteilen kann. Das Absetzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben in einem Stuhl von der in Fig. 4 abgebildeten Gestalt schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangengehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. (Bei Betriebsproben mit bekannten Erzen genügt unter Umständen sogar nur eine Probe.) Wenn das Verfahren auch umständlich erscheint, so führt es doch rasch zum Ziele.

Von den Metallen, welche neben dem Eisen in den Erzen vorkommen, ist dem Chrom die größte Aufmerksamkeit zu schenken, da Chromoxyd sowohl in basischer als auch schwach saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Chromsäure oxydiert wird, was einen Mehrverbrauch an Titerlösung bedeutet.

Um den Einfluß des Chroms auszuschalten, filtriert man den mit Zinkoxyd erhaltenen Niederschlag ab, und bestimmt den Mangengehalt

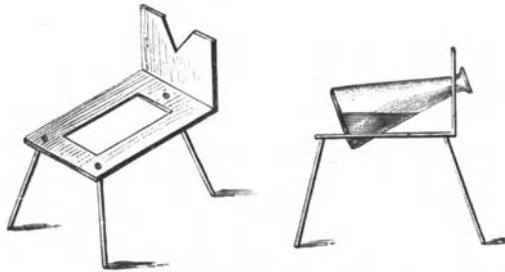


Fig. 4. Titrationsgestell.

in dem klaren Filtrat nach Zusatz einer geringen Menge Zinkoxydmilch, um die entstehende Salzsäure zu neutralisieren.

Kobalt wirkt auf alle Fälle erhöhend auf den Permanganatverbrauch; indessen kommt ein irgendwie bedeutsamer Gehalt in Eisenerzen wohl kaum vor.

Von den übrigen Metallen: Kupfer, Nickel, Blei, Arsen, Zinn und Wolfram ist ein Einfluß bei den in Erzen gewöhnlich auftretenden Mengen nicht zu beobachten, ebensowenig von Molybdän und Vanadium, wenn dieselben als Molybdänsäure und Vanadinsäure zugegen sind. Das Gleiche gilt für Titan.

Die eingangs erwähnte Grundgleichung hat vielfach Veranlassung gegeben, Untersuchungen darüber anzustellen, inwieweit sich der gesamte, in einer Lösung befindliche Manganoxidgehalt genau gemäß der Gleichung umsetzen läßt.

Deiß (Chem. Ztg. 34, 237; 1910) hat gefunden, daß sich die Umsetzung am sichersten ausführen läßt, wenn man aus der verdünnten, heißen, viel Ferrichlorid enthaltenden Manganoxydulsalzlösung durch Zusatz von Zinkoxyd in geringem Überschuß das Eisen fällt, eine abgemessene, überschüssige Menge Permanganatlösung auf einen Guß zusetzt und nach Absetzenlassen des Niederschlages den Überschuß des Permanganats mittels arseniger Säure zurücktitriert.

Alle weiteren dahin zielenden Versuche, den Titer für Mangan aus dem Eisentiter der Permanganatlösung gemäß der Gleichung durch Multiplikation mit 0,2952 abzuleiten, haben zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Die verschiedenen Faktoren 0,304, 0,305 usw. sind nur der Ausdruck für die jeweilige Arbeitsweise des betreffenden Chemikers und können nicht verallgemeinert werden.

Im allgemeinen ist die Anwendbarkeit des Volhard-Wolffschen Verfahrens für Eisen- und Manganerze so geeignet, daß man kaum Veranlassung nehmen wird, die vielfach veralteten und umständlichen Verfahren in Betracht zu ziehen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans.

Der Bestimmung von Mangan hat auf alle Fälle die Abscheidung von Eisenoxyd und Tonerde vorherzugehen. Für die Trennung des Mangans von Eisen und Tonerde bedient man sich entweder des Acetatverfahrens oder des Ätherverfahrens nach Rothe.

a) Acetatverfahren. Die salzsaure oxydierte Lösung von 1–2 g Erz (bei sehr geringem Mangangehalt entsprechend mehr) wird zur Trockne verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtriert. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sehr genau, d. h. so weit neutralisiert, daß die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird er durch einige Tropfen Salzsäure gelöst und alsdann von neuem mit kohlensaurem Ammon neutralisiert. Man bereitet sich zu dem Neutralisieren zweckmäßig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammon, eine ziemlich kon-

zentrierte und eine sehr verdünnte, welche letztere man gegen das Ende des Arbeitsvorganges zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisiert, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen $\frac{3}{4}$ g essigsäures Ammon hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man läßt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, dekantiert die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser aus, dem man zweckmäßig etwas essigsäures Ammon hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsäurem Eisenoxyd und enthält außerdem die etwa vorhandene Tonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Übung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal vorzunehmen. Kommt es auf höchste Genauigkeit an, oder besitzt man noch nicht genügende Übung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlags zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, daß der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zwecke man eine Probe in Salpetersäure löst und mit Bleisuperoxyd oder Wismuttetroxyd kocht, wodurch keine Rotfärbung mehr hervorgerufen werden darf. Da Bleisuperoxyd häufig Mangansuperoxyd enthält, so ist es vorher darauf zu prüfen, indem man eine Probe davon mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bis zu vollständiger Zersetzung erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Bleisuperoxyd behandelt. Ist Mangan vorhanden, so erhält man die rote Färbung von Übermangansäure.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durchs Filter gehenden Eisenoxyd-Tonerdeacetat-Niederschlags sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmäßig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollständig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zwecke nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem großen birnförmigen Kolben (C. G. F. Müller, St. u. E. 6, 98; 1886), den man nach dem Neutralisieren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 l unmittelbar (also ohne Einschalten eines Drahtnetzes) über einen sehr großen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, daß der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat. Hat der Inhalt etwa $\frac{1}{2}$ Minute lebhaft gekocht, so gießt man ihn in einen bereitstehenden Literkolben, füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstände von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Halse des Meßkolbens angebracht sind, und filtriert durch ein großes, trockenes, Faltenfilter in einen $\frac{3}{4}$ l-Kolben oder auch in einen Meßzylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, so daß die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Teil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlage weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es ratsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlages zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Zahlentafel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 220; 1888), letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100,00	100,37	100,72	101,07	101,40	101,71	102,02	102,31	102,63	102,84	103,08	103,30
—	100,00	100,36	100,69	101,02	101,33	101,64	101,93	102,21	102,46	102,70	102,91
—	—	100,00	100,34	100,64	100,97	101,24	101,57	101,85	102,10	102,33	102,56
—	—	—	100,00	100,32	100,63	100,94	101,20	101,50	101,75	101,98	102,21
—	—	—	—	100,00	100,30	100,62	100,90	101,17	101,42	101,62	101,88
—	—	—	—	—	100,00	100,30	100,59	100,86	101,11	101,34	101,57
—	—	—	—	—	—	100,00	100,28	100,55	100,80	101,03	101,26
—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,27	100,51	100,74	100,97
—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,24	100,47	100,70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,23	100,45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,22

b) Ätherverfahren. Das oben S. 136 bei der Trennung von Eisenoxyd und Tonerde beschriebene Rothescsches Ätherverfahren ist auch für die Abscheidung des Eisens von Mangan sehr vorteilhaft zu verwenden.

Abscheidung des Mangans.

a) Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bzw. nach Wolff (Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 520; 1883) der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxydes. Die Filtrate neutralisiert man, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, konzentriert sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit einige Tropfen Brom oder so viel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint, und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Übermangansäure rötlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch wenige Tropfen Alkohol reduziert, der abfiltrierte Niederschlag anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, gegläht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man größere Mengen Niederschlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

Stammt das Filtrat von einer Fällung mit Natriumacetat oder hat man mit Natriumacetat neutralisiert, enthält es also fixes Alkali, so kann der Niederschlag nicht durch bloßes Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr in Salzsäure und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumcarbonat als kohlen-saures Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bzw. durchs

Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockne und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlages zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolffsche Fällungsmethode mit Bromluft. Ein durch Wassertrummelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche *a* (Fig. 5), auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch die möglichst kurze Gummischlauchverbindung *b* in die Röhre *c* ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in der großen Erlenmeyerschen Kochflasche *d* befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittels einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlages sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein verteiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Überschuß von Ammoniak hinzu; dann hat man

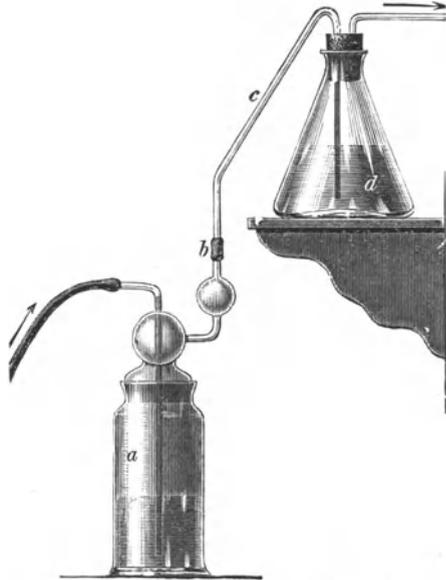


Fig. 5. Fällvorrichtung mit Bromluft.

weder die Bildung von Bromstickstoff, noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Braunstein, Eisenmangan) etwa 15 bis 20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält, und läßt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Brom austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtriert dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysserschen Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diente, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefäße gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, weshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlages erforderlich ist. Man löst ihn deshalb in Salzsäure und Natriumthiosulfat oder schwefliger Säure, verjagt durch Kochen die schweflige Säure, neutralisiert nahezu mit Ammoniak, setzt einen Überschuß von Ammonacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche davon nur bis zu $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, verschließt und verbindet die Flasche und erhitzt sie 1– $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 80–90°, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluß auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

b) Abscheidung als Mangansulfid. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangans von den alkalischen Erden (und wegen des Freiseins des Niederschlages von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muß aber als grünes Sulfid gefällt werden.

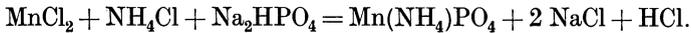
Die essigsäure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiß mit einem großen Überschusse von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Überschusse mit gelblichem Schwefelammon versetzt, wodurch sofort wasserfreies grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem, einige Minuten andauerndem Kochen und Absitzen wird sofort filtriert und mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, dieses bei niedriger Temperatur verbrannt, der Tiegelinhalt an der Luft zu Oxyduloxyd oxydiert und endlich bis zu gleichbleibendem Gewicht etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammonhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

c) Fällung als Ammon-Manganphosphat nach Gibbs (Zeitschrift f. anal. Chem. 7, 101; 1868). Durch Böttger (Ber. 33, 1019; 1900) ist das Verfahren so verbessert worden, daß es rasch, einfach und genau ausführbar ist. In der neutralen Lösung wird die 5–10fache molekulare Menge des vorhandenen Mangansalzes eines Ammonsalzes, z. B. Salmiak, gelöst, die Lösung in einer Porzellan- oder Platinschale

zum Sieden erhitzt und mit einem beträchtlichen Überschuß von Dinatriumphosphat in 12%iger Lösung versetzt. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

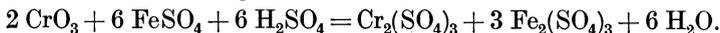


Die entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig macht, wird durch Ammoniak abgestumpft und die Erwärmung bis zur Umwandlung des amorphen Niederschlages in Krystalle (perlgänzende, blaßrote Schuppen) fortgesetzt, abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis der Ablauf keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterläßt, mit dem Filter naß in den Platintiegel gebracht, zuerst schwach, dann über dem Gebläse heftig geglüht, um alle Ammonsalze zu entfernen und als Manganpyrophosphat gewogen. 1 Tl. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht 0,3869 ($\log = 0,58761 - 1$) Tln. Mn.

Chrom.

Eisenerze mit geringem Chromgehalt lösen sich in Salzsäure, solche mit höherem Gehalt, sowie die eigentlichen Chromeisensteine müssen durch Schmelzen mit oxydierenden Mitteln aufgeschlossen werden.

Am geeignetsten hierfür hat sich das zuerst von Hempel (Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 193; 1893) eingeführte Natriumsuperoxyd im Nickel- oder besser Eisentiegel erwiesen. Die entstandene Schmelze enthält alles Chrom als Chromat, das nach Zusatz von Schwefelsäure durch überschüssige Ferrosulfatlösung zu Chromoxydsulfat reduziert wird, nach der Gleichung:



Der Überschuß an Ferrosulfat wird mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise zurücktitriert. Hat man den Wirkungswert der Ferrosulfatlösung gegenüber Permanganatlösung ermittelt, so ergibt sich der Titer der letzteren auf Chrom, wenn man ihren Titer auf Eisen mit 0,310 ($\log = 0,49136 - 1$) multipliziert (vgl. die abweichende Ansicht von Herwig bei Ferrochrom S. 208). Die Titration kann auch mit Natriumthiosulfat erfolgen.

Die Eisenvitriollösung erhält man nach Ledebur (Leitfaden 10. Aufl., S. 52) durch Auflösen von 50 g krystallisiertem Eisenvitriol in einem Gemische von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die zur Eisenbestimmung in Erzen benutzte Kaliumpermanganatlösung dient auch hier als Maßflüssigkeit.

Zur Ausführung der Bestimmung wird die mehlfein zerriebene Probe — etwa 0,2—1 g — mit der achtfachen Menge Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel, wie er bei der Bestimmung des Chroms im Ferrochrom benutzt wird, innig gemischt und zunächst über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Gemisch langsam in Fluß gerät; man unterhält alsdann das Schmelzen unter Bewegen des Tiegelinhaltes noch einige Minuten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, das Ganze zur Zerstörung des überschüssigen Natriumsuperoxydes einige Zeit gekocht und darauf mit Schwefelsäure (1:1) übersättigt. Sollte hiernach von dem Erz eine geringe Menge unaufgeschlossen

zurückgeblieben sein, so wird es abfiltriert, aufs neue wie oben geschmolzen und die erhaltene Lösung zur Hauptlösung hinzugefügt. Nunmehr erfolgt der Zusatz einer abgemessenen Menge Eisenvitriollösung unter Umschütteln und gleich darauf die Titration mit Kaliumpermanganat, bis die grüne Lösung eben schwach violett gefärbt ist. Dieselbe Menge Eisenvitriollösung wird gleichfalls tiriert; aus dem Unterschied der verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat berechnet sich der Chromgehalt der Probe durch Multiplikation mit 0,310 ($\log = 0,49136 - 1$).

War das Erz in Salzsäure gelöst worden, so kann man entweder das Eisen nach dem Ätherverfahren (S. 136) abscheiden, die verdünnte Lösung von Aluminium-, Mangan- und Chromchlorid, oder auch nach Carnot (Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 336; 1890) die ursprüngliche Lösung bei 100° mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsperoxyd versetzen, mit Ammoniak übersättigen und zum Kochen erhitzen; während die anderen Oxyde ausfallen, bildet sich Ammonchromat als klare, gelbe Lösung. Man läßt absitzen, dekantiert die Lösung, löst den Niederschlag in Säure und wiederholt das Verfahren. Die Reaktion wird durch Umschütteln des Kolbens beschleunigt. Im Filtrate wird nach schwachem Ansäuern die Chromsäure mittels Wasserstoffsperoxydes reduziert, erhitzt, behufs Verhinderung teilweiser Wiederoxydation durch einen Rest des Wasserstoffsperoxydes beim Zusatze von Ammoniak jenes durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört und nun das Chromoxyd durch Ammoniak kochend gefällt, filtriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Eine vollständige Untersuchung von Chromeisenstein nach Duparc und Leuba (Chem. Ztg. 28, 518; 1904) ist S. 507 angegeben.

Vanadin.

Ein geringer Vanadiningehalt findet sich in manchen Eisenerzen (Brauneisensteinen). Soll derselbe bestimmt werden, so verfährt man nach Campagne (Ber. 36, 3164; 1903) in folgender Weise: 10–12 g des Erzes werden in Salzsäure gelöst und die Lösung bei Gegenwart von Eisenoxydul zwecks Oxydation mit Salpetersäure versetzt; ein Überschuß der letzteren ist zu vermeiden. Nach der Filtration fährt man in derselben Weise fort, wie es S. 219 angegeben ist.

Nickel und Kobalt.

Beide zusammen fällt man aus den eisen- und tonerdefreien Filtraten von der Zinkfällung mit Schwefelammonium aus; ist Mangan zugegen, so fällt dieses mit nieder. Behandelt man den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure (1:6), so löst sich das Schwefelmangan; die Sulfide von Kobalt und Nickel bleiben zurück. Sie werden abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als Oxydul gewogen oder elektrolytisch als Metalle niedergeschlagen und gewogen. Auf alle Fälle ist der geglühte Niederschlag auf einen Rückhalt an Eisen und Mangan zu prüfen. Eine Trennung beider ist sehr selten erforderlich, zumal Kobalt nicht häufig in bestimmbareren Mengen in Eisenerzen enthalten ist. Ist eine Trennung

unumgänglich, so erfolgt sie mittels Kaliumnitrites in bekannter Weise oder weit bequemer nach Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1847; 1907) mittels Dimethylglyoxim (vgl. Abschnitt „Metalle außer Eisen“).

Für die genaue Bestimmung von Nickel und Kobalt empfiehlt es sich, von vornherein das Verfahren mittels Dimethylglyoxim oder Nitroso- β -naphthol anzuwenden.

Kalk und Magnesia

finden sich in den Filtraten von der Manganfällung.

Die Fällung von Kalk erfolgt in der schwach ammoniakalischen Lösung durch Ammonoxalat bei Siedehitze, und zwar setzt man von letzterem soviel zu, daß etwa vorhandene Magnesia als Doppelverbindung in Lösung gehalten wird. Der abgesetzte Niederschlag wird filtriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis eine mit Schwefelsäure vermischte Probe des Filtrates einen Tropfen Kaliumpermanganat nicht mehr zu entfärben vermag. Das Filter samt Niederschlag wird in das Fällungsgefäß zurückgebracht, letzterer mit kochendem Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (25 ccm) mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. 1 ccm $n/2$ - $KMnO_4$ entspricht 0,01402 ($\log = 0,14675 - 2$) g CaO.

Das Filtrat von der Kalkfällung wird zur Bestimmung der Magnesia erforderlichenfalls auf etwa 150 ccm eingedampft, abgekühlt und mit überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat versetzt. Durch Rühren mit einem Glasstab, der mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen ist, läßt sich die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat beschleunigen. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, was mehrere Stunden erfordert, filtriert man ab und wäscht mit verdünntem Ammoniak (5%) so lange aus, bis im Filtrat kein Chlorjon mehr nachweisbar ist. Der getrocknete Niederschlag wird anfangs schwach, später stark geglüht und als Magnesiumpyrophosphat mit 36,21 ($\log = 1,55879$) % MgO gewogen.

Zink.

Nicht nur die Kiesabbrände, sondern auch viele Brauneisensteine, besonders die aus Kiesen entstandenen und die Erzeugnisse magnetischer Aufbereitung gemischter Erze (gerösteter oder roher Spat) enthalten häufig Zink, das nicht selten Veranlassung zu recht unliebsamen Betriebsstörungen gibt durch Bildung großer Gichtschwämme. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge gering, und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben.

Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, daß man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxydes und der Tonerde nach dem Acetatverfahren aus erwärmter essigsaurer Lösung durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall, und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierig-

keiten. Man muß sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinkes helfen.

Dagegen gelingt es leicht, einen rein weißen Niederschlag von Schwefelzink zu erhalten, wenn man nach Hampe in ameisenaurer Lösung fällt. Durch Kinder (St. u. E. 16, 675; 1896) ist das Verfahren für Eisenerze ausgearbeitet worden. Diese enthalten häufig neben Zink auch Blei, welches vorher mit Schwefelsäure ausgefällt wird, so daß man mit schwefelsauren Lösungen zu arbeiten hat. Unter Berücksichtigung dieses Metalls verfährt man wie folgt: 5 g Erz werden in einer geräumigen bedeckten Porzellanschale mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mittels Salzsäure zur Lösung gebracht, der 20–25 ccm verdünnte Schwefelsäure (100 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,84 auf 200 ccm Wasser) zugesetzt werden. Die Lösung wird eingedampft, bis die Schwefelsäure abraucht. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und filtriert den Niederschlag, welcher das schwefelsaure Blei enthält, ab. In das auf 300–400 ccm verdünnte, auf 70° erwärmte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert etwa ausgeschiedenes Schwefelkupfer ab und gibt zu dem Filtrate hiervon 25 ccm von ameisenaurer Ammonlösung und 15 ccm Ameisensäure. Wenn die Schwefelsäuremenge nicht größer war, wie angegeben, so fällt bei etwaigem Zinkgehalte das Schwefelzink schön flockig und fast weiß nieder. Ist der Schwefelsäurezusatz erheblich größer gewesen, so stumpft man den größten Teil vor der Zugabe von ameisenaurer Ammon mit Ammoniak ab. Ist der Zinkgehalt bedeutend, so ist es ratsam, noch einige Zeit Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung einzuleiten. War das erhaltene Schwefelzink schön weiß ausgefallen, so kann es nach dem Auswaschen mit schwach ameisenaurer Schwefelwasserstoffwasser in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Verjagen des Salzsäureüberschusses mit kohlen-saurem Natron gefällt als Zinkoxyd oder aber unmittelbar als Schwefelzink zur Wägung gebracht werden. Wenn das Schwefelzink der ersten Fällung dunkel gefärbt erscheint, so wird die salzsaure Lösung der Sulfide mit Ammoniak neutralisiert bis zur alkalischen Reaktion, erwärmt, mit Ameisensäure angesäuert, 15 ccm freie Ameisensäure hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wie oben angegeben.

Soll der Niederschlag als Schwefelzink gewogen werden, so ist es zur Verhütung jeder Oxydation beim Glühen ratsam, diese Operation in einem Schiffchen im Verbrennungsrohre unter Überleiten von Schwefelwasserstoff oder im Wasserstoffstrom in einem Rose-Tiegel vorzunehmen: er enthält 67,10 (log = 1,82669) % Zn. Will man dagegen Zinkoxyd zur Wägung bringen, so löst man das Schwefelzink in Salzsäure, fällt aus der sauren Lösung mit Natriumcarbonat in der Kälte und erhält einen großflockigen, beim darauffolgenden Sieden sich nicht mehr verändernden, aber sich rasch absetzenden Niederschlag. Dieser hält zwar infolge seiner gallertartigen Beschaffenheit hartnäckig Salze zurück, läßt sich aber sehr gut filtrieren, so daß man ihn trotzdem durch viermaliges Dekantieren und fünfzehnmaliges Auswaschen auf dem Filter in einer Stunde ganz rein erhält. Durch Glühen wird er in Zinkoxyd übergeführt. $\text{ZnO} = 80,34$ (log = 1,90492) % Zn.

Barium

ist in den Erzen fast stets als Schwerspat, in Manganerzen (Psilomelan) zuweilen als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbarium enthalten. Im ersten und letzten Falle finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand bzw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschließen mit Natriumcarbonat. Im zweiten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

Alkalien.

Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silicaten stets geschieht, in der durch Aufschließen mit Flußsäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammonsalzen zu bewirken, so daß man schließlich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittels Platinchlorides. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennstoffaschen (bes. von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze können

Kupfer, Blei, Arsen und Antimon

in einer und derselben Probe bestimmt werden. Ihrer geringen Menge wegen nimmt man 10 g Erz in Arbeit, löst es in Salzsäure unter wiederholtem Zusatze geringer Mengen Salpetersäure, filtriert vom Rückstande ab, engt durch Abdampfen ein und entledigt sich der größten Menge des Eisens nach dem Ätherverfahren (S. 136). Der Rückstand wird mit Alkali-carbonat aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat aber mit der Lösung der Chloride vereinigt eingedampft, wobei sich das Arsenchlorid verflüchtigt, mit Salzsäure aufgenommen und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man die zu bestimmenden Metalle bei 70° mit Schwefelwasserstoff. Den abfiltrierten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag digeriert man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so das Schwefelantimon von den anderen beiden Sulfiden.

Die Schwefelantimonlösung versetzt man in einem Becherglase mit Salzsäure, scheidet dadurch das Sulfid ab, läßt es absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, bringt etwa mitgerissene Niederschlagsteilchen in das Becherglas zurück, versetzt mit Salzsäure und oxydiert unter Erwärmen mit Kaliumchlorat. Nachdem man die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert hat, fällt man unter Erwärmen von neuem mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, bringt den Niederschlag in einen Porzellantiegel, das Filter aber tränkt man mit Ammonnitrat und verbrennt es; die Asche wird mit dem Niederschlage vereinigt.

Der trockene Niederschlag wird wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und zur Trockne erhitzt, endlich geglüht und als antimon-

saures Antimonoxyd Sb_2O_4 , mit 78,98 (log = 1,89749) % Antimon, gewogen.

Das Verfahren ist nicht ganz genau, da mit dem Arsenchlorid auch geringe Mengen Antimonchlorid verflüchtigt werden. Sind Arsen und Antimon nebeneinander zu bestimmen, so wird die Lösung des Erzes mit Natriumhypophosphit (in fester Form) versetzt und zum Sieden erhitzt, um das Eisenchlorid zu reduzieren und die Ausscheidung großer Mengen Schwefel beim nachfolgenden Fällen der vier Metalle mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden. Nachdem man die Sulfide von Arsen und Antimon mittels Schwefelnatriums von denen des Bleies und Kupfers getrennt und sie oxydiert hat, versetzt man die Lösung mit Weinsäure und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung und Ammoniak als arsensaure Ammonmagnesia; nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert, der Niederschlag gegläht und gewogen. 1 Tl. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ entspricht 0,4827 (log = 0,68372 - 1) As. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate fällt man das Antimon von neuem mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es, wie oben angegeben.

Das beim Ausziehen von Arsen- und Antimonsulfid zurückgebliebene Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und läßt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des noch feuchten Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden (vgl. S. 51). Die Bestimmung des Arsens (s. a. S. 439, sowie Bd. I, S. 713) nimmt man in einer besonderen Probe vor.

Nach E. Fischer (Annal. Chem. Pharm. 208, 182; 1881) wird Arsentrioxyd durch Destillation mit überschüssiger Salzsäure vollkommen als Arsenrichlorid verflüchtigt. Da das in Erzen vorhandene Arsen bei der Lösung zunächst als Arsensäure erhalten wird, ist eine der Destillation vorangehende Reduktion durch Eisenchlorür, oder nach Jannasch und Seidel (Ber. 42, 1218; 1910) mittels Hydrazinsalzen und Kaliumbromid erforderlich.

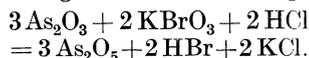
Das überdestillierte Arsenrichlorid wird entweder nach Györy (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 415; 1893) in salzsaurer Lösung mit Kaliumbromat oder in alkalischer Lösung mit Jod maßanalytisch bestimmt. Seltener erfolgt die gewichtsanalytische Bestimmung als Arsentrisulfid.

Man mischt je nach dem Arsengehalt 5–10 g des fein gepulverten Erzes mit der gleichen Menge Kaliumchlorat und versetzt mit 80–150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in der Kälte. Späterhin erwärmt man gelinde und treibt so allmählich das Chlor aus. Die Oxydation läßt sich auch mit Salpetersäure allein bewirken, nur muß alsdann zur Trockne verdampft und mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) aufgenommen werden, indem man nach Zusatz von etwas Kaliumchlorat gelinde erwärmt. Sieden ist zu vermeiden, da sich sonst Arsen verflüchtigt. Sollte der

Rückstand noch etwas gefärbt sein, so behandelt man ihn nochmals für sich mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat und filtriert ab. Das Durchlaufende wird zu der Hauptlösung gegossen und das Ganze durch den Hahntrichter in den Destillationskolben *a* (Fig. 6) gegeben; in den letzteren hat man zuvor 3–6 g Hydrazinsulfat und 1–2 g Kaliumbromid, in möglichst wenig Wasser gelöst, eingetragen. [Ein anderer weniger zerbrechlicher Kolben wird von Kleine (St. u. E. 24, 248; 1904) angegeben.] Die Wirkungsweise der Destillationsvorrichtung ist aus der Abbildung ohne weiteres erkennbar.

Nachdem man zu der im Kolben befindlichen Lösung noch etwa 100 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt hat, wird mit Hilfe eines Kronenbrenners anfangs gelinde erhitzt, gleichzeitig setzt man die Kühlvorrichtung in Tätigkeit und steigert allmählich bis zur Siedetemperatur. Ist der Kolbeninhalt bis auf 25 ccm abdestilliert, so kann die Verflüchtigung des Arsentrichlorids als beendet betrachtet werden.

Die maÑanalytische Bestimmung nach Györy erfolgt nach der Gleichung:



Die Kaliumbromatlösung enthält im Liter 2,7852 g

(bei 100° bis zum beständigen Gewicht getrocknet); 1 ccm entspricht alsdann 0,003748 g Arsen. Als Indicator dient ein Tropfen Methylorange (0,1 g in 100 ccm Wasser); die Titration ist beendet, wenn die Lösung eben farblos geworden ist.

Die Bestimmung mittels Jod in alkalischer Lösung erfordert zunächst die Neutralisation der in der Destillationsflüssigkeit vorhandenen Salzsäure; am geeignetsten hierfür ist festes Ammoncarbonat, um die z. B. mit Ammoniak auftretende Reaktionswärme zu vermeiden. Den Überschuß an Ammoncarbonat nimmt man mit Salzsäure in geringem Überschuß weg und fügt soviel Natriumbicarbonat zu der Flüssigkeit, bis sie deutliche alkalische Reaktion zeigt. Der Zusatz dient zur Neutralisierung der bei der Titration entstehenden Jodwasserstoffsäure, nach der Gleichung:

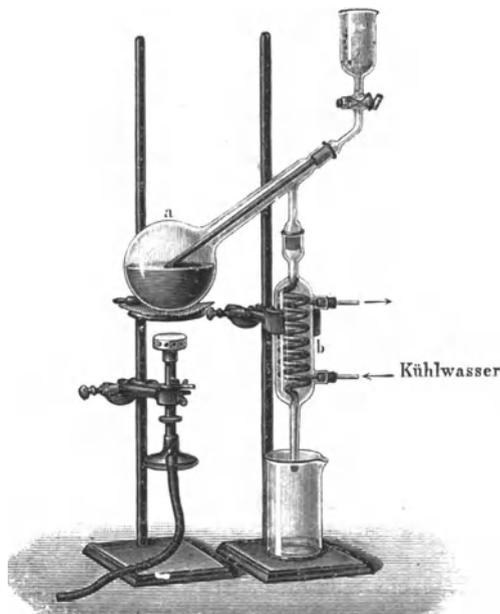


Fig. 6. Arsenbestimmungsapparat.

Die Jodlösung stellt man am zweckmäßigsten mit reiner arseniger Säure ein, von der 1,32 g mit wenig reiner Natronlauge gelöst und mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt wird; 1 ccm enthält alsdann 0,001 g Arsen. Die Jodlösung erhält man durch Lösen von 3,386 g Jod und 10 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und nachfolgendem Verdünnen auf 1 l.

Die Titration des Arsens erfolgt unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Blaufärbung; ein Überschuß von Jod kann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert werden.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in der Destillationsflüssigkeit erfolgt als Arsentrisulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Kohlendioxyd verdrängt, darauf der Niederschlag durch ein bei 105° C getrocknetes Filter, oder besser Goochtiiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis zum gleichbleibenden Gewicht bei 105° C getrocknet und gewogen. Arsentrisulfid enthält 60,92 (log = 1,78475) % Arsen.

Phosphorsäure.

Das zur Bestimmung der Phosphorsäure angewandte Verfahren beruht auf der Fällung derselben als Phosphorammonmolybdat von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$, welches bei sachgemäßer Ausführung Ergebnisse liefert, die zu den schärfsten der analytischen Chemie gehören; nur ist es nötig, die Bedingungen zu kennen, unter denen die Abscheidung erfolgt. Eine genaue Zusammenstellung derselben und die Bestätigung früherer Untersuchungen von Fresenius und vielen anderen lieferte Hundeshagen (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 141; 1889), nach welchem die Voraussetzungen für die vollständige Fällung die folgenden sind:

1. Freie Salzsäure, Schwefelsäure und Sulfate, große Mengen freier Salpetersäure verhindern die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure.
2. Geringere Mengen Salpetersäure, sowie Salze einbasischer Säuren wirken nicht störend.
3. Ammonnitrat beschleunigt die Abscheidung derart, daß bei Anwesenheit von mehr als 0,5 g dieses Salzes die Verbindung schon nach einigen Minuten ausfällt, wenn nicht bloß sehr geringe Mengen Phosphorsäure vorhanden sind.

Die Anwendung höherer Temperaturen beschleunigt zwar die Ausfällung, bringt aber die Gefahr mit sich, daß Molybdänsäure mitfällt, was für das Wägen des Niederschlages nach Finkener und Meinecke von schädlichem Einfluß ist; 75° C sollte bei der Fällung nicht überschritten werden.

Rasenerze müssen wegen der stets vorhandenen organischen Körper vor dem Auflösen gegläht werden, andernfalls hindern dieselben die vollständige Abscheidung der Phosphorsäure. Ferner ist zu beachten, daß vor der Fällung die Kieselsäure vollständig abgeschieden sein muß, weil diese mit Molybdänsäure einen ganz ähnlichen Niederschlag

gibt wie die Phosphorsäure, so daß bei Anwesenheit der ersteren zu viel gefunden wird, und daß die Lösung nicht niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors enthält, welche sich der Fällung entziehen. Sie sind vorher zu Phosphorsäure zu oxydieren.

Die Ausführung der Phosphorbestimmung wird nach eingehenden Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 40, 381; 1920) am zweckmäßigsten nach folgenden Verfahren vorgenommen: 1. Wägung des gelben Niederschlages, bei 105° C getrocknet, nach Finkener (Ber. 11, 1638; 1889). 2. Wägung des bei ungefähr 450° C geglühten gelben Niederschlages nach Meinecke (Chem. Ztg. 20, 108; 1896). Die zur Fällung der Phosphorsäure erforderliche Ammonmolybdatlösung wird hergestellt durch Lösen von 50 g Ammonmolybdat in 200 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) und vorsichtiges Eintragen dieser Lösung in 750 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2). Durch Erwärmen der Lösung auf 75° C wird das Absetzen eines etwaigen Niederschlages beschleunigt; sie wird vor der Benutzung nach mehrtägigem Stehen filtriert.

Von Nebenbestandteilen der Erze, die einen Einfluß auf die Phosphorbestimmung ausüben, kommen Arsen, Titan und Vanadium in Frage.

Die Arbeitsweise gestaltet sich für Erze und Schlacken gleichermaßen wie folgt. Einwage:

bis zu einem Phosphorgehalt von 0,1 ⁰ / ₁₀₀	5 g
„ 0,1–0,5 ⁰ / ₁₀₀	2 g
„ 0,1–1,0 ⁰ / ₁₀₀	1 g
„ 1–2 ⁰ / ₁₀₀	0,5–0,6 g
über 2 ⁰ / ₁₀₀	0,3–0,5 g.

Die Lösung erfolgt in einer Porzellanschale, nachdem man das Erz mit wenig Wasser durchfeuchtet hat, je nach Einwage mit 20–50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase; es gilt dies namentlich für schwerlösliche Magnetesteine, Walzensinter und Schlacken. Ist die Lösung eingetreten, oxydiert man mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), und dampft scharf ein. Den erkalteten Rückstand nimmt man der Einwage entsprechend mit 10 bis 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf, verdünnt nach vollständiger Lösung mit 30–40 ccm Wasser, filtriert in einen Erlenmeyerkolben von 1/2 l, wäscht das Filter abwechselnd mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser aus. Manche Erze enthalten unlösliche Phosphorverbindungen im Säurerückstand; man schließt diesen mit Flußsäure auf und filtriert die salzsaure Lösung des verbleibenden Rückstandes zu dem ersten Filtrat. Die Menge des gesamten Filtrats soll 150 ccm nicht übersteigen. Nunmehr neutralisiert man mit Ammoniak (spez. Gew. 0,91) im geringen Überschuß, beseitigt diesen durch Zusatz von Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) bis zur klaren Lösung; mehr als 5 ccm Salpetersäure sollte man nicht zusetzen. Das Filtrat wird auf 100 ccm eingeeengt und, falls nur geringe Phosphorgehalte zu erwarten sind, mit 20 ccm Ammonnitratlösung (1:1) versetzt. Die Flüssigkeit wird auf 60–70° erwärmt, 50–60 ccm Ammonmolybdatlösung zugegeben,

kräftig umgeschüttelt und 2 Stunden stehen gelassen; nur bei ganz geringen Gehalten läßt man eine längere Zeit stehen. Bei erheblichen Niederschlagsmengen besteht die Gefahr, daß die Menge der zugesetzten Molybdatlösung nicht ausreichend war; in diesem Falle überzeugt man sich durch weiteren Zusatz, ob noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies der Fall, so muß man nochmals auf 60° C erwärmen und umschütteln.

Der entstandene Niederschlag wird bei dem Verfahren nach Finkener am besten durch eine gewogene Glaswolle-Asbest-Filterröhre mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe filtriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser (1% Salpetersäure und 5% Ammonnitrat) ausgewaschen, bis kein Eisen mehr nachweisbar ist. Nachdem noch einige Male mit Wasser nachgewaschen wurde, trocknet man die Filterröhre mit dem Niederschlag bei 105° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Der Niederschlag enthält 1,639 (log = 0,21458)% P.

Es ist von Wichtigkeit, das Filterröhrchen mit der Filtermasse vorher in gleicher Weise zu waschen und bei 105° C zu trocknen und zu wägen. Erfolgt das Filtrieren auf einem gewogenen Papierfilter, so bedient man sich eines Wägegläschens.

Nach Meinecke wird der gelbe Niederschlag durch ein aschefreies Papierfilter filtriert und noch feucht in einen gewogenen Porzellantiegel in der Weise gebracht, daß die Spitze des zusammengefalteten Filters nach oben liegt. Alsdann erhitzt man den bedeckten Tiegel vorsichtig bei kleiner Flamme, bis das Filter verkohlt ist. Das Veraschen des Filters gelingt am besten bei Schräglage des Tiegels unter öfterem Drehen desselben. Benutzt man zum Glühen eine Muffel, so stellt man den Tiegel auf eine eingelegte Asbestplatte. Auf keinen Fall darf die Temperatur 500° C übersteigen wegen der Gefahr der Verflüchtigung der Molybdänsäure. Der geglühte Rückstand enthält 1,722 (log = 0,23603)% P.

Handelt es sich um die Bestimmung sehr niedriger Phosphorgehalte (wenige Tausendstel Prozente!), zumal wenn die Fehlergrenze von $\pm 0,001\%$ eingehalten werden soll, so ist es dringend geboten, die genau abgemessenen Reagenzienmengen durch blinde Bestimmungen auf ihren Phosphorgehalt hin zu prüfen und die gleichen Gerätegläser wie bei der eigentlichen Phosphorbestimmung zu benutzen, da diese stets Phosphor enthalten (Vita, St. u. E. 32, 1532; 1912). Auch ist der Aufschluß des Rückstandes in Platintiegeln, in denen Magnesiumpyrophosphat geglüht wurde, zu vermeiden. Zur Fällung der Phosphorsäure benutzt man klare, mindestens 8 Tage alte Molybdänlösung, kocht auf und läßt den Niederschlag nach längerem Stehen sich absetzen. Der filtrierte Niederschlag von zwei Einwagen wird in heißem verdünntem Ammoniak auf dem Filter gelöst und das Filtrat in einem Becherglas aufgefangen. Nachdem das Filter noch einige Male mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen wurde, fügt man zu den vereinigten Filtraten 20 ccm einer kaltgesättigten Ammonnitratlösung, verdünnt auf 100 ccm und fällt nach dem Erwärmen auf 70° C mit 40 ccm Molybdatlösung den Phosphor vollständig aus. Nach 24stündigem Stehenlassen wird filtriert und der Niederschlag wie oben weiter behandelt.

Die Bestimmung des Phosphorgehaltes nach dem Magnesiaverfahren erfolgt bis zur Gewinnung des gelben Niederschlages genau wie oben. Ist letzterer eisenfrei gewaschen, so löst man ihn auf dem Filter mit möglichst wenig verdünntem warmen Ammoniak (1:3), wäscht das Filter mehrfach mit Ammoniak nach und neutralisiert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,12) bis zur beginnenden Ausscheidung des gelben Niederschlages. Nach Wiederauflösung desselben mit wenig Ammoniak wird in der wasserhellen Lösung die Fällung mittels Magnesiamischung vorgenommen. (100 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 200 g Chlorammon werden in 800 ccm Wasser gelöst und mit 400 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) vermischt. Die Lösung ist nach mehrtägigem Stehen zu filtrieren.) Die Fällung geschieht am besten unter Zutropfenlassen und beständigem Rühren mit nachfolgendem Zusatz von konzentriertem Ammoniak (10–15 ccm). Nach mehrstündigem Stehenlassen ist die überstehende Flüssigkeit klar geworden; sie wird durch ein aschefreies Filter gegossen, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak auf das Filter gespült, mit demselben Ammoniak ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion; sodann bringt man das feuchte Filter in einen Platintiegel, verbrennt es bei sehr niedriger Temperatur, glüht, bis der Niederschlag weiß ist (zuletzt kurze Zeit heftig) und wägt das Magnesiumpyrophosphat. Sollte dasselbe nicht ganz weiß sein, so feuchtet man es mit wenigen Tropfen Salpetersäure an, verdampft diese sehr vorsichtig, glüht wieder und wägt.

Jörgensen (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 273; 1906) hält das auf vorstehende Weise erhaltene Magnesiumpyrophosphat bezüglich seiner Zusammensetzung nicht für einwandfrei und schlägt die folgende Abänderung vor: Man löst den gelben Niederschlag in möglichst wenig 5%igem Ammoniak, erhitzt die erhaltene Lösung bis nahe zum Sieden und setzt dann tropfenweise so lange neutrale Magnesiamischung (50 g krystallisiertes Chlormagnesium und 150 g Chlorammon in 1 l Wasser) unter Umschütteln zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Während des Erhaltens wird zur Beförderung der krystallinischen Abscheidung noch öfters umgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak, trocknet und glüht wie oben.

Bei geringen Gehalten an Phosphor ist das Magnesiaverfahren nicht zu empfehlen, da der hohe Faktor des Magnesiumpyrophosphates (27,87 ($\log = 1,44519$)%) Fehlerquellen bedingt, die bei der Bestimmung nach Finkener und Meinecke nicht in Frage kommen.

Bestimmung der Phosphorsäure in arsenhaltigen Erzen. Geringe Arsengehalte üben keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis aus, wenn bei der Fällung mit Molybdat darauf geachtet wird, daß die Temperatur von 70° nicht überschritten wird, und daß ein nicht zu geringer Überschuß an Salpetersäure vorhanden ist. Ist der Gehalt an Arsen höher, so verflüchtigt man dasselbe unter Zusatz von Eisenchlorür, Bromwasserstoffsäure oder Bromammon und konzentrierter Salzsäure. In dem Rückstand wird dann die Phosphorsäure in üblicher Weise abgeschieden und nach einem der vorstehenden Verfahren bestimmt.

Bestimmung der Phosphorsäure in titanhaltigen Erzen. Liegen titanhaltige Erze vor, so verbleibt ein Teil der Phosphorsäure mit der Titansäure im Rückstande. Man bestimmt zunächst die Phosphorsäure in der vom Rückstand abfiltrierten Lösung, schließt den letzteren mit Natriumcarbonat auf, laugt die Schmelze mit kaltem Wasser aus und fällt im klaren Filtrat die Phosphorsäure. Zu beachten ist, daß beim Auswaschen des unlöslichen Rückstandes nur 1%ige Salpetersäure verwendet wird, da sonst die Titansäure leicht trübe durch das Filter geht.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure bei Anwesenheit von Vanadin siehe unter „Stahl“, S. 231).

Schwerspathaltige Erze erfordern nach v. Jüptner unbedingt ein Aufschließen des Rückstandes und Vereinigung von dessen Lösung mit der Hauptlösung, da sich in ihm beträchtliche Mengen Phosphor, zuweilen größere als in der Hauptlösung, finden.

Wdowiszewski (Chem. Ztg. 37, 1069; 1913) hat das Verfahren von Emmerton-Macagno zur volumetrischen Bestimmung des Phosphors, beruhend auf der Reduktion der in dem abgeschiedenen Ammonphosphormolybdat enthaltenen Molybdänsäure durch Zink in schwefelsaurer Lösung und Titration des gebildeten Molybdänsesquioxids mit Kaliumpermanganat, weiter ausgebildet, da die Fehlerquellen des bisherigen Verfahrens, besonders die leichte Oxydierbarkeit des Sesquioxids nicht genügend beachtet worden ist.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Der Eisentiter der Kaliumpermanganatlösung, multipliziert mit 0,0163 ($\log = 0,21219 - 2$), ergibt den Titer auf Phosphor oder, multipliziert mit 0,0374 ($\log = 0,57287 - 2$), den auf Phosphoroxxyd.

Der in der üblichen Weise erhaltene gelbe Niederschlag wird mit 1%iger Salpetersäure bis zur Entfernung des Eisens ausgewaschen, dann mit kaltem Wasser zur Beseitigung der Salpetersäure. Hierauf löst man den Niederschlag in 4%igem Ammoniak und wäscht mit soviel heißem Wasser, daß das Filtrat etwa 30 ccm beträgt, gibt 80 bis 100 ccm verdünnte (1:4), heiße Schwefelsäure und 10 g reines granuliertes Zink hinzu und erwärmt auf dem Sandbade bis fast zum Sieden. Die reduzierte, graue, ganz klare Lösung gießt man jetzt in einen vorher mit einer genau bekannten Permanganatmenge (10—15 ccm) beschickten Kolben, spült den Reduktionskolben und das Zink mit verdünnter, heißer Schwefelsäure (1:10) nach und titriert den Überschuß des Permanganats mit einer Oxalsäurelösung zurück, die der Permanganatlösung genau gleichwertig ist. — In dieser Weise ausgeführt, ergibt das Verfahren mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Werte.

Schwefel.

Eisenerze enthalten häufig Beimengungen von sulfidischen Mineralien (Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz u. a.), sowie von Sulfaten (Schwerspat, Gips), so daß eine Bestimmung des Schwefelgehaltes öfter

auszuführen ist. Da für das Hochofenschmelzen die Form, in welcher der Schwefel in den Erzen auftritt, gleichgültig ist, wird nur der Gesamtschwefelgehalt bestimmt, zumal die getrennte Bestimmung ziemliche Schwierigkeiten verursacht.

Der Schwefel wird in Schwefelsäure übergeführt und als Bariumsulfat gewogen.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich nach Ledebur (Leitfaden, 10. Aufl. S. 46) wie folgt: Man mischt in einem Porzellan- oder Glasmörser 3 g des feinzerriebenen Erzes innig mit der gleichen Menge eines Gemisches von 15 Teilen Natriumkaliumcarbonat mit 1 Teil Salpeter und erhitzt im Platintiegel anfänglich gelinde, später bis zur mäßigen Rotglut etwa 20 Minuten lang, hütet sich jedoch, die Temperatur allzusehr zu steigern, weil sonst Sulfate verflüchtigt werden könnten. Aller Schwefel wird hierdurch in Schwefelsäure übergeführt. Die gesinterte Masse wird nach dem Erkalten mit heißem Wasser ausgelaugt und samt dem Rückstande in einen Meßkolben von 300 ccm übergeführt. Nach der Auffüllung bis zur Marke filtriert man durch ein trockenes Filter, entnimmt 250 ccm (2,5 g der Probe) und dampft unter Zusatz von Salzsäure in einer Porzellanschale zur Trockne. Den erkalteten Rückstand nimmt man mit wenigen Tropfen Salzsäure und 50–100 ccm Wasser auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, bis das Durchlaufende durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.

Die Fällung geschieht in der Weise, daß man das etwa 300 ccm betragende Filtrat zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise unter beständigem Rühren siedende Bariumchloridlösung hinzufügt, bis man beobachtet, ob die weiter zugesetzten Tropfen noch eine Trübung erzeugen oder nicht. Es läßt sich das an der Stelle, wo die Tropfen einfallen, ganz gut erkennen, deutlicher allerdings, wenn man den Niederschlag etwas absitzen läßt. Nach Beendigung der Fällung erhitzt man mit einer kleineren Flamme noch weitere 10 Minuten, läßt darauf den Niederschlag sich gut absetzen und filtriert. Der Niederschlag wird möglichst im Becherglase schon durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, dann auf dem Filter noch so lange, bis das Durchlaufende durch einen Tropfen Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird getrocknet, im Porzellantiegel nicht zu stark geblüht, nachdem man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter gesondert eingeäschert hat und gewogen. BaSO_4 enthält 13,73 ($\log = 1,13780$)% Schwefel.

Hat man sich durch einen blinden Versuch überzeugt, daß das Salzmisch nicht vollständig schwefelfrei ist, so muß der in der angewandten Menge ermittelte Schwefelgehalt vom Gesamtschwefel in Abzug gebracht werden.

Titansäure.

Für die Bestimmung der in Eisenerzen, namentlich schwedischen und norwegischen Magneteisensteinen, häufig vorkommenden Titansäure sind zahlreiche gewichtsanalytische und maßanalytische Verfahren vorgeschlagen worden. Die meisten von ihnen weisen recht bedeutende

Schwierigkeiten auf oder sind zeitraubend und zum Teil ungenau, wie vergleichende Arbeiten von Koenig (St. u. E. **34**, 405; 1914) und Neumann und Murphy (ebenda S. 588) gezeigt haben.

Ein Verfahren, nach welchem Titan unmittelbar, ohne Rücksicht auf vorhandenes Eisen, Tonerde, Kieselsäure bestimmt werden kann, ist das zuerst von Knecht und Hibbert (Journ. Soc. Chem. Ind. **1909**, 189) vorgeschlagene und von Neumann und Murphy (St. u. E. a. a. O.) weiter ausgebildete Methylenblau-Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Umsetzung von Titantrichlorid und Methylenblau in salzsaurer Lösung nach der Gleichung:



Methylenblau wird hierbei entfärbt; die verbrauchte Menge desselben ist genau proportional der vorhandenen Titanchloridmenge.

Zur Herstellung der Lösung verwendet man Medizinalmethylenblau (Merck); leider kann man nicht durch Abwägen des Farbstoffes eine Normallösung herstellen, da derselbe nur rund 80% Methylenblau enthält. Man stellt am besten Lösungen mit 3,9 bzw. 7,8 g Methylenblau im Liter her, von denen 1 ccm = 0,001 bzw. 0,002 g Titan entspricht. Lösungen, schwächer als 0,85 g/l, geben undeutliche Endpunkte; solche mit mehr als 19,5 g erschweren das Ablesen an der Bürette.

Die Einstellung der Methylenblaulösung geschieht auf 15%ige Titanchloridlösung (Merck) oder auf käufliche, chemisch reine Titansäure; erstere enthält aber Eisen, letztere Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde usw. Man muß daher im ersteren Falle das Eisen nach Rothe ausschütteln und den Titangehalt besonders feststellen (siehe S. 136). Die käufliche Titansäure muß man erst reinigen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man 5 g Substanz mit 3 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Flußsäure, raucht im Luftbade ab, schmilzt die kieselsäurefreie Titansäure mit Kaliumbisulfat, löst in Schwefelsäure (1:3), fällt die Titansäure nach dem Verfahren von Bornemann und Schirmeister (St. u. E. **31**, 708; 1911) mittels Ammoniak, nachdem zuvor das Eisen mit Cyankalium in komplexes Salz übergeführt wurde. Der erhaltene Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gesättigt (Verfahren von Rossi); nunmehr fällt man durch Einleiten von Schwefeldioxyd und Kochen die reine Titansäure, die gegläht wird.

Die Reduktion des Titans zu Trichlorid muß unter besonderen Vorichtsmaßregeln geschehen, weil die Trichloridlösung sich an der Luft sofort wieder oxydiert. Man reduziert die salzsaure Titanlösung in einem bedeckten Becherglase mit einigen Stücken granulierten Zinks unter Zusatz von etwas Zinkstaub 20 Minuten lang und filtriert nachher schnell in einen Erlenmeyerkolben, der mit Kohlendioxyd gefüllt ist. Um das bei der Filtration etwa oxydierte Titan wieder zu reduzieren, verschließt man den Kolben, wie in Fig. 7 angegeben, mit einem Bunsenventil, hängt an einem Platindraht einen frisch blank gemachten Zinkstab hinein, erhitzt noch 10 Minuten unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, gibt den Zinkstab heraus, spült ab und titriert, wobei man die Spitze der Bürette unmittelbar durch das Bunsenventil

steckt. Die Lösung muß stark salzsauer und fast auf Siedetemperatur erhitzt sein; man verwendet ein Volumen von etwa 150 ccm Flüssigkeit. Zum Schluß verschwindet die Blaufärbung langsamer, bis sie dann dauernd bestehen bleibt.

Die Menge des zu titrierenden Titans hat auf die Titration keinen Einfluß.

Eisen als Ferrosalz, ebenso Tonerde, Silicium, Calcium, Alkalien, Zink, Arsen, Phosphor, Magnesium stören die Titration nicht, wohl aber Zinnchlorür, Vanadinoxydul, Wolfram und schweflige Säure. Es lassen sich leicht ganz kleine Titanmengen neben großen Eisenmengen bestimmen. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: 1 g gebeutelte Substanz wird mit Ätzkali und etwas Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel aufgeschlossen, die Schmelze in konzentrierter Salzsäure gelöst und in einen Meßkolben filtriert. Alsdann entnimmt man einen abgemessenen Teil, versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure, reduziert mit etwa 2 g Zinkstaub und einigen Zinkkörnern und verfährt, wie oben angegeben.

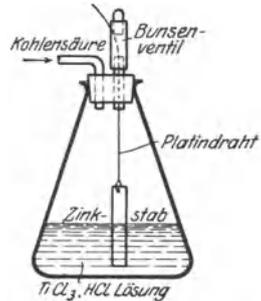


Fig. 7. Reduktionskolben.

Kohlendioxyd

zu bestimmen ist selten erforderlich; wenn doch, so erfolgt es durch Ermittlung des Gewichtsverlustes, den das Erz oder der Zuschlag im Fresenius-Willschen Apparate beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erleidet (vgl. auch Bd. I, S. 212ff. über ein genaueres Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd).

Die Untersuchung der Zuschläge.

In Betracht kommen nur Kalkstein und Dolomit, worin hauptsächlich Kieselsäure, Eisenoxydul, Tonerde, Kalk, Magnesia, seltener Phosphor, Mangan und Schwefel zu bestimmen sind. Die Untersuchung weicht nicht von der der Erze ab; für die Bestimmung von Kalk bzw. Magnesia sind der hohen Gehalte wegen entsprechend kleine Einwagen zu machen, für die übrigen, meist nur in kleinen Mengen vorhandenen Stoffe aber größere Einwagen (1–3 g) in Arbeit zu nehmen.

Die Untersuchung der Schlacken.

Sie hat gleichfalls nur wenig Besonderheiten. Eisenreiche Schlacken von den Frischprozessen sind wie schwerlösliche Erze zu behandeln. Thomasschlacken enthalten viel Phosphorsäure und werden nach dem Gehalte an dieser gehandelt; ihre Bestimmung ist deshalb sehr häufig auszuführen. Man verfährt mit entsprechend kleinen Proben, wie oben S. 156 beschrieben ist. Von besonderer Bedeutung ist die Bestim-

mung der im Ammoncitrat löslichen Phosphorsäure, doch darf bezüglich dieser auf den Abschnitt „Düngemittel“ verwiesen werden.

Eine nicht selten vorkommende Arbeit ist die volle Analyse von Hochofenschlacken, die ganz nach den Regeln der Silicatanalyse ausgeführt wird. Eine besondere Bestimmung erfordert der als Barium-, Calcium- und Mangansulfid in ihnen auftretende Schwefel; sie erfolgt nach dem Schwefelwasserstoffverfahren (Schulte), wie S. 222 bei Roh-eisen beschrieben ist.

Ein sehr abgekürztes, wenn auch nicht ganz genaues, so doch in der Regel genügendes Verfahren zur Bestimmung der hauptsächlichsten Bestandteile einer Hochofenschlacke gibt Textor (Journ. of anal. and appl. Chem. 7, 25; St. u. E. 14, 39 u. 178; 1894) an. Das Wesentliche ist, daß drei Proben abgewogen werden, um mehrere Stoffe gleichzeitig bearbeiten zu können. Probe I 1,325 g für Kalk und Magnesia; Probe II 0,5 g für Kieselsäure und Tonerde; Probe III 0,5 g für Schwefel. Probe I und II werden mit je 25 ccm heißem Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, hierauf 25 bzw. 10 ccm Salzsäure (1:1) zugefügt und bis zur völligen Zerlegung der Schlacke gekocht, wobei man durch Rühren die Abscheidung der gallertartigen Kieselsäure verhindert. Beide Proben oxydiert man hierauf mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft II zur Trockne und erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, I aber verdünnt man mit kaltem Wasser auf 300–350 ccm, versetzt allmählich (damit das Chlorammon die Magnesia in Lösung hält) mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak und füllt in einem Meßkolben auf 530 ccm auf; dann wird partiell filtriert und 250 ccm Filtrat = 0,625 g Schlacke für die Magnesia-, 200 ccm = 0,5 g Schlacke für die Kalkbestimmung aufgefangen. Beide Filtrate erhitzt man in Bechergläsern zum Sieden, setzt 25 bzw. 20 ccm Ammonoxalatlösung zu, kocht einige Sekunden, kühlt die Magnesiaprobe in kaltem Wasser, filtriert inzwischen den Niederschlag der Kalkprobe ab, wäscht aus, spritzt ihn vom Filter, löst in Schwefelsäure und titriert mit Kaliumpermanganat.

Die Magnesiaprobe füllt man auf 300 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter 240 ccm = 0,5 g Schlacke ab und gießt in ein mit 10 ccm Natriumphosphatlösung und 10 ccm konzentriertem Ammoniak beschicktes Becherglas. Zur Beschleunigung der Fällung wird während 10 Minuten Luft durch die Flüssigkeit getrieben.

Inzwischen ist Probe II genügend lange erhitzt. Man kühlt das Glas rasch an der Luft und erwärmt den Rückstand gelinde mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure. Währenddem filtriert man den Magnesianiederschlag, wäscht aus, bringt das nasse Filter in den Platintiegel, erhitzt gelinde bis nach erfolgter Verkohlung des Filters, dann stark und glüht den Niederschlag zum Wägen. Probe II wird jetzt mit heißem Wasser verdünnt, aufgeköcht, die Kieselsäure abfiltriert und ausgewaschen, das Becherglas 4–5 mal mit heißem Wasser ausgespült und dieses Wasser für sich filtriert, die Kieselsäure von den Becherglaswänden auf das Filter gebracht, die nassen Filter im Tiegel erhitzt, verascht, geglüht und gewogen. Aus den vereinigten Filtraten fällt man die Tonerde mit geringem Überschuße von Ammoniak, filtriert durch Saugen ab, wäscht

aus, glüht den nassen Niederschlag und wägt. Die geringen Mengen Eisenoxyd werden als Tonerde gerechnet. Ist der Eisengehalt größer, so wird eine besondere Probe gelöst, darin das Eisen titrimetrisch bestimmt und von der Tonerde in Abzug gebracht. Mangan befindet sich zum Teil beim Magnesianiederschlag. Für manganreiche Schlacken eignet sich das Verfahren nicht. In Probe III bestimmt man den Schwefel, indem 150 ccm heißes Wasser, etwas Stärkelösung, 15 ccm Jodlösung, (1 ccm = 0,1% S), hierauf 30 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt und mit Jodlösung zu Ende titriert wird.

Prüfung der Erze auf Reduzierbarkeit nach Wiborgh.

Eine erst in den letzten Jahren dem Arbeitsgebiete des Eisenhüttenlaboratoriums zugewachsene Untersuchung ist die der Eisenerze auf Reduzierbarkeit. Diese Eigenschaft der Erze ist für das Zugutemachen so wichtig, daß die Ausarbeitung eines Verfahrens, sie zahlenmäßig festzustellen, welcher sich Wiborgh (Jern. Kont. Annal. 52, 280; St. u. E. 17, 804; 1897) unterzogen hat, als ein recht verdienstvolles Werk anerkannt werden muß.

Durch Kohlenoxyd reduzierbare Erze werden bekanntlich als leicht reduzibel, nur durch Kohlen-

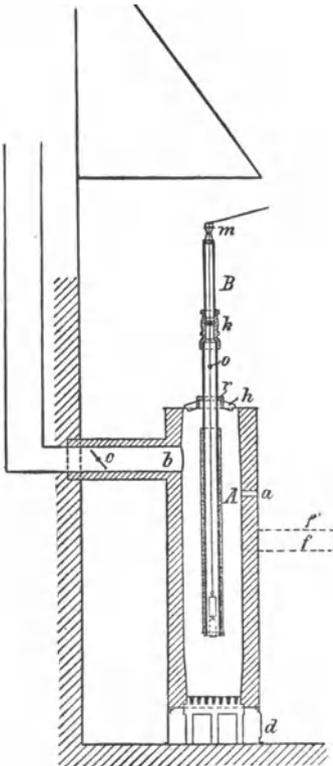


Fig. 8. Reduktionsapparat nach Wiborgh.

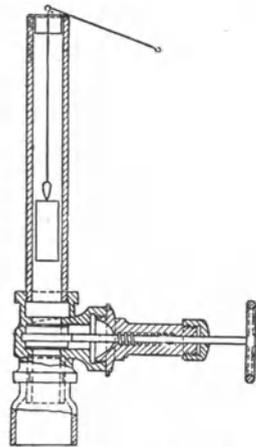


Fig. 9. Reduktionsapparat nach Wiborgh.

stoff reduzierbare als schwer reduzibel bezeichnet. Die Reduzierbarkeit hängt ab vom Sauerstoffgehalt und von der Dichte, und zwar

derart, daß sie zu ersterem in geradem, zu letzterer in umgekehrtem Verhältnisse steht. Hiernach reicht die chemische Analyse allein nicht aus zur Beurteilung des wahren Wertes eines Erzes, sondern es ist noch nötig zu wissen, wie leicht reduzierbar die betreffende Eisensauerstoffverbindung ist, aus welcher das Erz besteht. Die diesbezügliche Untersuchung zerfällt in die Reduktion des Erzes und in die chemische Analyse des Erzeugnisses.

Der Reduktionsapparat besteht aus einem zylindrischen Gaszeuger (Fig. 8 und 9) von 0,25 m Durchmesser und 1,2 m Höhe, in dem zentral ein eisernes Rohr von 50 mm lichtem Durchmesser eingehängt ist, innerhalb dessen die Erzproben von dem Kohlenoxydgas umspült werden. Als Brennstoff dient Holzkohle. Das Reduktionsrohr wird zum Schutze mit feuerfestem Ton umkleidet, den man durch Drahtwicklungen festhält; am oberen Ende sitzt eine Muffe mit Schieber und darüber ein engeres Rohr von 33 mm lichtem Durchmesser, beide zusammen 1,6 m lang und mit dem unteren Ende 25 cm vom Roste entfernt.



Fig. 10.
Reduktions-
vorrichtung.

Das Reduktionsverfahren. 8–10 g des zerkleinerten Erzes (durch ein Sieb von 19 Maschen auf 1 qcm gegangen) werden in einer Kapsel aus Drahtgewebe von der aus Fig. 10 zu ersehenden Gestalt mit nierenförmigem Querschnitte (drei solcher Kapseln, die zur Verhinderung etwaiger Einwirkung des einen Erzes auf das andere durch Bleche getrennt sind, können gemeinsamer Behandlung unterliegen) an einem Draht in das Reduktionsrohr eingehängt, eine Stunde lang in der Höhe festgehalten, in welcher die Temperatur 400° beträgt, und dann eine weitere Stunde in dem untersten, heißesten Teile des Rohres belassen. Wiborgh fand im Reduktionsrohr folgende Temperaturen:

unter dem oberen Ende	Temperatur
500 mm	400°
900 „	525°
1200 „	700°
1500 „	800–880°

Das Gas enthält 3–3,5% CO₂ und 32–30% CO.

Nach erfolgter Reduktion müssen die Proben im Gasstrom erkalten.

Analyse des reduzierten Erzes. Ein Teil der Eisenoxyde ist zu metallischem Eisen, ein anderer zu Glühoxyduloxyd Fe₆O₇ reduziert; außerdem hat sich Kohlenstoff auf ihnen abgeschieden. Die Sauerstoffmenge, welche das Erz noch enthält, wird als der Oxydationsgrad des Eisens bezeichnet; man gibt ihn an im Verhältnisse zu dem Sauerstoffhöchstgehalt, den das Eisenoxyd besitzt. Folgende Bestimmungen sind auszuführen: 1. des Kohlenstoffgehaltes, 2. des gesamten Eisengehaltes, 3. des Gehaltes an metallischem Eisen, 4. des Oxydationsgrades.

1. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgt, wie weiter unten S. 176 bei der Analyse des Eisens beschrieben, durch Oxydation mit Chromschwefelsäure.

2. Die Bestimmung des metallischen Eisens geschieht sehr einfach durch Messen des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffes. Je nachdem, ob die Reduktion mehr oder weniger vollständig ist, wird 0,2–1 g Erz eingewogen, in einen Probierzylinder *a* (Fig. 11) gebracht, mit einigen Kubikzentimetern Wasser übergossen; man verschließt mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen, durch welchen ein Trichter *b* und ein Gasabfüllungsrohr *s* führen; letzteres verbindet den Reagierzylinder mit der Wulffschen Flasche *c*, von deren

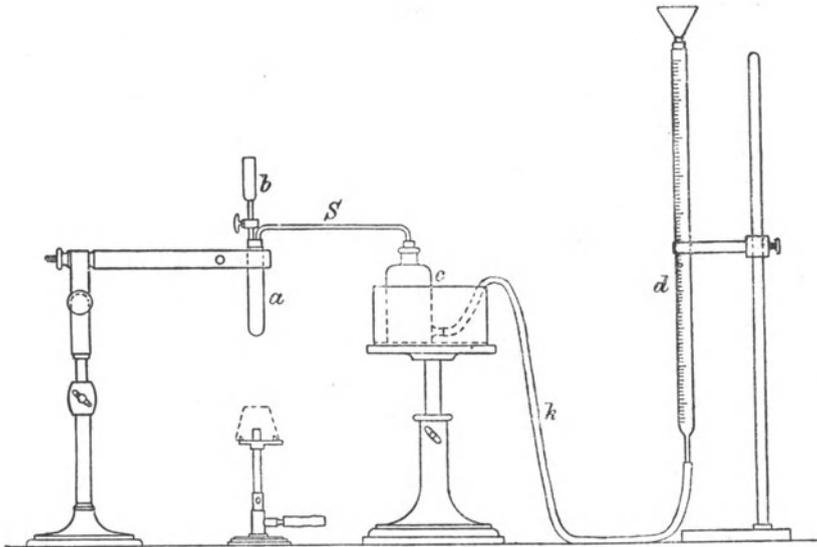


Fig. 11. Apparat zur Bestimmung von metallischem Eisen in Erz.

unterem Tubus der Kautschukschlauch *k* nach der Bürette *d* geführt ist. Flasche *c* hat etwa 200 ccm Inhalt und ist annähernd zu $\frac{4}{5}$ mit sehr verdünnter Kalilauge gefüllt behufs Absorption etwa entwickelter Kohlenensäure. Ist der Probierzylinder mit der Probe verschlossen, so wird er in einem Becherglase mit 20° warmem Wasser auf diese Ausgangstemperatur gebracht, durch Bewegen der Bürette in *c* Atmosphärendruck hergestellt und der Wasserstand in *d* abgelesen. Nachdem man sich durch Heben und Senken von *d* und abermaliges Ablesen überzeugt hat, daß der Apparat dicht ist, läßt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:8) aus Trichter *b* nach *a* fließen, worauf die Lösung des Eisens beginnt. Nach einstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt man vorsichtig bis zum Sieden, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Während des Lösens wird die Bürette gesenkt, damit niemals erheblicher Überdruck in *a* und *c* entsteht. Die Flasche *c* steht

in einem GefaÙe mit Wasser und wird auf möglichst gleich hoher Temperatur gehalten, *a* nach Beendigung der Lösung auf dieselbe Temperatur gebracht. Man stellt jetzt die Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* wieder auf gleiche Höhe ein, liest ab und ersieht aus dem Unterschiede die Menge des entwickelten Gases.

Nach der Gleichung $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ entwickelt 0,1 g Eisen 40,17 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck; das abgelesene Volumen ist auf das Normalvolumen zu reduzieren und durch 40,17 ($\log = 1,60391$) zu dividieren; der Quotient ergibt dann die Menge des zu Metall reduzierten Eisens.

3. Den Gesamt-Eisengehalt ermittelt man im ursprünglichen sowohl als im reduzierten Erze nach einem der oben beschriebenen maÙanalytischen Verfahren.

4. Bestimmung des Oxydationsgrades. Man bestimmt zuerst im rohen Erze das Oxydul, dann im reduzierten Erze die Summe des als Oxydul vorhandenen und des metallischen Eisens durch Titrieren einer unter AusschluÙ der Luft hergestellten Lösung, wie oben (S. 135) angegeben ist, und hat dann in den unter 2–4 gewonnenen alle erforderlichen Angaben, um den Oxydationsgrad des Erzes in beiden Zuständen zu berechnen.

Die höchste Oxydationsstufe, das Eisenoxyd, habe den Oxydationsgrad 100; dann ergeben sich für die niederen Oxyde folgende Oxydationsgrade:

Oxyd	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_6\text{O}_9$	100
Oxyduloxyd	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{O} = \text{Fe}_6\text{O}_8$	88,9
Glühoxyduloxyd	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2 \text{O} = \text{Fe}_6\text{O}_7$	77,8
Oxydul	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3 \text{O} = \text{Fe}_6\text{O}_6$	66,7

Aus den Analysenergebnissen (Gesamt-Eisengehalt $n\%$, Summe Eisen als Oxydul und als Metall vorhanden $= m\%$, metallisches Eisen $= r\%$) erhält man den gesuchten Oxydationsgrad nach folgenden Gleichungen:

$$\text{im rohen Erz: } n \cdot \frac{3}{2} : (n-m) \frac{3}{2} + m = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m}{3n}\right) 100;$$

$$\text{im reduzierten Erz: } (n-r) \frac{3}{2} : (n-r) - (m-r) \frac{3}{2} + (m-r) = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m-r}{3(n-r)}\right) 100.$$

5. Bestimmung des Reduktionsgrades. Als MaÙ für die Reduzierbarkeit, Reduktionsgrad, ist angenommen die Menge des reduzierten Eisens, ausgedrückt in Prozenten des gesamten Eisengehaltes im rohen Erz. Er wird aus den unter 3 und 2 gewonnenen Ergebnissen berechnet.

In dem MaÙe, als durch Gas allein das Erz zu metallischem Eisen reduziert wird, ist es leicht reduzierbar. Die beiden höheren Oxyde

gehen erst in Glühoxyduloxyd über; nachdem diese Oxydationsstufe erreicht ist, entsteht metallisches Eisen, nicht aber Oxydul oder eine noch niedrigere Oxydationsstufe.

B. Untersuchung des Eisens.

Alle Eisensorten (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) enthalten neben Eisen jederzeit Kohlenstoff, Silicium und Mangan, von welchen drei Stoffen der Charakter der Legierung abhängt, sowie ferner Schwefel, Phosphor und Kupfer, Nickel, Arsen und Titan, Zinn als Verunreinigungen. In vielen Fällen wird es auch möglich sein, Aluminium, Sauerstoff, Stickstoff usw. nachzuweisen. Chrom und Wolfram, Nickel, Molybdän und Vanadium bilden jedoch wichtige Bestandteile mancher Stahlsorten, sowie der zu ihrer Herstellung verwendeten Legierungen und erheischen deshalb Berücksichtigung. Da somit die Bestandteile der Eisensorten in der Regel bekannt sind, so kommt man nur selten in die Lage, eine qualitative Untersuchung vornehmen zu müssen, es sei denn, daß es gilt, die Anwesenheit eines der vier zuletzt genannten Metalle oder Arsen und Titan nachzuweisen. Das Verfahren ist dann entweder aus dem oben über qualitative Untersuchung der Erze Gesagten zu entnehmen, oder es ist dasselbe wie bei der quantitativen Untersuchung, der wir uns sofort zuwenden können.

Die Probenahme (vgl. S. 122 und Bd. I, S. 8).

Bei der Probenahme von Roheisen und schmiedbarem Eisen hat man den Umstand nicht außer acht zu lassen, daß die Probestücke in ihrer Gesamtheit selten so gleichartig zusammengesetzt sind, daß man durch Anbohren oder Abschlagen eines beliebigen Stückchens derselben Genüge geleistet hat.

Wie die metallographische Untersuchung (Bauer-Deiß, Probenahme von Eisen und Stahl 1912 und Abschnitt: Heyn, Metallographische Untersuchungsverfahren) dargetan hat, zeigen sich mitunter die größten Verschiedenheiten in der Zusammensetzung z. B. einer Roheisenmassel, je nachdem man die Probe an den Masselrändern oder aus der Masselmitte entnommen hat; das gleiche gilt für gewalztes Flußeisen oder Stahl. Deshalb muß als Regel gefordert werden, daß die Entnahme der Proben wirklich dem Durchschnitt entsprechen, da sonst die Untersuchungsergebnisse Abweichungen ergeben können, die die Fehlergrenzen der Untersuchungsverfahren oft um ein Vielfaches überschreiten. Im allgemeinen wird bei allen Eisenproben, soweit sie sich durch schneidende Werkzeuge bearbeiten lassen, die Forderung zu stellen sein, die Späne mittels einer Hobelmaschine über den ganzen Quer- oder Längsschnitt zu entnehmen.

Bauer und Deiß (a. a. O.) geben für die Einzelheiten der Probenahme die folgenden Ratschläge: Sind durch die vorhergehende metallographische Untersuchung grobe Unregelmäßigkeiten in der chemischen Zusammensetzung des Probegutes nachgewiesen, und erscheint es daher

wünschenswert, die Zusammensetzung an verschiedenen Stellen des Querschnitts zu ermitteln, so muß unter Umständen zum Bohren, Abdrehen geschritten werden. Handelt es sich jedoch um eine Querschnittsanalyse, so ist nur Hobeln über den ganzen Querschnitt zulässig. Zu jeder vollständigen Analyse gehören daher genaue Angaben über Art der Entnahme der Späne, möglichst unter Beifügung einer Skizze.

Eine Hauptbedingung ist, daß die zu benutzenden Werkzeugmaschinen sauber sind, daß nicht Späne von anderen Proben auf ihnen liegen, daß alle Teile, die mit dem Probegut in Berührung kommen, frei von Öl, Fett, Seifenlösung usw. sind, und daß nichts von den letztgenannten Stoffen auf die bereits entnommenen Späne tropfen kann.

Das Reinigen der Probe hat besonders sorgfältig zu geschehen; meist handelt es sich um anhaftende Schmutzteile vom Lagern auf der Erde, Farb- und Lackanstriche, Rostansätze, die man mittels Abreiben mit Putzlappen, Lösungsmitteln für Farbe (Benzin, Petroleum, Alkohol, Äther), Drahtbürsten wird entfernen können. Gußhaut, Hammerschlag, Glühspan haften erheblich fester und müssen durch Hämmern, Feilen oder Abschmiegeln beseitigt werden.

Bei harten Probestücken sind für die Hobelarbeit Schnittgeschwindigkeit und Spanstärke nicht zu groß zu nehmen, da sonst leicht die Gefahr besteht, daß Stücke vom Schneidestahl abbrechen und in die Untersuchungprobe geraten; die Folge ist ein falsches Ergebnis der Untersuchung. Auf den Boden gefallene Späne sind nicht aufzunehmen. Stets ist darauf zu achten, nichts von den erhaltenen Spänen, groben wie feinen zu verlieren, was dadurch erreicht wird, daß man das Probestück mit starkem Glanzpapier einrahmt; die Späne sammeln sich alsdann auf der Papierumhüllung an und werden am besten in eine Glasflasche geschüttet.

Gehärteter Stahl ist vor Entnahme der Späne auszuglühen; $\frac{1}{4}$ -ständiges Glühen bei etwa 750–800° C (oberhalb des Perlitpunktes) mit anschließendem, langsamem Erkaltenlassen bei 600° ist ausreichend; nachher kann die Abkühlung schneller erfolgen. Das Glühen geschieht am besten im offenen Holzkohlenfeuer; zieht man es vor, im Ofen (Muffel- oder Röhrenform) auszuglühen, so empfiehlt es sich, vor oder hinter die Probe Holzkohlenstücke zu legen, um starke Zunderbildung zu vermeiden; letztere würde eine oberflächliche Entkohlung herbeiführen. Zu bemerken ist noch, daß Mangan, Nickel den Perlitpunkt in tiefere Temperaturzonen herabdrücken; dieser Umstand ist daher bei der Abkühlung nach erfolgtem Ausglühen zu beachten.

Gewisse Legierungen und naturharte Stähle lassen sich auch nach dem Ausglühen mit Werkzeugen aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl nicht bearbeiten; in einigen Fällen wird man mit Werkzeugen aus Chrom-Wolframstahl zum Ziele kommen. Weißes Roheisen darf nicht geglüht werden, da sich Temperkohle ausscheiden kann.

Läßt sich das Probegut in keiner Weise bearbeiten, wie z. B. bei weißem Roheisen, Stahleisen, Spiegeleisen, Ferromangan, so bleibt nichts weiter übrig, als an verschiedenen Stellen Stücke abzu-

schlagen und diese zu zerkleinern. Dies geschieht in der Weise, daß man mit einem mittelschweren Handhammer von der Oberkante der durchgeschlagenen Massel her möglichst flache Splitter loszuschlagen sucht; das gleiche erfolgt von der Unterkante nach der Masselmitte zu, da es sehr schwer ist, ein vollständiges Stück des Querschnittes in gehöriger Feinheit zu erhalten. Die Zurückführung der einzelnen gewonnenen Stücke auf das Mindestmaß ist, um nicht eine zu große Handprobe zu erzielen, schon bei der Probenahme an Ort und Stelle durchzuführen. Mit Sand und Rost behaftete Ränder sind zu entfernen. Die weitere Zerkleinerung erfolgt mittels Handhammers auf dem Amboß oder auch durch ein Fallwerk und schließlich im Handstahlmörser. Für weißes Roheisen eignet sich zur Zerkleinerung sehr gut ein Roh-eisenklopfer (Kayßer, St. u. E. 27, 1353; 1907). Nach Verjüngung der so erhaltenen Probe gemäß dem bei Erzen üblichen Verfahren (Viertelsprobe) bis zu einem Gewicht von etwa 60 g wird das Probegut durch ein Sieb von ungefähr 50 Maschen auf den Quadratcentimeter hindurchgetrieben.

Liegt die Probe in Drahtform vor, so schlägt man die einzelnen Drähte breit, schneidet von jedem der Drähte schmale Abschnitte ab und mischt diese zu einer Durchschnittprobe.

Besondere Maßnahmen erfordern Probestücke aus Hart- und Tem-perguß. Eine Durchschnittprobe über den ganzen Querschnitt wäre wertlos. Hat dagegen eine vorangehende Gefügeuntersuchung die Tiefe der einzelnen Schichten (bei Hartguß z. B. weiße Rinde, gesprenkelte Übergangszone und grauer Kern) festgestellt, so entnimmt man durch Abhobeln oder Bohren zuerst Späne aus der grauen, dann aus der mittleren Zone; die übrigbleibende, nicht bearbeitbare Rinde wird wie weißes Roheisen behandelt.

Die Probenahme von grauem Roheisen ist namentlich für Gießereien von großer Bedeutung, da die Stapelung der Vorräte nach der chemischen Zusammensetzung zu erfolgen hat, um eine sachgemäße Gattierung zu gewährleisten. Nun ist jedoch die Forderung, bei Roh-eisenmasseln Späne über den ganzen Querschnitt zu entnehmen, schwer erfüllbar, kostspielig und zeitraubend. Nur bei fertigen Gußstücken, die auf der Drehbank bearbeitet werden, kann diese Forderung leicht erfüllt werden; man hat nur die Späne zu sammeln, die beim Abdrehen des Werkstückes auf der Drehbank in verschiedenen Zeitabständen entfallen, sorgfältig zu mischen und durch Viertelsprobe auf ein geringes Maß zu bringen.

Bei Roheisenmasseln empfiehlt es sich die Probe durch Bohren zu entnehmen, und zwar, wenn zugänglich, mittels einer Horizontal-bohrmaschine oder Drehbank, da es bei diesen Vorrichtungen am besten vermieden wird, daß Sand von den Masselrändern in die Probe gerät. Die entnommenen Masseln (Fig. 12) werden bei *b*, *b*¹ durchgeschlagen; hierauf wird das mittlere Bruchstück mit einer Stahldrahtbürste, soweit dies möglich ist, von anhaftendem Sand befreit und bei *a* mit einem Bohrer von 10–15 mm Durchmesser durchbohrt. Der Bohrer muß vorher sorgfältig von Öl und sonstigen Unreinigkeiten gesäubert werden.

Das Bohren erfolgt trocken und wird, wie in Fig. 13 angedeutet, der mit *a* angedeutete Teil verworfen; ebenso läßt man den mit *c* bezeichneten Teil unberührt und sammelt nur die aus dem Bohrbereich *b* entstammende Späneprobe.

Es hat sich durch Versuche gezeigt, daß je nach der Tiefe des Bohrloches oft recht beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung gefunden werden, daher müssen die aus *b* erhaltenen Späne zunächst sorgfältig gemischt und diese in gleichen Anteilen aus einer jeden Probemasse zu einer Sammelprobe vereinigt werden. Aus dieser Probe wird

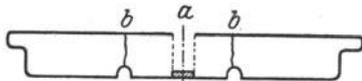


Fig. 12. Probenahmestück.

durch Viertelteilung eine Untersuchungsprobe im Gewichte von etwa 150 g gewonnen.

Da die Späne nie gleichmäßig groß sind und es auch nicht zu vermeiden ist, daß Graphitblättchen aus dem Eisen herausfallen, wird man für ganz genaue Untersuchungen die Probe durch Absieben in mehrere (2–3) Unterteile von gleicher Spangröße zerlegen, die Gewichte dieser Unterteile feststellen und von jedem derselben einwiegen im Verhältnis ihrer Gewichte entnehmen und sie zu einer Gesamteinwaage vereinigen.

Was die Probemenge anbetrifft, so entnimmt man von Wagenladungen zu 10 t 3, von 15 t 4, zu 20 t 5 Masseln. Ist augenscheinlich das Roh-eisen auf den Wagenladungen nicht gleichmäßig, so bleibt es dem Probenehmer überlassen, mehr Masseln zu entnehmen. Einzelne Masseln, die äußerlich erkennbar (andere Form, Rostüberzug u. a.) nur zum Ausgleich des Gewichtes benutzt sind, werden von der Probenahme ausgeschlossen.

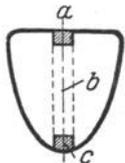


Fig. 13. Probenahme durch Bohren.

Für Flußeisen gilt wegen der stets vorhandenen Seigerungserscheinungen (Gefügeuntersuchung!) im allgemeinen die Regel, Probespäne nur durch Hobeln über den ganzen Querschnitt zu entnehmen.

Handelt es sich, namentlich für Betriebszwecke, um die schnelle Ermittlung des einen oder anderen Bestandteiles einer Flußeisenprobe, so wird man von dem immerhin zeitraubenden Abhobeln Abstand nehmen und die gewünschte Menge Späne durch Anbohren gewinnen.

Das Lösen der Probe.

Als Lösungsmittel kommen meistens Salz- und Salpetersäure in Frage, und zwar von ersterer solche vom spez. Gew. 1,12, von letzterer 1,20. Die Lösungsmengen sind für je 1 g ungefähr 10–15 ccm, für jedes weitere Gramm 5 ccm mehr. Da beim Lösen eine mehr oder minder heftige Gasentwicklung zu erwarten ist, muß man für genügend große Lösungsgefäße sorgen, damit nicht Verluste durch Übersäumen entstehen. Der beim Lösen in Salpetersäure auftretenden Wärmeentwicklung begegnet man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser und

fügt die Säure nach und nach zu. Späterhin beendigt man die Lösung durch mäßiges Erwärmen auf einer Heizplatte.

Die Behandlung schwerer löslicher Eisenproben (Ferrosilicium, Ferrochrom) wird bei den einzelnen Untersuchungsverfahren angegeben werden.

Silicium.

a) In Roheisen und schmiedbarem Eisen: Je nach dem Siliciumgehalte wägt man von grauem Roheisen 1–2 g, von weißem Roheisen und schmiedbarem Eisen 2–5 g in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in einer Porzellanschale, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtriert und glüht. Dieses umständliche Verfahren hat gute Ergebnisse, ist aber zeitraubend. Man hat es deshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschließens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure mit Flußsäure wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmäßig einige Male mit etwas Ammoncarbonat behandelt, um sicher sämtliche Schwefelsäure auszutreiben.

Ein verhältnismäßig einfaches und rasch durchführbares Verfahren zur Reinigung von durch Eisenoxyd stark rotgefärbter gegläuhter Kieselsäure besteht darin, daß man dieselbe in einem kleinen Becherglase mit Salzsäure (1 : 1) übergießt, einige Tropfen Zinnchlorürlösung zusetzt und so lange bei mäßiger Temperatur erhitzt, bis die Kieselsäure farblos geworden ist. Alsdann filtriert man ab, wäscht einigemal mit salzsäurehaltigem, darauf mit heißem, destilliertem Wasser, glüht und wägt.

Will man das Filtrat zur Phosphorbestimmung verwenden, so muß man die Schale nach dem Eindampfen behufs Zerstörung der Nitrate und Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure etwa während 30 Minuten auf Rotglut erhitzen; alsdann nimmt man nach dem Erkalten mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf, dampft nochmals vorsichtig ein, löst wiederum in Salzsäure, filtriert, glüht und wägt.

Ist der Phosphorgehalt der Probe nicht zu hoch (unter 0,5%), so kann die Lösung derselben gleich gut in Salzsäure erfolgen; man verfährt alsdann weiter wie oben angegeben.

Rubricius (St. u. E. 25, 1012, 1444; 1905) verfährt in der Weise, daß er die möglichst feine Eisenprobe in Schwefelsäure (1 : 2) löst. Nachdem die stürmische Gasentwicklung beendet ist, setzt man vorsichtig konzentrierte Salpetersäure zu und kocht ein. Etwa ungelöst gebliebene Späne werden aufs neue mit Salpetersäure behandelt, bis alles gelöst ist. Das Einkochen wird so lange fortgesetzt, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten löst man die breiige Masse in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, kocht auf und filtriert.

Das Verfahren ist gleich gut anwendbar sowohl für Roheisen als Stahl und ist in $1\frac{1}{2}$ Stunden ausführbar, jedoch ist zu bemerken, daß das Verfahren in der Regel etwas zu niedrige Ergebnisse liefert, da es selbst beim Abrauchen der Schwefelsäure nicht mit Sicherheit gelingen will, die Kieselsäure gänzlich unlöslich zu machen.

Für Betriebszwecke ist das Verfahren immerhin anwendbar, da es in kürzerer Zeit durchführbar ist als die voranstehenden.

b) In Ferrosilicium. Solches vom Hochofen herrührend (bis 15%) ist in Salzsäure unter Zusatz von Brom löslich, das im elektrischen Ofen erzeugte (bis 90%) muß hingegen zuvor aufgeschlossen werden.

Man löst von ersterem 1 g in 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 2 ccm Brom unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Lösen verdampft man zur Trockne und verfährt weiter wie unter a) angegeben.

Für die Untersuchung des hochprozentigen Ferrosiliciums hat Herwig (St. u. E. 37, 338; 1917) das folgende Verfahren in Vorschlag gebracht: Das im Diamantmörser zertrümmerte Ferrosilicium wird durch ein Feinsieb getrieben, das 2700 Maschen auf 1 qcm enthält. Hiervon werden nach inniger Durchmischung 0,5 g eingewogen und mit 15 g Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel¹⁾ gemischt. Die Mischung muß besonders vorsichtig vorgenommen werden und ganz gleichmäßig sein, da sonst bei der später eintretenden heftigen Reaktion zwischen Silicium und Sauerstoff leicht feine Teilchen aus dem Tiegel geschleudert werden (Vorsicht, Augenschutz!). Der offene Tiegel wird mit einer Eisenzange umfaßt und über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis der Tiegelinhalt sich bräunlichschwarz färbt und zusammensintert; es ist dies nach ungefähr 2 Minuten der Fall. Danach erhitzt man mit großer Flamme des Bunsenbrenners weitere 2–3 Minuten unter stetem Schwenken des Tiegels. Der Aufschluß ist vollendet, wenn alles gut zusammengeschmolzen ist und die Schmelze ruhig fließt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in ein Becherglas oder besser in einen hohen Porzellanbecher gebracht und angewärmtes destilliertes Wasser zugegeben, bis der Tiegel damit bedeckt ist. Ist die heftige Reaktion, die durch das sich zersetzende Superoxyd entsteht, beendet, so wird der Tiegel zuerst mit verdünnter Salzsäure abgespült und schließlich mit warmem Wasser nachgewaschen. Der Inhalt des Lösungsgefäßes wird nach und nach mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt, bis sich alles Lösliche gelöst hat; gleichzeitig beobachtet man, ob noch ungelöste Ferrosiliciumteilchen auftreten. Ist dies ausnahmsweise der Fall, so wird der Aufschluß, am besten unter etwas längerer Einwirkung der Bunsenflamme wiederholt. Danach führt man die Lösung in eine Porzellanschale über und dampft zur Trockne ein, nimmt nach dem Erkalten mit Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab. Da die Filtrate von hochprozentigem Ferrosilicium meist noch etwas gelöste Kieselsäure enthalten, ist ein nochmaliges Abdampfen unbedingt erforderlich. Will man sich von der Reinheit der geglähten Kieselsäure überzeugen, so verflüchtigt man sie durch Schwefelsäure und Flußsäure.

¹⁾ Bei der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf, erhältlich.

Die Bestimmung des Siliciums in **Ferrochrom** erfolgt in gleicher Weise wie im Ferrosilicium. — Da das Natriumsuperoxyd manchmal Kieselsäure enthält, so ist es vor dem Gebrauch daraufhin zu prüfen.

Titan.

Aus titanhaltigen Erzen gelangt das Element auch in das Roheisen; in den schmiedbaren Eisenarten findet es sich dagegen nicht mehr, es sei denn in absichtlich erzeugten Titaneisenlegierungen; immerhin ist der Gehalt nur gering und beträgt wenige Zehntel Prozente.

Die Bestimmung des Titans gründet sich auf die Beobachtung Ledeburs (St. u. E. 14, 810; 1894), wonach sich die durch Lösen des Eisens in Salpetersäure gebildete Titansäure vollständig in Salzsäure löst, solange Eisenchlorid im Überschuß vorhanden ist. Die Abscheidung der Titansäure erfolgt, wenn man das Eisenchlorid durch Äther entfernt und den Rückstand zur Trockne verdampft.

25 g Eisen werden in etwa 150 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unter Abkühlung gelöst und in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Zur Abscheidung der Kieselsäure verfährt man wie bei Silicium (S. 173). Hat man etwaigen Graphit in der Muffel verbrannt und die Kieselsäure mit Flußsäure verflüchtigt, so kann man den verbliebenen Rückstand auf zurückgebliebene Titansäure prüfen.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird möglichst stark eingedampft (50 ccm) und in Anteilen von je 10 ccm mit 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) im Ätherschüttelapparat mit Äther behandelt. Die erhaltenen eisenarmen Flüssigkeiten, in denen sich Titansäure zum Teil schon flockig ausgeschieden hat, werden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und durch Wasser das Lösliche in Lösung gebracht. Die zurückbleibende Titansäure wird nunmehr abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. $\text{TiO}_2 = 60,05$ ($\log = 1,77852$) $\%$ Titan.

Die Titanbestimmung kann auch nach dem S. 162 angegebenen Methylenblauverfahren nach Neumann und Murphy vorgenommen werden.

Nach Knecht (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 734; 1913) läßt sich Titanchloridlösung sehr genau auch mit einer eingestellten Eisenchloridlösung und Methylenblau als Indicator titrieren. Das Verfahren eignet sich gut zur Bestimmung des Titans im Ferrotitan.

Man schließt 0,5 g der sehr fein geriebenen Probe mit der fünf- bis sechsfachen Menge Eschka-Mischung (2 Teile gut gebrannte Magnesia, 1 Teil wasserfreie Soda) auf, feuchtet die stark gesinterte Masse mit ganz wenig Wasser durch und löst mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen auf. Die Lösung wird in einem Meßkolben zu 500 ccm aufgefüllt, und zwar werden für jede Titration 100 ccm = 0,1 g Einwaage abpipettiert. Zu der abgemessenen, in einen Erlensmeyer-Kolben gebrachten Titanlösung setzt man 60—70 ccm konzentrierte Salzsäure und 4—5 Zinkgranalien zu; hierauf wird der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen und während der ganzen Zeitdauer der Reduktion Kohlendioxyd durchgeleitet. Sind die Zinkkörner ziemlich aufgebraucht, so gibt man noch einige zu und setzt

zum Schluß 3 g feingeraspeltes Zink hinzu und erhitzt vorsichtig bis zum eben beginnenden Sieden; auf keinen Fall darf man die Lösung siedend lassen. Nach Lösung des Zinks, stellt man die Kohlensäure ab, gibt durch den Stopfen einen Tropfen verdünnter Methylenblaulösung zu der heißen Lösung und titriert sofort mit Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, wobei die Bürettenspitze durch den Stopfen in den Erlenmeyer-Kolben eingeführt wird. Der Farbenumschlag ist äußerst scharf. Die Einstellung der Eisenchloridlösung erfolgt nach dem Permanganatverfahren.

Kohlenstoff.

Den Kohlenstoff kennen wir im Eisen bekanntlich in vier Abarten, von denen zwei, der krystallinische Graphit und die amorphe Temperkohle, als freie Körper dem Eisen eingelagert, die beiden anderen an Eisen gebunden vorhanden sind, und zwar teils in fest bestimmter chemischer Bindung als Carbidkohle, teils in Legierung mit dem Eisen als Härtungskohle. In der Regel begnügt man sich mit der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes; doch gibt es auch Verfahren zur Einzelbestimmung des Graphites oder der Temperkohle bzw. beider zusammen (nicht aber neben einander) sowie der Carbidkohle; die Härtungskohle kann nicht unmittelbar bestimmt werden; sie ergibt sich aus dem Unterschied zwischen dem Gesamtkohlenstoff und der Summe von Graphit, Temperkohle und Carbidkohle.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes erfolgt entweder durch unmittelbare Verbrennung des Eisens mit dem Kohlenstoffe auf trockenem oder auf nassem Wege oder durch vorgängige Trennung des Eisens mittels Lösung oder Verflüchtigung und Oxydation des Kohlenstoffes im Lösungsrückstande. In der Regel kommt der Kohlenstoff als Kohlendioxyd zur Wägung; nach den neueren Verfahren jedoch auch zur Messung.

Die älteren Verfahren sind durch die Anwendung des elektrischen Ofens und der damit verknüpften Zeitersparnis sehr in den Hintergrund gedrängt worden. Eine ausführliche Zusammenstellung derselben findet man in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (1893, S. 280ff.).

1. Die unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege nach Sarnström.

Das Verfahren beruht auf der Lösung der Eisenprobe in einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure in der Siedehitze, wobei der Kohlenstoff größtenteils zu Kohlendioxyd verbrannt wird, während ein geringer Anteil in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Durch eine besondere Vorrichtung werden diese zu Kohlendioxyd verbrannt, oder wie Corleis (St. u. E. 14, 581; 1894) gezeigt hat, wird die Entstehung der Kohlenwasserstoffe durch Zusatz von Kupfersulfat zum Lösungsgemisch nahezu vollständig verhindert.

Der Chemiker-Ausschuß des V. D. E. hat das Verfahren in letzterer Form als „Leitverfahren“ zur Bestimmung des Kohlenstoffes an-

genommen. Es eignet sich für alle Eisenarten und Eisenlegierungen mit Ausnahme reicher Siliciumeisen und Chromeisen, welche durch das Säuregemisch nur unvollkommen zerlegt werden.

Die erforderlichen Lösungen werden wie folgt erhalten:

1. Chromsäurelösung: Die gesättigte Lösung krystallisierter Chromsäure enthält etwa 450 g in 250 ccm Wasser. Vor dem Gebrauch erhitzt man die Lösung nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden, indem man auf den Kolben ein Kühlrohr aufsetzt und einen Strom kohlendioxydfreier Luft hindurchsaugt. Hierdurch werden die etwa vorhandenen organischen Stoffe zerstört. Die Lösung ist vor Staub zu schützen.

2. Kupfersulfatlösung: 200 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in 1 l Wasser gelöst.

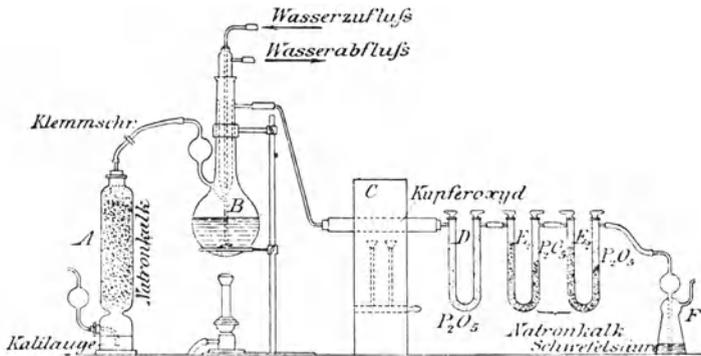


Fig. 14. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach Sarnström-Corleis.

3. Kalilauge: 60 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser. Sie dient zum Auffangen des Kohlendioxyds, falls man nicht vorzieht, für denselben Zweck Natronkalkröhren zu benutzen.

Der Apparat (Fig. 14) besteht aus einem Luftreiniger *A*, dem Entwicklungskolben *B*, einem Verbrennungsrohr *C* mit Kupferoxyd, das auch durch eine Platinrohrschleife oder durch ein mit Platinschnitzeln gefülltes Quarzrohr ersetzt werden kann, von denen das erste *D* zum Trocknen dient und Phosphorsäureanhydrid enthält, während die beiden anderen *E*₁ und *E*₂ zur Aufnahme des Kohlendioxyds mit Natronkalk und zum Zurückhalten etwa vom Gasstrome fortgeführter Feuchtigkeit im zweiten Schenkel oben mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt sind. Diesen folgt eine Waschflasche *F* mit konzentrierter Schwefelsäure behufs Verhinderung des Zurücktretens von Feuchtigkeit aus dem Sauer in die Röhren. Die U-Röhren haben eingeschliffene Glasstopfen zum Abschlusse von der Luft beim Wägen. Gerstner und Ledebur schalten zwischen dem Verbrennungsrohr *C* und U-Rohr *D* noch ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure ein, um den Verbrauch an Phosphorsäureanhydrid herabzumindern. Letzteres befindet sich

übrigens zweckmäßig in U-Rohren mit oben zugeschmolzenen Schenkeln. Der wichtigste Teil ist der Lösungskolben *B*, dessen Abmessungen aus Fig. 15 zu entnehmen sind.

Der Kühler *a* befindet sich innerhalb des Kolbenhalses, in den er bei *b* eingeschliffen ist; der Rand des Kolbenhalses ist zu einem kleinen Trichter *c* erweitert, um einen Flüssigkeitsverschluß herstellen zu können. Seitlich ist ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr in die Kolbenwand eingeschmolzen mit kugelförmiger Erweiterung behufs Verhinderung etwaigen Rücktrittes von Säure in den Luftreiniger und mit einem Trichter zum Einfüllen der Säuren; den Verschluß des letzteren bildet ein eingeschliffener langstieliger Stopfen. Das Einlaßrohr für die Säure darf nicht unter 6 mm weit sein, weil sonst leicht Verstopfungen eintreten. Das Eintragen der Probe erfolgt mittels eines an einem Platindrahte hängenden Glaseimerchens *e* oder durch den weiten Trichter *d*.

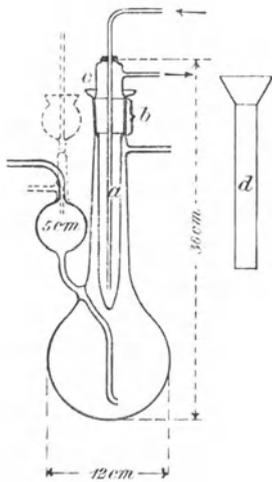


Fig. 15. Lösokolben nach Corleis.

den Apparat. Hierauf wird der Kolben mit dem Verbrennungsrohre, dieses mit den U-Röhren verbunden und abermals 5 Minuten Luft durchgeleitet. Nun werden die Absorptionsröhren geschlossen, abgelöst, nach etwa 10 Minuten langem Liegen im Wagezimmer kurz geöffnet, mit einem weichen Waschleder oder einem seidenen Tuche abgerieben, auf die Wage gebracht und nach 5 Minuten gewogen. Nach dem Wiedereinschalten der Röhren wird die Probe eingetragen, in die Trichter des Kolbenhalses etwas Wasser oder Schwefelsäure gegeben und die Säuremischung erhitzt.

Die Einwage beträgt je nach dem Kohlenstoffgehalte des Probe-gutes 0,5–5 g. Während der Verbrennung wird ein ganz schwacher Luftstrom durch den Apparat geleitet. Die Flamme unter dem Kolben ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit nach 10–15 Minuten ins Sieden kommt. Das Sieden wird 2–3 Stunden lang unterhalten, hierauf die Flamme entfernt und etwa 2 l Luft durch den Apparat gesaugt. Die Natronkalkröhren werden dann geschlossen und für das Wägen vorbereitet, wie oben beschrieben.

Ausführung: Nachdem der Verbrennungskolben mit 20 ccm gesättigter Chromsäurelösung, 150 ccm Kupfersulfatlösung und 200 ccm Schwefelsäure (1:1) beschickt, behufs Mischung der Flüssigkeiten gut umgeschüttelt, das Kühlwasser angelassen (es fließt zweckmäßig in entgegengesetzter Richtung, wie die Pfeile angeben) ist, und die Flammen unter dem Verbrennungsrohre angezündet sind, wird die Säuremischung erhitzt und etwa 10 Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Entfernen der Flamme stellt man die Verbindung mit dem Luftreiniger her und leitet etwa 10 Minuten lang einen mäßig starken Luftstrom durch

Es hat sich herausgestellt, daß bei Anwendung von Kupfersulfat die Menge des als Kohlenwasserstoffe usw. entweichenden Kohlenstoffes ziemlich gleichmäßig ist und im Durchschnitte nahezu 2% beträgt; infolgedessen kann man bei Betriebsproben das Verbrennungsrohr weglassen und den Verlust an Kohlenstoff durch entsprechend höhere Einwagen ausgleichen. Wiegt man dann anstatt 2,7281 g 2,782 g oder statt 5,4562 g 5,564 g ein, so entspricht je 0,01 g gewogenes Kohlendioxyd 0,1 bzw. 0,05% Kohlenstoff.

Bei Weglassung des Verbrennungsrohres und Anwendung der von Corleis empfohlenen U-Röhren mit schräg gerichteten Verbindungsrohren läßt sich der Apparat viel gedrängter aufstellen.

Gerstner (St. u. E. 14, 589; 1894) vereinfacht den Lösungskolben dadurch, daß er das Zuleitungsrohr für die Schwefelsäure in den außerhalb des Kolbens angeordneten Kühler verlegt. Eine andere verbesserte Form gibt Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 1034; 1900) an. Noch

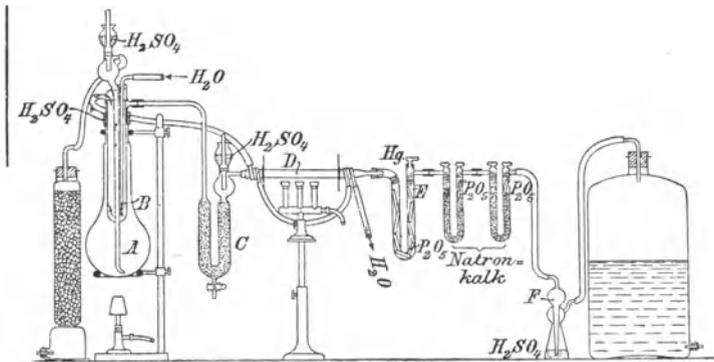


Fig. 16. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach Wüst.

zweckmäßiger ist aber der Lösungskolben von Wüst (St. u. E. 15, 389; 1895) (Fig. 16); auch dieser hat das genannte Rohr im Kühler *B*, welcher jedoch wieder in den Kolben *A* hineinragt; die Schliffstelle für die Dichtung im Kolbenhalse ist nicht am Kühlrohr selbst, sondern an einer besonderen Dichtungskappe angebracht und der Trichter für den Flüssigkeitsverschluß auf 3–4 cm erhöht. Diese Anordnung hat den großen Vorzug, daß man den einfacher gestalteten Kolben nach unten wegziehen kann, ohne daß eine Schlauchverbindung gelöst werden muß. Das Vortrocknen des Gases mittels Schwefelsäure erfolgt vor dem Verbrennungsrohre *D* in einem U-förmig gestalteten Perlenrohre *C* mit Ablaufbahn und Fülltrichter, der durch Schliffstopfen geschlossen ist. Man gewinnt mit diesem Rohre die Möglichkeit, die Schwefelsäure zu erneuern, ohne eine Verbindung lösen zu müssen. Die Anordnung vor dem Verbrennungsrohr ist jedoch nicht zu empfehlen, da nach Ledeburs Beobachtungen die Schwefelsäure nach dem Durchleiten der Gase einen ziemlich starken Geruch entwickelt, welcher an den des Aldehyds erinnert und vermuten läßt, daß unter Einwirkung der Chromsäure auf die

Kohlenwasserstoffe eine in Schwefelsäure lösliche Verbindung entstehe, welche der Verbrennung im Kupferoxyd entgeht. Als Brennrohr verwendet Wüst ein mit Kupferoxyd gefülltes und an den Enden mit Wasser gekühltes Platinrohr, das viel rascher heiß wird als ein Glasrohr und dem Zerspringen nicht ausgesetzt ist.

Es ist zu beachten, daß das Sarnströmsche Verfahren für hochprozentiges Ferrosilicium, Ferrochrom und wolframhaltiges Eisen, wie schon angedeutet, nicht anwendbar ist, da diese Eisenarten entweder gar nicht oder nur unvollständig angegriffen werden. Soll daher in den bezeichneten Eisenarten der Kohlenstoff bestimmt werden, so muß, falls nicht eine Einrichtung zum Verbrennen der Probe im elektrischen Ofen vorhanden ist, der Chloraufschluß vorhergehen.

Der Apparat hierfür besteht aus einem Entwicklungskolben für Chlorgas oder einer Flasche mit verflüssigtem Chlor, einer mit Wasser gefüllten Waschflasche, einem zweiten Waschgefäße mit konzentrierter Schwefelsäure, einem U-Rohre mit glasiger Phosphorsäure, einem Verbrennungsofen mit einem mindestens 16 mm weiten, am Austrittsende rechtwinklig umgebogenen Brennrohr und einem Becherglase mit Schwefelsäure zur Verhinderung des Zurücktretens von Luft, in welches das Brennrohr eintaucht. Das Ganze ist unter einem gutstehenden Dunstabzug aufzustellen.

In den Chlorgasentwickler von etwa $1\frac{1}{2}$ l Inhalt bringt man ein durch Zusammenreiben erzeugtes Gemisch von 190 g Braunstein und 280 g Kochsalz und, wenn die Gasentwicklung beginnen soll, 350 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:2). In das Brennrohr schiebt man ein Schiffchen von Porzellan, in dem die Probe (0,5–1 g) in sehr dünner Schicht ausgebreitet ist, stellt alle Verbindungen her, beginnt durch schwaches Erhitzen des Kolbens mit der Chlorentwicklung, verdrängt alle Luft aus Waschgefäßen und Brennrohr durch längeres Hindurchleiten von Chlor, entzündet an dem Austrittsende die erste Flamme und erst allmählich nach Maßgabe des Fortschrittes in der Verflüchtigung auch die übrigen. Obgleich Eisenchlorid schon in niedriger Temperatur entsteht und sich verflüchtigt, so muß doch, um auch schwerflüchtige Chloride zu vertreiben, zuletzt auf Rotglut erhitzt werden. Trotzdem bleibt immer außer Chromchlorid auch Manganchlorür zurück (Hampe, Chem. Ztg. 14, 1777; 1890). Ist alles verflüchtigt, so läßt man im Chlorstrom erkalten und bringt das Schiffchen in ein Becherglas mit kaltem Wasser, um Chlor und Chloride wegzulösen. Chromchlorid ist nicht löslich; hat man also chromhaltiges Eisen mit Chlor behandelt, so muß dem Lösen ein Glühen im Wasserstoffstrom in einem zweiten Brennrohre vorausgehen, wodurch lösliches Chromchlorür erhalten wird. Man spritzt den Kohlenstoff aus dem Schiffchen in das Becherglas, filtriert auf ein Asbestfilter und verbrennt ihn in Chromsäure, wie oben beschrieben wurde.

2. Abscheidung des Kohlenstoffes durch Weglösen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes.

Die Zahl der Lösungsmittel für das Eisen unter Zurücklassung des Kohlenstoffes ist groß, die Reihe der Verfahren lang; die meisten sind

unvollkommen und genügen den heute an die Genauigkeit der Ergebnisse gestellten Anforderungen keineswegs. Es sei hierunter das noch hie und da für kohlenstoffreiche Eisenarten angewandte Verfahren von Mc Creath (St. u. E. 7, 13; 1887; 11, 50; 1891) beschrieben.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyer-Kolben, gießt das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf etwa 30–40°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung, und binnen 25 bis 30 Minuten hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefel-eisen usw. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtrieren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtriert nun auf ein ausgeglühtes Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Durchsichtigkeit auf etwa durchs Filter gegangene Kohleteilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Äther und trocknet bei sehr niedriger Temperatur. Man verbrennt den abgeschiedenen Kohlenstoff entweder nach Sarnström oder im elektrischen Ofen.

3. Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom.

Weitaus am häufigsten und wegen der erheblichen Zeitersparnis gegenüber den vorher beschriebenen Verfahren wird heute die unmittelbare Verbrennung der Eisenprobe im Sauerstoffstrom mittels des elektrischen Ofens nach Mars (St. u. E. 29, 1155; 1909) ausgeführt.

Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen nicht nur in der Vereinfachung der ganzen Versuchsanordnung, sondern damit auch in der Einfachheit der Bedienung derselben, so daß hierdurch eine große Sicherheit zur Erreichung richtiger Ergebnisse gewährleistet wird.

Schon Neumann (St. u. E. 28, 128; 1908) hat auf die unmittelbare Verbrennung des Kohlenstoffs mit Hilfe eines elektrischen Ofens (von W. C. Heraeus, Hanau) hingewiesen; nur ist dieser Ofen für Betriebszwecke etwas zu groß und von Mars (a. a. O.) durch eine kleinere Ausführungsform ersetzt worden.

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, die hochoverhitzte Eisenprobe durch einen Sauerstoffstrom vollständig zu verbrennen, wobei sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert wird; letztere wird entweder in geeigneter Weise absorbiert und gewogen oder volumetrisch bestimmt. Es ist darauf zu achten, daß die Verbrennungstemperatur im Ofen sich zwischen 1000 und 1200° C bewegt; über 1200° hinauszugehen, ist nicht ratsam, da hierbei leicht eine Durchschmelzung der Platinteile eintreten kann.

Wenngleich die meisten Eisenarten vollständig verbrannt werden, so ist dies bei Ferromangan, Spiegeleisen, Chromeisen und Siliciumeisen

nur unter Beifügung eines Zuschlages möglich. Von solchen seien genannt: Wismutesquioxyd, Zinkoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige, Kupferoxyd, Kobaltoxyd u. a. — Um sicher zu sein, daß die zuzusetzenden Oxydationsmittel weder Kohlendioxyd entwickeln, noch organische Substanz enthalten, glüht man die mit dem Zuschlag beschickten Porzellanschiffchen zuvor im elektrischen Ofen aus. Diese Maßnahme hat jedoch den Nachteil, daß die geschmolzenen Zuschläge häufig den Schiffchenrand übersteigen und so die Schiffchen zum Ankleben an das Porzellanrohr geneigt machen, abgesehen davon, daß die Wirkung des Zuschlages bedeutend herabgesetzt wird. Man vermeidet den Übelstand, wenn man eine ausreichende, abgewogene Menge des Zuschlagsmittels auf die eingewogenen Späne streut, nachdem man vorher den durchschnittlichen Kohlendioxydgehalt des Mittels festgestellt hatte und nach der Verbrennung das der abgewogenen Menge entsprechende Kohlendioxyd von der erhaltenen Gesamtkohlendioxydmenge in Abzug bringt.

Der Ofen nach Mars besteht aus einem Heizrohr aus feuerfestem Ton, das mit Platindrähten, Platinfolie oder auch mit Nickelstahl- oder Chromnickelstahldraht umwickelt ist; manche Heizrohre enthalten in der Tonmasse eingebetteten Platindraht. Die Firma H. Seibert, Berlin (St. u. E. 37, 213; 1917) hat einen Ofen hergestellt, dessen Heizkörper aus Carborundumstäben besteht. Diese sind unschmelzbar und unverbrennlich und werden erst bei Temperaturen über 1700° unbrauchbar; die Öfen bewähren sich gut. Durch den elektrischen Strom gelangen die Wickeldrähte infolge Widerstandes zum Glühen. Das horizontal gelagerte Heizrohr von etwa 25 mm lichter Weite ist an den beiden Enden in Schamotteringe eingebettet und von einem weiten Eisenmantel umgeben; der Zwischenraum ist zum Wärmeschutz mit Asbestwolle ausgefüllt. Im Innern des Heizrohres lagert auf eisernen Klemmringsen das zur Aufnahme der Verbrennungsschiffchen dienende Verbrennungsrohr aus Porzellan oder Quarzglas. Die ganze Länge des Ofens beträgt etwa 25 cm. Von Porzellanrohren (etwa 50 cm lang, bei 15–30 mm lichter Weite) wählt man außen glasierte, innen jedoch unglasierte, da glasierte Oberflächen leicht ein Anbacken der Verbrennungsschiffchen verursachen. Der Stromverbrauch beträgt bei 220 Volt etwa 3–4 Amp. Einer Überlastung des Ofens begegnet man mittels eines Vorschaltwiderstandes; außerdem schaltet man ein Ampèremeter ein. Zur genauen Ermittlung der Temperatur bedient man sich eines Thermoelementes von Le Chatelier mit zugehörigem Galvanometer; man führt es an dem Ende des Porzellanrohres ein, wo der Sauerstoff eintritt. Die Drähte sind durch Quarzrohre voneinander isoliert und werden durch 2–3 darüberschobene Specksteinzylinder in der Schwebe gehalten. Die Lötstelle führt man bis in die Ofenmitte und schützt sie vor Verunreinigung durch verbrennendes Eisen durch eine darüber geschobene dünnwandige Quarzglasshaube. Die freien Drahtenden werden durch denselben Gummistopfen gezogen, der die Zuführung des Sauerstoffes durch ein Glasrohr vermittelt.

Die Firma W. C. Heraeus, Hanau (Elektrot. Zeitschr. 1919, Heft 51) liefert für den Mars-Ofen eine selbsttätige Regelungs- vorrichtung für die

Stromzufuhr. Neben einer Stromersparnis von 50% und mehr, liegt der Hauptvorteil in der sicheren, selbsttätigen Einschaltung einer bestimmten Temperatur und daher Arbeitersparnis und Sicherung gegen Fehler durch Unachtsamkeit.

Die zur Verbrennung dienenden Schiffchen aus unglasiertem Porzellan besitzen eine Länge von 10–12 cm, bei 12–14 mm Breite. Vor dem Gebrauch sind sie wegen des anhaftenden Staubes in der Muffel auszulühen und im Exsiccator aufzubewahren.

Der zur Verwendung gelangende Sauerstoff wird am geeignetsten aus Stahlzylindern mittels eines Reduzierventils entnommen. Letzteres erlaubt die Zufuhr eines geregelten Sauerstoffstromes in beliebiger Stärke.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes ist eine Trocknung und Reinigung des Sauerstoffes vorzunehmen. Zu diesem Zwecke leitet man ihn durch eine Waschflasche mit Kalilauge, hierauf durch eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure, an die man zweckmäßig noch ein Natronkalk- und Phosphorpentoxydrohr anschließt.

a) Die Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Nachdem der Ofen auf Dichtigkeit geprüft ist, werden die zur Reinigung, Trocknung und Absorption der Verbrennungsgase dienenden Vorrichtungen angeschlossen (Fig. 17); diese bestehen aus einem mit Chromsäureanhydrid gefülltem U-Rohr zur Entfernung der gebildeten schwefligen Säure, einem mit konzentrierter Schwefelsäure und Bimssteinstücken gefülltem Rohr, sowie einem solchen mit Phosphorpentoxyd zur Beseitigung der Feuchtigkeit; es folgen der Kaliapparat mit eingeschliffenem Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxydrohr, den man besser durch 2 Natronkalkrohre ersetzt; an die Absorptionsgefäße ist noch eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure angeschlossen, um jene vor eindringender feuchter Außenluft zu schützen.

Nunmehr leitet man einen mäßig starken Strom Sauerstoff durch die ganze Vorrichtung, schaltet den Kaliapparat bzw. Natronkalkrohr aus und wägt sie, nachdem sie einige Zeit im Wägezimmer gestanden und mit einem trockenen Tuche abgewischt worden waren. Während dieser Zeit heizt man den Ofen an.

Die Einwage beträgt bei Stahl gewöhnlich 1 g, bei kohlenstoffreichen Proben 0,2–0,5 g; man breitet sie gleichmäßig in dem Schiffchen aus. Ist die Temperatur auf ungefähr 900° gestiegen, führt man das Schiffchen mittels eines Messing- oder Kupferstabes, dessen Ende zu einem Haken umgebogen ist, in die Mitte des Porzellanrohres ein, so daß es bis nahe an das Le Chatelierelement heranreicht. Während dieser Zeit bleibt der Sauerstoffstrom abgestellt. In rascher Weise werden die Absorptionsvorrichtungen angeschlossen, die Temperatur auf 1000–1050° gesteigert und die Sauerstoffzufuhr derart geregelt, daß ein nicht zu schwacher Gasstrom gebildet wird. Sobald die Verbrennung einsetzt, wird fast der gesamte Sauerstoff verbraucht, was sich durch plötzliches Stocken des Gasstromes hinter dem Verbrennungsrohre kenntlich macht. Es muß daher die weitere Sauerstoffzufuhr durch das Reduzierventil derart

geregelt werden, daß trotzdem ein schwacher Gasstrom durch die Absorptionsgefäße streicht, andernfalls ein Zurücktreten der Absorptions- bzw. Trocknungsflüssigkeiten erfolgt. Ist die Zündung eingetreten,

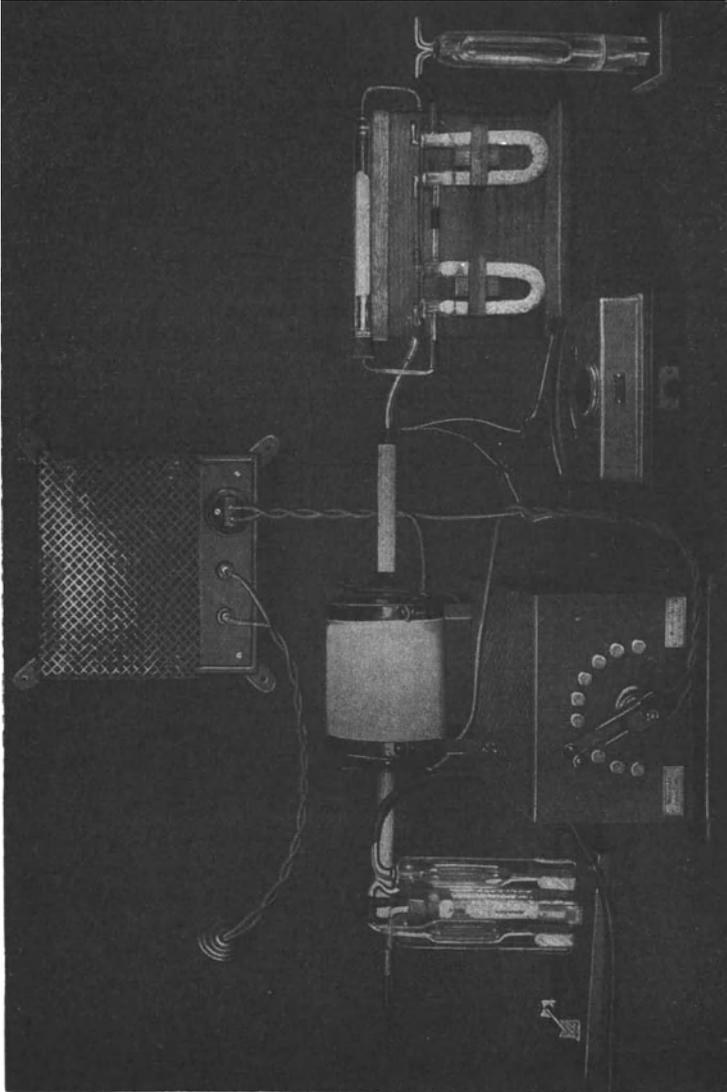


Fig. 17. Gravimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Mars.

so läßt sich das an einer plötzlichen Zunahme der auftretenden Gasblasen erkennen. Man leitet nach erfolgter Verbrennung, wobei eine Temperatur von ungefähr 1150° erreicht wurde, noch eine Zeitlang einen

ziemlich raschen Strom von Sauerstoff durch die Vorlagen und stellt gleichzeitig die Heizvorrichtung ab.

Eine Steigerung der Temperatur über 1150° hinaus ist unbedingt zu vermeiden; einerseits wird durch eine höhere Temperatur leicht der Ofen geschädigt, andererseits schmilzt das Eisen vorzeitig und schließt dann leicht unverbrannten Kohlenstoff ein, der sich der Bestimmung entzieht.

Watters (Ir. Age 1910, 758) schaltet, um sich zu vergewissern, ob alles Kohlendioxyd aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben ist, einen Dreiweghahn zwischen dieses und das Trockenrohr und leitet einige Gasblasen rasch durch 2–3 cm stark verdünnte Natronlaugelösung (0,003 g im Liter), der Phenolphthalein als Indicator zugesetzt ist. 3 bis 4 Gasblasen würden die in einem Probierröhr befindliche Lösung entfärben, falls noch Kohlendioxyd vorhanden wäre; die etwa entgangene Kohlendioxydmenge ist so gering, daß die Bestimmung darunter nicht leidet. Gabler (St. u. E. 39, 1185; 1919) wies nach, daß namentlich bei Verbrennungen von Roheisen oberhalb 1150° Kohlenoxyd auftritt, und daß seine Entstehung auf die Reduktion des zuerst gebildeten Kohlendioxyds durch das im Schiffchen weiter zurückliegende Metall zurückzuführen ist. Bei der hohen Temperatur geht die Verbrennung zu plötzlich vor sich, es wird so viel Sauerstoff verbraucht, daß er das Kohlendioxyd nicht verdrängen kann. Bei Verbrennungen von Stahl tritt diese Reduktion nicht so leicht ein, weil die Raummenge des dabei entstehenden Kohlendioxyds viel geringer ist als bei einem Roheisen.

Will man das Kohlenoxyd unmittelbar nachweisen, so leitet man nach Brunck die Verbrennungsgase vor der Absorption durch die Natronkalkröhren durch eine mit Natriumacetat versetzte, verdünnte Palladiumchlorürlösung. Hierdurch wird Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei das sich ausscheidende Palladium als schwarze, feinst verteilte Trübung so deutlich sichtbar wird, daß man diese Reaktion als den besten qualitativen Nachweis von Kohlenoxyd bezeichnen darf.

Sämtliche Verbrennungen von Roheisen und Manganeisenlegierungen verlaufen glatt und liefern zuverlässige Ergebnisse, wenn man die Einwage mit der doppelten Menge Kobaltoxyd als Katalysator mischt, die Probe bei 850° einsetzt und die Temperatur langsam bis 1100 oder 1150° steigert. Nach 15–20 Minuten ist die Probe völlig entkohlt und sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. Das Verfahren hat noch den Vorteil, daß man nach dem Erkalten die Masse durch einfaches Ausklopfen aus dem Schiffchen entfernen und letzteres zu einer weiteren Verbrennung benutzen kann.

In allen Fällen ergibt sich der Kohlenstoffgehalt der Probe, wenn man die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße mit 0,2728 ($\log = 0,43586-1$) multipliziert. Da während der Wägung der letzteren die Temperatur des Ofens langsam auf etwa 900° zurückgegangen ist, kann sofort eine weitere Probe zur Verbrennung gebracht werden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Ferrochrom macht Koch (St. u. E. 38, 219; 1918) folgenden Vorschlag: man mischt 0,2–0,3 g innig mit der fünffachen Menge frisch geglühten Wismutoxydes in einem Porzellanschiffchen und verbrennt bei einer Temperatur, bei der kohlen-

stoffarmer Stahl im lebhaften Sauerstoffstrom schmilzt. Das Kohlendioxyd, das durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd geleitet wird, fängt man in zwei Absorptionsröhrchen auf, von welchen das erste mit etwas angefeuchtetem Natronkalk gefüllt ist, weil dieser das Kohlendioxyd in größerer Menge aufnimmt, während das zweite Kalk und Phosphorpenoxyd enthält.

Bauer und Deiß (Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, S. 121) haben das schon von Pettersson und Smitt (Ber. 23, 401, 1890), sowie von Aupperle (Journ. Americ. Chem. Soc. 28, 858; 1906) ausgeübte Verfahren, das Kohlendioxyd in Barytwasser aufzufangen und als Bariumsulfat zur Wägung zu bringen, namentlich für die Bestimmung in kohlenstoffarmen Eisenproben weiter ausgebildet. Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung wird dadurch erhöht, daß man den Kohlenstoff in einer Form zur Wägung bringt, die ein höheres Molekulargewicht besitzt als Kohlendioxyd (1 Atom C = 1 Molekül BaSO₄).

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in der oben beschriebenen Weise, nur wird an Stelle der Natronkalkröhrchen oder des Kaliapparates ein Kugelrohr mit Barytlauge mit nachfolgender Waschflasche, die ebenfalls Barytlauge enthält, angeschlossen. Zum Schutze gegen das Eindringen von Kohlendioxyd aus der Luft ist die Waschflasche mit einem Natronkalkrohr versehen.

Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß das Auswaschen des erhaltenen Niederschlages von Bariumcarbonat mit kohlenstofffreiem Wasser und unter Ausschluß des Luftkohlendioxyds zu geschehen hat. Alsdann wird dieses in einem Porzellantiegel in Salzsäure gelöst, Schwefelsäure zugegeben, und zur Trockne verdampft, um sämtliches Barytsalz in Bariumsulfat überzuführen. Für weitere Einzelheiten der Ausführung muß auf die Quelle verwiesen werden.

b) Die Bestimmung auf volumetrischem Wege.

Anstatt das bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom erhaltene Kohlendioxyd zu absorbieren und zur Wägung zu bringen, läßt sich dasselbe in eigens hierfür bestimmten Vorrichtungen auffangen und ähnlich wie die Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen volumetrisch ermitteln.

Der Zeitgewinn gegenüber dem ersten Verfahren ist recht erheblich, da sich eine Bestimmung in längstens 6 Minuten durchführen läßt.

Eine Vorrichtung zur volumetrischen Kohlenstoffbestimmung hat zuerst Scász (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 281; 1913 und Chem.-Ztg. 39, 482; 1915) angegeben. Sie besteht aus einem einfachen elektrischen Tiegelofen, der weder Vorschaltwiderstand, noch Meßvorrichtungen erfordert. Die Verbrennung der Probe erfolgt in einem beiderseits offenen Rohr, das von einem zweiten einseitig geschlossenen Porzellanrohr umgeben ist. Beide Rohre sind durch eine Doppelstopfbüchse aus Metall miteinander verbunden und gut gedichtet. Der Sauerstoff tritt an dem freien Ende des inneren Rohres ein, streicht über das im Tiegelofen ruhende Schiffchen, bewirkt die Verbrennung und drückt das entstandene Kohlendioxyd durch den Raum zwischen den Porzellanröhrchen, der mit

einem Gemisch von Kobaltoxyd und Schamotte gefüllt ist. Die Reinigungsrichtungen für den Sauerstoff sind die üblichen, nur ist noch ein mit Kupferoxyd oder Platinasbest gefülltes Rohr vorangesetzt, das erhitzt wird. Die Verbrennungsgase werden über feste Chromsäure geleitet, um gebildetes Schwefeldioxyd zurückzuhalten und treten dann durch einen Wasserkühler in die Gasbürette. Als Sperrflüssigkeit dient¹⁾ verdünnte Schwefelsäure (1:10). Hierauf bestimmt man das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds durch Absorption in einer Orsatpipette in bekannter Weise.

Wirtz (St. u. E. 33, 449; 1913) hat eine einfachere Vorrichtung (Fig. 18) zur volumetrischen Bestimmung des Kohlendioxyds vorgeschlagen¹⁾.

Das Verfahren besteht darin, daß man bei Stahlproben unter 0,5% C 2 g; über 0,5% 1 g; über 1,5% 0,5 g und über 4% 0,2 g einwägt, und sie in genau derselben Weise im elektrischen Ofen zur Verbrennung bringt, wie beim gewichtsanalytischen Verfahren angegeben ist, nur muß man, falls der Apparat längere Zeit nicht in Benutzung war, zuerst etwa fünf Minuten Sauerstoff hindurchleiten; alsdann schließt man mittels Quetschhahnes die Sauerstoffleitung, füllt die Bürette

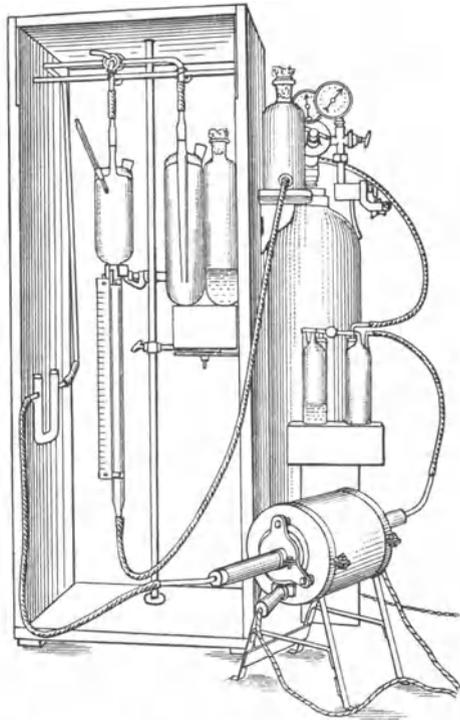


Fig. 18. Volumetrische Kohlenstoffbestimmung nach Wirtz-Mars.

des Gasuntersuchungsapparates mit Flüssigkeit und stellt die Niveauflasche auf den neben dem Absorptionsgefäß befindlichen Platz. Ist die Temperatur des Ofens mittlerweile auf 1150–1200° C gestiegen, so bringt man das Porzellanschiffchen mit der abgewogenen Probe in den Ofen, stellt schnell die Verbindung zwischen Ofen und Gasuntersuchungsapparat her, öffnet den Quetschhahn der Sauerstoffleitung erst vorsichtig, bis die Probe zu brennen anfängt, alsdann nach und nach mehr, und zwar derart, daß die Verbrennung höchstens 1 Minute in Anspruch nimmt. Sobald die Verbrennung vorüber ist, fällt die

¹⁾ Die Apparate sind bei den Firmen Paul Klees und Ströhlein & Co. in Düsseldorf erhältlich.

Flüssigkeit rasch, und man kann die Niveauflasche auf den Tisch stellen. Die Bürette, die entweder in Prozente eingeteilt oder mit einer verschiebbaren Skala versehen ist, läßt man dann so weit auslaufen, daß die Einstellung auf den Nullpunkt erfolgen kann; inzwischen wurde die Verbindung zwischen Ofen und Gasuntersuchungsapparat unterbrochen. Nunmehr drückt man das in der Bürette befindliche Gas in die Absorptionspipette, holt dasselbe in die Bürette zurück und liest an der Skala die entstandene Volumverminderung ab, die den Kohlenstoffgehalt der Probe unmittelbar in Prozenten anzeigt.

Da das Volumen des Gases durch die jeweilige Temperatur und den Barometerstand beeinflußt wird, so macht sich eine Korrektur des abgelesenen Ergebnisses erforderlich. Hierfür werden den Untersuchungsapparaten Zahlentafeln beigegeben, aus denen unmittelbar die Einwiegewerte abzulesen sind, wenn zuvor der Barometerstand und die Temperatur des Kühlwassers im Büettenmantel abgelesen wird.

Die Untersuchung von Ferrolegerungen erfordert in gleicher Weise wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung einen Zuschlag.

Koch (St. u. E. 38, 220; 1918) macht darauf aufmerksam, daß mit Kohlendioxyd gesättigtes destilliertes Wasser als Sperrflüssigkeit im Anfange des Gebrauches Fehler verursacht, welche vermieden werden, wenn man das Wasser vorher schwach mit Schwefelsäure ansäuert. — Besondere Sorgfalt beanspruchen die mit Chrom und Nickel legierten kohlenstoffarmen Stähle; eine vollkommene Oxydation des Kohlenstoffes läßt sich dadurch erreichen, daß man auf die bei hoher Temperatur eingesetzte Probe den Sauerstoff unter Druck bis zur Verbrennung des Stahles einwirken läßt; man erkennt diesen Punkt an dem schnelleren Gang des Sauerstoffstromes. Eine Temperatur von 1150—1200° C wird bei sachgemäßer Behandlung in den meisten Fällen genügen.

4. Die kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz.

Sie beruht auf der Erscheinung, daß beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssigkeit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Die Farbe wird durch Eisenchlorid verändert; die Salpetersäure muß daher chlorfrei sein. Die Farbe des Eisennitrates macht man durch Verdünnen auf mindestens 8 cm unschädlich. Von den im Eisen häufiger auftretenden Stoffe sind Phosphor, Schwefel und Kupfer ohne jeden Einfluß auf die Farbe; Silicium und Wolfram geben unlösliche Säuren, die abfiltriert werden. Schwache Färbungen, wie sie zuweilen von Vanadium und Mangan erzeugt werden könnten, verschwinden beim Verdünnen auf 8 cm.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt nun derart, daß man die Farbe der Lösung des zu untersuchenden Eisens durch Verdünnen in Übereinstimmung bringt mit der einer auf ganz gleiche Weise und zu gleicher Zeit hergestellten Lösung von Normalstahl¹⁾ mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Die gelösten Kohlenstoffmengen stehen dann im umgekehrten Verhältnisse zu dem Volumen der Flüssigkeiten.

¹⁾ Zu beziehen mit Kohlenstoffgehalten von 0,10, 0,17, 0,27, 0,44, 0,67, 0,75 und 1,03 % vom staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Für Betriebszwecke hat sich herausgestellt, daß es vorteilhaft ist, Normalstähle von annähernd gleichem Kohlenstoffgehalt wie die zu untersuchenden Proben zum Vergleich heranzuziehen; auch geht man sicherer, Proben zu vergleichen, die demselben Herstellungsverfahren entstammen, z. B. Thomasflußeisen mit Thomasflußeisennormalstahl.

Das Verfahren ist anwendbar für alle Arten schmiedbaren Eisens mit Ausnahme der Chrom- und Nickelstähle, weil die grüne Farbe der Nickel- und die gelbe der Chromlösung die der Kohlenstofflösung verändert. Nichtanwendbar ist das Verfahren bei Proben, die entweder zu schnell abgekühlt oder ausgeglüht wurden.

Erkaltet Eisen aus heller Glühhitze langsam auf gewöhnliche Temperatur, wie es im Hüttenbetriebe in der Regel der Fall ist, erfolgt also weder eine plötzliche Abkühlung durch Abschrecken im Wasser oder einer anderen Kühlflüssigkeit, noch ein besonders langsames Abkühlen durch Bedecken mit schlechten Wärmeleitern bzw. Ausglühen, so ist das Verhältnis zwischen Carbid- und Härtungskohle jederzeit nahezu dasselbe. Für Roheisen kommt das Verfahren nicht in Betracht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht folgendermaßen: 0,1 g Normalstahl und 0,1 g des zu untersuchenden Eisens werden je in einem Probierröhrchen von 15 mm Weite und 120 mm Länge nach und nach mit 4 ccm chlorfreier Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) übergossen unter Einstellung in kaltes Wasser, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Die Probierröhrchen bringt man nun in ein kleines, mit durchlöcherter Deckel versehenes Wasserbad (Fig. 19), das im Sieden erhalten wird. Nach 20 Minuten ist die Lösung beendet, was am Aufhören jeder Gasentwicklung erkannt wird. Häufig bemerkt man an der Glaswand einen rotgelben Beschlag von basischem Eisennitrat, den man durch Schütteln ablöst. Macht er die Flüssigkeit unklar, so muß man ihn durch Filtrieren abscheiden. Früher löste man bei 80°, wobei der Beschlag nicht entsteht; die Lösung dauert dann aber 1½–2 Stunden. Spüller (St. u. E. 19, 825; 1899) beschleunigt das Lösen so, daß es in 5 Minuten beendet ist durch Einstellen der Röhren in ein auf 135° erhitztes Paraffinbad. Um übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, müssen die a. a. O. mitgeteilten Vorschriften genau innegehalten werden. Nach erfolgter Lösung setzt man die Röhren in ein mit kaltem Wasser gefülltes und durch eine Pappkappe vor Tageslicht (welches die Lösungen rasch bleicht) geschütztes Becherglas zum Abkühlen und gießt sie dann in 15 mm weite und in 0,05 ccm geteilte, 30 ccm fassende Meßröhren aus farblosem Glase und gleicher

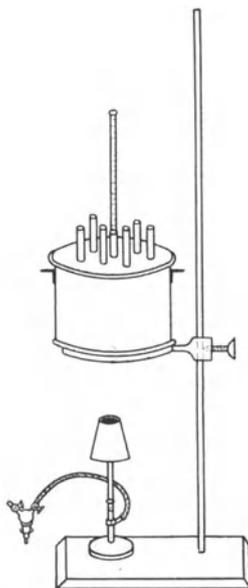


Fig. 19. Kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz.

Wandstärke aus. Die Normallösung wird (einschließlich des Spülwassers) so weit verdünnt, daß auf je 0,1% Kohlenstoff 1 ccm Flüssigkeit kommt, mindestens jedoch 8 ccm, damit jeder Einfluß seitens des gefärbten Eisennitrates ausgeschlossen bleibt. Die Probelösung erhält so lange Wasserzusatz, bis Farbgleichheit hergestellt ist. Die Mischung muß sorgsam nach jedesmaligem Zusatze von Wasser erfolgen. Die Farbenvergleichung, der wichtigste Arbeitsvorgang, ist am leichtesten bei Ausschluß jeder seitlichen Beleuchtung auszuführen; zu diesem Zwecke setzt man die Röhren in einen kleinen, nur hinten und vorn offenen, an der dem Licht zugewandten Seite 26 mm, an der entgegengesetzten 120 mm weiten und innen schwarz gestrichenen Holzkasten,

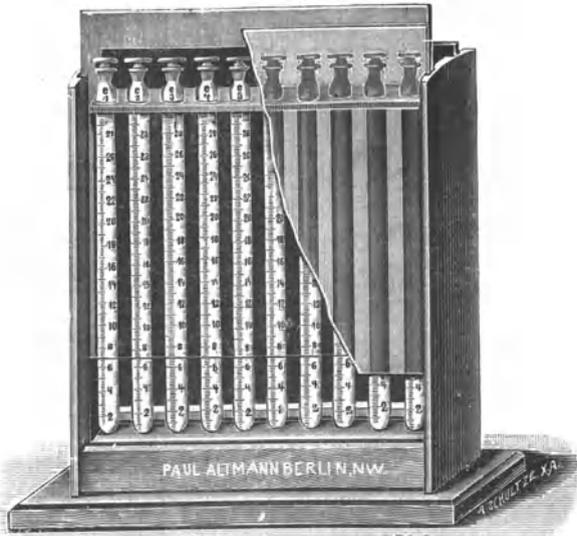


Fig. 20. Kolorimeter.

der in der oberen Wand 2 Bohrungen für die Gläser hat, oder man benutzt ein Holzgestell (Fig. 20) mit Milchglasplatte als Rückwand und stellt die Meßröhren in die hierfür bestimmte Rahmenleiste. Das Vergleichen der Proben wird sicherer, wenn man einmal die zu untersuchende Probe rechts und dann links vom Normalstahl aufstellt; erscheint z. B. die linksstehende Probe noch etwas dunkler als der Normalstahl und bemerkt beim Vertauschen dasselbe Ergebnis, so kann man annehmen, daß die Färbungen übereinstimmen.

Der Kohlenstoffgehalt ergibt sich, wenn a die Anzahl Kubikzentimeter der Normalstahllösung, b der Gehalt derselben, c die Anzahl Kubikzentimeter der Probelösung bedeutet, aus der Gleichung: $x = \frac{b \cdot c}{a}$.

Es ist zweckmäßig, für den Vergleich mehrere Normalstähle in Bereitschaft zu haben, da zu große Verdünnungen der Probelösungen

leicht zu größeren Abweichungen in der Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes führen können.

Ein Normalstahl für härtere Werkzeugstähle von rund 1%, für mittelharte von 0,5–0,6% und für weiche Flußeisen eine solche mit 0,15–0,30% dürften wohl am geeignetsten für alle vorkommenden Fälle sein.

Le Chatelier und Bogitch (*Revue de Métallurgie* 1916, 257, 66) haben das Verfahren einer eingehenden Bearbeitung unterzogen und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Durch Säure von 1,18 bis 1,16 Dichte wird zwar das Metall am schnellsten gelöst, doch ist zur Lösung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile eine Säure von 1,25–1,30 Dichte am geeignetsten.

Die Arbeitsweise ist die folgende: Der in Form möglichst feiner Bohr- oder Feilspäne vorliegende Stahl wird mit 20 ccm kalter Säure (spez. Gew. 1,16) für je 1 g Metall versetzt, dann schnell innerhalb einer Minute zum Kochen gebracht. Man läßt eine weitere Minute kochen, fügt dann 30 ccm kochende Säure (spez. Gew. 1,23) hinzu und setzt das Kochen noch 3 Minuten fort. Der ganze Vorgang dauert somit 5 Minuten. Man läßt alsdann schnell erkalten, indem man das Proberöhrchen in kaltes Wasser taucht und schüttelt. Dann vergleicht man mit einer Lösung von bekanntem Kohlenstoffgehalt.

Außer von der Arbeitsweise werden die Versuchsergebnisse von der Art und dem Gehalt der verschiedenen Fremdkörper und dem durch die vorausgegangene Wärmebehandlung bedingten Gefügestand beeinflusst. Bezüglich des Einflusses des Kohlenstoffgehaltes ist zu bemerken, daß die Färbung der Flüssigkeit nicht immer verhältnismäßig mit dem Kohlenstoffgehalte wächst. Es ist dies vor allem bei ungleichen Mangangehalten der Fall. Bei reinen Tiegelstählen mit weniger als je 0,1% Phosphor, Schwefel, Silicium und Mangan nimmt die Färbung gleichmäßig mit dem Kohlenstoffgehalte zu. Reine Stähle aller Härten können daher mit einem und demselben Normalstahl verglichen werden.

Mangan vermindert sowohl in harten als in weichen Stählen die Färbung; man findet also zu wenig Kohlenstoff. Dieser Einfluß ist jedoch wenigstens bei dem in Stählen durchweg vorkommenden Gehalt bis 1% unbedeutend. Als Normalstahl nimmt man zweckmäßig einen Stahl mit 0,5% Mangan; man wird dann nie Abweichungen in den Kohlenstoffbestimmungen von über 10% erhalten.

Nickel drückt wie Mangan den Kohlenstoffgehalt herunter, wirkt aber kräftiger als dieses. Nickelgehalte von z. B. 3% geben grüne Lösungen, deren Vergleich schwierig ist.

Silicium übt in niedrigen Gehalten bei gewöhnlichen Stählen keinen nachteiligen Einfluß aus. Bei höheren Gehalten über 1%, wie sie bei Dynamoblechen und Federstählen vorkommen, erhält man grüne, wenig gefärbte Lösungen, die sich zu einem Vergleich mit der Normallösung nicht eignen.

Was den Einfluß in der Wärmebehandlung betrifft, so ist aus den Arbeiten von Osmond bekannt, daß bei abgeschreckten Stählen Unterschiede von 30–50% vom Gesamtgehalt gefunden werden. Nach

dem Anlassen bis zum vollständigen Ausglühen nähert man sich allmählich wieder dem wirklichen Gehalte. Selbst Schwankungen in der Abkühlung beeinflussen die Ergebnisse merklich, und zwar ist die Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit um so ausgesprochener, je mehr Mangan das Metall enthält.

Für das Kohlenstoffbestimmungsverfahren nach Eggertz sind Iso nur langsam erkaltete Stähle zu verwenden, und es ist als Normalstahl möglichst ein Stahl zu wählen, der den gleichen Mangangehalt hat wie der zu untersuchende.

Bestimmung einzelner Arten von Kohlenstoff.

a) Graphit und Temperkohle. Beide sind in Säuren unlöslich, ihre Trennung und gesonderte Bestimmung ist deshalb zur Zeit nicht möglich. Temperkohle tritt aber in wenigen, an Kohlenstoff reichen Eisensorten, z. B. in weißem Roheisen und auch in diesem nur nach lange anhaltendem Glühen auf. Die gebundenen Kohlenstoffe lösen sich in Salzsäure nicht vollständig, wohl aber in Salpetersäure, weshalb letztere als Lösungsmittel bei Bestimmungen der freien Kohlenstoffarten des Eisens anzuwenden ist. Durch die Versuche von Ledebur (Gewerbfl. Verh. 72, 308) ist das einzuhaltende Verfahren vereinfacht und festgelegt wie folgt: Von graphitreichem Eisen löst man 1 g, von hellgrauem Roheisen oder von geglühtem Weiß Eisen 2—3 g in einem Erlenmeyerkolben in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 (25 ccm auf je 1 g Eisen) und taucht während des ersten starken Angriffes das Gefäß behufs Kühlung in kaltes Wasser. Dann erhitzt man auf dem Sandbad unter häufigem Umschütteln während zwei Stunden bis nahe zum Sieden, setzt zu der heißen Lösung einige Kubikzentimeter Flußsäure, filtriert dann nach vorgängigem mäßigen Verdünnen mit Wasser durch ein ausgeglühtes Asbestfilter, übergießt den Rückstand mit kaltem Wasser, filtriert und bringt ihn selbst auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser, bis im Ablauf Eisen mit Rhodankalium nicht mehr nachweisbar ist, und verbrennt die Kohle in Chromschwefelsäure zu Kohlendioxyd.

Soll der Graphit im elektrischen Ofen verbrannt werden, so muß das Asbestfilter mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser ausgewaschen werden.

Nach Ledebur (Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 10. Aufl., S. 99) kann man die Bestimmung des Graphits auch durch unmittelbare Wägung des Rückstandes ausführen. Man löst 2 g Eisen in 35—40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), indem man das Eisen nach und nach in das mit der Salpetersäure beschickte und in kaltem Wasser stehende Becherglas schüttet. Dann erhitzt man eine Stunde lang auf dem Sandbade, ohne die Lösung in starkes Sieden zu bringen. Man gibt alsdann Flußsäure zu der heißen Lösung, jedoch ohne diese an den Glaswänden hinabfließen zu lassen, schüttelt gut um und filtriert durch ein inzwischen eine Stunde lang bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter. Dieses befindet sich beim Wägen in einem gut verschließbaren Wägegläschen,

damit es an der Luft keine Feuchtigkeit anziehe. Das Filter darf nicht bis zum Rande mit Flüssigkeit gefüllt werden; Filter und Inhalt werden dann zweimal mit heißem Wasser, zweimal mit heißer 5% iger Kalilauge, zweimal mit heißem Wasser, zweimal mit heißer Salzsäure (1 : 3) und schließlich dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen. Nun wird das Filter behutsam aus dem Trichter genommen, indem man zuerst mit Hilfe eines Spatels das Papier von den Trichterwänden loslöst, in ein Wägegläschen gebracht, wiederum eine Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Der Gewichtsunterschied gegen die erste Wägung bedeutet den Graphitgehalt, in Gramm ausgedrückt.

b) Die gesonderte Bestimmung der Carbidkohle erfordert die vorangehende Trennung des Eisencarbides von dem diese chemische Verbindung einschließenden Eisen. Da nach den grundlegenden Untersuchungen C. G. Friedrich Müller's (St. u. E. 8, 292; 1888) diese Verbindung nur in sehr verdünnten kalten Säuren ungelöst bleibt, durch konzentrierte Säuren aber oder in höherer Temperatur teils gelöst, teils unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird, so muß sehr vorsichtig verfahren werden. Man löst je nach dem Kohlenstoffgehalt 1—3 g möglichst fein zerteiltes Eisen in einem Kolben bei Luftausschluß durch einen Kohlendioxyd-, Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 9 oder 1 : 10, 30 ccm auf jedes Gramm Eisen) bei gewöhnlicher Temperatur während 2—3 Tagen unter öfterem Umschütteln. Dann filtriert man auf ein Asbestfilter, wäscht bis zum Verschwinden der Eisenreaktion im durchlaufenden kalten Waschwasser und verbrennt im Sauerstoffstrom oder in Chromsäure. Enthielt das Eisen auch Graphit und Temperkohle, so sind diese in einer zweiten Probe zu bestimmen; der Unterschied beider Ergebnisse ist die Carbidkohle.

c) Die Härtungskohle ergibt sich, wenn man von dem Gesamtkohlenstoffgehalt den Gehalt an Graphit (Temperkohle) und Carbidkohle in Abzug bringt. Eine unmittelbare Bestimmung, etwa durch Verbrennen der beim Lösen des Eisens in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweichenden Kohlenwasserstoffe ist umständlich und ungenau.

Mangan.

Von den Verfahren, die für die Manganbestimmung in den verschiedenen Eisenarten in Frage kommen, ist den maÑanalytischen unbedingt der Vorzug zu geben, da die gewichtsanalytischen Bestimmungsverfahren zu viel Zeit beanspruchen und jene an Genauigkeit keineswegs übertreffen. Im übrigen sei auf den diesbezüglichen Abschnitt unter Erzuntersuchung S. 139 verwiesen.

Der Manganengehalt des Roheisens beträgt häufig, z. B. in Gießereisen, weniger als 1%, öfter, z. B. in Thomas- und Bessemerroisen, 2—4%, in Spiegeleisen 5—20%, in Eisenmangan selbst bis 80%. Hierauf muß man bei der Einwage Rücksicht nehmen. Die Mangangen sind fast immer so groß, daß man mit 1 g Substanz genug hat;

von sehr manganreichen Sorten wird man nur $\frac{1}{2}$ g in Arbeit nehmen. Vom schmiedbaren Eisen enthalten die Flußeisensorten immer mindestens einige Zehntelprozente, auch bis nahe 1 $\frac{0}{10}$, so daß 1 g ebenfalls als ausreichend zu erachten ist.

Das geeignetste Lösungsmittel ist Salpetersäure (spez. Gew. 1,20), zumal wenn gleichzeitig Silicium mit bestimmt werden soll. Ist nur der Mangangehalt festzustellen, so kann auch Salzsäure (spez. Gew. 1,19) benutzt werden, nur ist es dann erforderlich, das Ferrochlorid durch Kaliumchlorat in Ferrichlorid überzuführen. Auf alle Fälle ist die Verwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel zu vermeiden, da sich aus Sulfatlösungen der Mangansuperoxydniederschlag nur schwer absetzt und hierdurch die Erkennung des Endpunktes der Titration erschwert wird.

Von den maßanalytischen Verfahren kommen in erster Linie in Betracht:

1. Das Verfahren von Volhard - Wolff.
2. Das Kaliumchloratverfahren nach Hampe.
3. Das Persulfatverfahren (ursprünglich nach Smith).

Diese drei Verfahren sind vom Chemiker - Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 33, 633; 1913 und 35, 918, 947; 1915) eingehend geprüft worden, und es hat sich herausgestellt, daß sie den Anforderungen in jeder Beziehung standhalten, vorausgesetzt, daß man die gegebenen Vorschriften genau innehält.

1. Das Permanganatverfahren nach Volhard-Wolff.

In den Hauptzügen ist das Bestimmungsverfahren dasselbe, wie es im Abschnitt „Erze“ schon ausführlich wiedergegeben worden ist. Es sei hier nur auf die für die Bestimmung in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen anzuwendenden Maßnahmen, zumal der Vorbehandlung hingewiesen.

Man löst in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale von Roheisen und Stahl 3—5 g, von Spiegeleisen und Stahleisen 2—3 g in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), und zwar nimmt man im ersteren Falle 50 ccm, im letzteren 25—30 ccm und dampft scharf zur Trockne. Nach dem Erkalten des Schaleninhalts fügt man 20—30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu, scheidet die Kieselsäure ab und filtriert in einen Meßkolben; soll letztere nicht bestimmt werden, wird der gesamte Schaleninhalt in den Meßkolben gespült, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Hierauf entnimmt man mit der Pipette mehrere Anteile, wie unter „Erz“ (S. 142) angegeben ist. Bei höheren Mangangehalten werden entsprechend kleinere Anteile in Arbeit genommen. Als Regel soll gelten, daß man mit einer Bürettefüllung auskommt; dies gilt namentlich für Ferromanganuntersuchungen.

Ist Chrom in erheblicheren Mengen zugegen, so ist es unbedingt erforderlich, die Fällung mit Zinkoxyd in einem Meßkolben vorzunehmen und diese so zu leiten, wie früher angegeben.

Während eine Abscheidung des Siliciums im Ferromangan, Spiegeleisen und Roheisen wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes

immer zu empfehlen ist, kann man die Lösung von Stahlproben auch mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) bewirken. Man benutzt hierzu sogleich einen Meßkolben und oxydiert mit Kaliumchlorat (1 g für je 1 g der Probe), prüft mit einer frisch bereiteten Lösung von Ferricyanalkalium und verfährt wie oben.

Handelt es sich um die Ermittlung des Mangengehaltes zahlreicher Betriebsproben und ist eine schnelle Ermittlung vonnöten, so kann das vielerorts geübte Verfahren der Rücktitration einer überschüssig zugefügten Permanganatlösung empfohlen werden.

Deiß (St. u. E. 30, 760; 1910) hat das ursprünglich von Donath und Schöffel (St. u. E. 7, 30; 1887) eingeführte Verfahren weiter ausgebildet. Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend und kommen dem theoretischen Verlauf der Umsetzungsgleichung am nächsten.

Die zum Titrieren benutzte Permanganatlösung wird unter den bereits erwähnten Vorsichtsmaßnahmen (siehe S. 127) hergestellt, und zwar bereitet man zweckmäßig zwei Lösungen vor: eine für niedrigere Gehalte (16 g in 5 l) und eine für höhere (40 g in 5 l). Zum Zurücktitrieren wird Natriumarsenitlösung benutzt; sie wird hergestellt durch Lösen von 8 bzw. 20 g reiner arseniger Säure mit dem halben Gewicht reinen Ätznatrons in Wasser. Etwa ungelöst gebliebene arsenige Säure geht beim Erhitzen in Lösung. Beide Lösungen werden auf 5 l aufgefüllt.

Die Titerstellung der Permanganatlösung erfolgt mit Natriumoxalat (nach Sörensen) oder mit Thiosulfatlösung nach Volhard (Lieb. Ann. 198, 333; 1879); beide Verfahren zeigen gute Übereinstimmung (vgl. Bd. I, S. 148 u. 154). Die Einstellung der Natriumarsenitlösung geschieht am geeignetsten durch einen Versuch, der sich unmittelbar an die Titration einer Manganprobe anschließt (siehe weiter unten).

Die Vorbereitung der Probe erfolgt in gleicher Weise wie bei dem Verfahren nach Volhard. Für den zunächst vorzunehmenden Vorversuch verdünnt man die manganhaltige Eisenlösung mit kochendem destillierten Wasser auf 6–700 ccm und setzt nach und nach fein aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzu, bis nach kräftigem Umschütteln gerade alles Eisen in Form brauner Flocken ausfällt; die darüberstehende Flüssigkeit muß nach dem Absitzen des Niederschlages wasserklar sein. Nun fügt man zunächst 10 ccm Permanganat hinzu, schüttelt um, läßt absitzen, wiederholt den Zusatz, bis die klare Lösung nach der Abscheidung des Niederschlages deutlich rot gefärbt erscheint. Nunmehr nimmt man den Permanganatüberschuß mit der Natriumarsenitlösung schrittweise hinweg, bis die überstehende klare Flüssigkeit farblos geworden ist. Ein jedesmaliges kräftiges Umschütteln des Kolbeninhaltes ist unerlässlich. Der ungefähre Verbrauch der Permanganatlösung läßt sich ermitteln, indem man die der zugesetzten Kubikzentimeter Natriumarsenitlösung entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Permanganat von der insgesamt verbrauchten Kubikzentimeter-Permanganatlösung in Abzug bringt.

Bei dem nun folgenden Hauptversuch behufs genauer Ermittlung des Mangengehaltes und des Wirkungswertes der Natriumarsenitlösung läßt man die um einige (2–4) vermehrte Anzahl Kubikzentimeter

Permanganatlösung in ein kleines Becherglas fließen, bereitet die Probe in gleicher Weise wie bei dem Vorversuch vor, schüttet den Inhalt des Becherglases in einem Guß in die siedend heiße Lösung, spült das Glas mit destilliertem Wasser nach und schüttelt kräftig um. Bedingung für das Gelingen ist stets eine deutliche Rotfärbung; bei schwachen Färbungen wiederholt man besser den Versuch. Durch allmählich verringerte Zusätze von Natriumarsenitlösung bringt man die überstehende Flüssigkeit genau auf farblos, immer unter kräftigem Umschütteln nach jedesmaligem Zusatz.

Nunmehr kann zur genauen Ermittlung des Wirkungswertes der Natriumarsenitlösung geschritten werden. In der noch genügend heißen, soeben fertig titrierten Lösung gibt man 5 ccm Permanganat, schüttelt gut durch und verfährt genau so wie bei dem Vorversuch, indem durch allmähliche Zugabe von Natriumarsenitlösung die überstehende Flüssigkeit eben farblos geworden ist. Der Wirkungswert von 1 ccm Arsenitlösung, ausgedrückt in Kubikzentimeter Permanganat, ergibt sich, wenn man die Anzahl der zugesetzten Kubikzentimeter Permanganatlösung durch die zur Entfärbung gebrauchten Kubikzentimeter Arsenitlösung dividiert.

Zur Berechnung des Mangangehaltes der Probe muß man zunächst die zugesetzte Anzahl Kubikzentimeter Arsenitlösung mit deren Wirkungswert multiplizieren, die so ermittelten Kubikzentimeter Permanganat von der ursprünglich zugesetzten überschüssigen Anzahl Kubikzentimeter Permanganat abziehen; alsdann ergibt sich der Mangangehalt durch Multiplikation des zur Umsetzung verbrauchten Restes der Permanganatlösung mit deren Manganiter.

Chrom, Kobalt und Vanadium beeinflussen in gleicher Weise das Ergebnis wie bei dem Verfahren nach Volhard; sofern erheblichere Mengen zugegen sind, ist darauf Rücksicht zu nehmen.

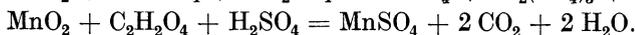
Außer Natriumarsenitlösung kann man auch eine Mangansalzlösung benutzen, deren Wirkungswert in gleicher Weise wie oben festgestellt wird.

2. Das Kaliumchloratverfahren nach Hampe.

Grundlage des Verfahrens bildet die Ausscheidung von Mangansuperoxyd durch Zusatz von Kaliumchlorat zu der eingeeengten salpetersauren Eisenlösung nach der Gleichung:



Der erhaltene ausgewaschene Niederschlag wird mittels einer abgemessenen Menge Eisenammonsulfat- oder Oxalsäurelösung gelöst, wobei das Mangansuperoxyd zu Mangansulfat reduziert, Eisenoxydul bzw. Oxalsäure zu Eisenoxyd bzw. Kohlendioxyd oxydiert wird nach folgenden Gleichungen



Der Chemiker-Ausschuß (St. u. E. a. a. O.) empfiehlt nach umfangreichen Vorarbeiten die folgende Arbeitsweise: 1–3 g Eisen bzw.

Stahl, von Spiegeleisen 0,5 g werden in 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst; nach Verschwinden der braunen Dämpfe werden 6–8 g chlorsaures Kali in Tabletten oder großen Krystallen zugegeben und die Lösung auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens bis zum Entweichen dichter weißer Nebel eingedampft. Die etwas abgekühlte Lösung wird, ohne verdünnt zu werden, durch ein Asbestfilter filtriert und zunächst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Bei etwaiger Verwendung von Papierfiltern ist die Lösung auf 100–150 ccm zu verdünnen. Nach Absitzen des Niederschlages wird filtriert und ausgewaschen, wobei ein 8–10 maliges Auswaschen meist genügt. Der Mangansuperoxydniederschlag wird darauf mit dem Asbestfilter in das Fällungsgefäß zurückgebracht, 10–20 ccm Oxalsäurelösung und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:3) hinzugegeben und mit heißem Wasser verdünnt; nach dem Lösen des Mangansuperoxydes wird der Überschuß an Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Bei der Verwendung von Ferroammonsulfat ist der Mangansuperoxydniederschlag in der Kälte zu lösen; das Zurücktitrieren des Überschusses hat gleichfalls bei Zimmertemperatur zu erfolgen.

Die erforderlichen Lösungen werden in folgender Weise hergestellt:

1. Oxalsäurelösung: 25 g krystallisierte Oxalsäure werden in 1 l Wasser gelöst, die Lösung wird in ein Gemisch von 1600 ccm Wasser und 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) eingetragen.

2. Ferroammonsulfatlösung: 52 g krystallisiertes Ferroammonsulfat werden in Wasser unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 1 l verdünnt.

3. Kaliumpermanganatlösung: 4,2 g Kaliumpermanganat werden in 1 l Wasser gelöst; die Bereitung der Lösung erfolgt wie bei dem Reinhardtschen Verfahren (S. 127). Die Lösung wird zweckmäßig so verdünnt, daß 1 ccm gleich 1 ccm der Oxalsäure- bzw. Ferroammonsulfatlösung entspricht. Der Titer der Permanganatlösung wird mit Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalte bestimmt, in der vorher beschriebenen Weise unter Zugabe einer entsprechenden Menge manganfreier Eisennitratlösung. Für Betriebszwecke kann die Permanganatlösung auf Natriumoxalat Sörensen eingestellt werden.

Im allgemeinen ist die Verwendung von Oxalsäure dem Ferroammonsulfat vorzuziehen, da das Filter leicht geringe Mengen Chlorat bzw. Perchlorat zurückhält, die oxydierend auf das Ferroammonsulfat einwirken, wodurch sich ein zu hoher Mangengehalt ergibt.

Will man zum Filtrieren des Niederschlages gewöhnliche Trichter benutzen, so bringt man in diese zunächst etwas Glaswolle, die zu einer Kugel gerollt ist und darüber eine dünne Asbestschicht; auf diese Weise gelingt das Filtrieren leicht und sicher. Zum Auswaschen des Niederschlages ist stets Wasser zu benutzen, dem Kaliumnitrat oder Kaliumsulfat (1,5:1000) zugefügt wurde, andernfalls geht der Niederschlag leicht trübe durch das Filter, zumal wenn das Auswaschen zu lange fortgesetzt wird.

Bei ganz niedrigen, sowie bei sehr hohen Gehalten ist die Fällung nicht ganz vollständig; für Ferromangane ist daher das Verfahren nicht

zu empfehlen. Graues Roheisen löst man in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), filtriert den ausgeschiedenen Graphit durch ein Glaswollfilter ab und behandelt weiter wie oben.

Der Hauptvorteil des Chloratverfahrens vor dem Volhard-Wolffschen ist darin zu erblicken, daß die Einwage größer genommen werden kann, und daß die Titration in dem Lösungsgefäß selbst geschieht.

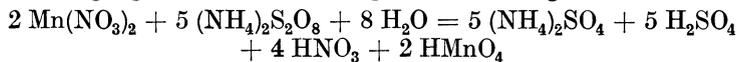
Für Betriebskontrollanalysen ist das Chloratverfahren vielfach in Anwendung; es läßt sich bei einiger Übung in verhältnismäßig kurzer Zeit ausführen.

3. Das Persulfatverfahren.

Ursprünglich von Procter Smith (Chem. News **90**, 237; 1904) herrührend, wurde das Verfahren von Rubricius (St. u. E. **25**, 890; 1905) abgeändert (s. u.). Der Chemiker-Ausschuß d. V. D. E. (St. u. E. **35**, 947; 1915) hat unter Einbeziehung des von Stehmann (Journ. Americ. Soc. **24**, 1204) gemachten Vorschlages, die Ausfällung des Silbers vor der Titration vorzunehmen, das Verfahren einer Prüfung unterzogen und die Fehlerquellen auf das geringste Maß eingeschränkt, so daß es als Schnellverfahren außerordentliche Vorteile gewährt.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat zu Übermangansäure in Gegenwart von Silbernitrat. Die Übermangansäure wird durch eine Lösung von arseniger Säure reduziert.

Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



und



Da eine auf vorstehende Gleichungen sich gründende Titerstellung der arsenigen Säure dem Verfahren nicht zugrunde gelegt werden kann, muß man diese mit einem Eisen von genau ermitteltem Mangan Gehalt vornehmen und zwar unter denselben Bedingungen, unter denen die Bestimmung des Mangans in Eisenproben ausgeführt werden soll. Hierbei wäre noch besonders darauf hinzuweisen, daß das Verfahren nur dann genaue Werte liefert, wenn die Versuchsbedingungen streng innegehalten werden; dies bezieht sich vor allem auf die verwendeten Säure-, Persulfat- und Silbernitratmengen; nimmt man diese zu reichlich, so erhält man niedrigere Ergebnisse.

Die arsenige Säure stellt man her durch Lösen von 5 g Arsenigsäureanhydrid und 15 g Natriumbicarbonat in 1 l Wasser, kocht bis alles gelöst ist und verdünnt auf 10 l. Von Persulfat werden Lösungen angesetzt, die 500 g im Liter enthalten. Da sich diese Lösung nicht unbegrenzt lange hält, ohne an Wirkungswert einzubüßen, wird man gut tun, nicht allzuviel Lösung auf einmal herzustellen. Die Silbernitratlösung enthält 1,7 g im Liter, die Kochsalzlösung 12 g.

Die Ausführung gestaltet sich nach den Vorschlägen des Chemiker-Ausschusses wie folgt: 0,2 g Späne werden in 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst, bis zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe erhitzt und nach Zusatz von 50 ccm Silbernitratlösung und 2 ccm Persulfatlösung (bei Stählen mit mehr als 1% Mangan entsprechend mehr) auf etwa 60° erwärmt. Nach etwa 5 Minuten wird die Lösung abgekühlt, auf 120–130 ccm verdünnt und nach Zusatz von 3 ccm Kochsalzlösung mit arseniger Säure titriert. In Fällen, wo eine größere Einwage (1 g) angezeigt erscheint, ist der Zusatz der Reagenzien entsprechend zu ändern bzw. eine stärkere Silbernitrat- und Arsenigsäurelösung anzuwenden. Die Titration muß unmittelbar nach dem Chlornatriumzusatz erfolgen, da bereits nach 5 Minuten der Titer durch geringeren Verbrauch an arseniger Säure eine Erhöhung erfährt.

Bei Roheisen löst man zweckmäßig 1–2 g in 30–40 ccm Salpetersäure in einem Meßkolben und entnimmt, nachdem sich bei grauem Roheisen der größte Teil Graphit abgesetzt hat, mittels einer Pipette eine entsprechende Menge, fügt noch etwas Salpetersäure (5–10 ccm) hinzu und verfährt wie oben.

Für hochmanganhaltige Eisenarten (Ferromangan) ist das Verfahren weniger geeignet, da entweder die Einwagen zu gering bemessen werden müssen, oder zu erhebliche Mengen Titerlösung erforderlich sind, was für die Genauigkeit des Ergebnisses von Einfluß ist.

Fremde Metalle, außer Chrom und Kobalt, beeinflussen das Ergebnis in keiner Weise. Bei Anwesenheit von Chrom hindert die gelbe Farbe die Erkennung des Endpunktes der Titration, während Kobalt dies durch Rosafärbung verursacht. Da Chromstähle in Salpetersäure nur unvollständig löslich sind, kommt das Persulfatverfahren für die Manganbestimmung nicht in Betracht.

Die bei der Titration verwendeten Silbermengen können fast vollständig wiedergewonnen werden, indem man das ausgewaschene Chlorsilber durch metallisches Zink und etwas Salzsäure reduziert und das getrocknete Silber wiederum in Salpetersäure löst.

Bei der Wichtigkeit des Persulfatverfahrens sei noch auf die verschiedenen Abänderungen der ursprünglich von Procter Smith angegebenen Arbeitsweise hingewiesen:

Nach Rubricius (St. u. E. 25, 890; 1915) werden 0,25 g Stahlspäne in 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) im Becherglase gelöst und aufgekocht. Die erhaltene Lösung führt man in einen Erlenmeyerkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt über, setzt 10 ccm einer Silbernitratlösung (5 g im Liter) zu, verdünnt mit 300 ccm Wasser, kocht auf und versetzt mit 10 ccm Ammoniumpersulfatlösung. Ist die Oxydation vollzogen, so kühlt man ab und schreitet zur Titration. Der Farbenumschlag von rot auf grün ist ein sehr scharfer. Das Verfahren ist auch für Roheisen anwendbar. Zur Lösung verwendet man 1 g möglichst feine Späne, führt die erhaltene Lösung in einen Meßkolben von 500 ccm über, schüttelt gut um und entnimmt mit der Pipette 50 ccm = 0,1 g Eisen, welche alsdann in entsprechender Weise behandelt werden.

Wdowiszewski (St. u. E. 28, 1067; 1908) löst 0,2 g Stahlspäne in einem Erlenmeyer-Kolben von 500 ccm Inhalt in 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,10) und kocht nur bis zum Verschwinden der roten Dämpfe auf dem Sandbade. Alsdann werden 10 ccm einer n_{10} -Silbernitratlösung zugesetzt, nach dem Umschütteln 1–2 ccm einer in der Kälte gesättigten Ammonpersulfatlösung hinzugefügt, bis zum Verschwinden der Sauerstoffblasen (5–8 Minuten) gekocht, mit 300 ccm kaltem Wasser verdünnt und sofort mit Natriumarsenitlösung bis zum Umschlag der Farbe in grün titriert.

Runge (St. u. E. 32, 1914; 1912) gibt folgende Vorschrift: Man löst von Stahl 0,2 g Späne in einem Phillipsbecher von 150–200 ccm Inhalt in 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unter Erwärmen, versetzt mit 20–30 ccm n_{100} -Silbernitratlösung und 1 g festem Persulfat, läßt kurze Zeit bei 50–60° C stehen, verdünnt nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser und titriert mit Arsenitlösung bis zum Farbumschlag in blaßgrün.

Von Roheisen werden in einem 500-ccm-Meßkolben 2 g, von Spiegeleisen (12–16% Mn) 1 g in 30–40 ccm Salpetersäure gelöst und allmählich zum Sieden erhitzt bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe. Alsdann verdünnt man mit kaltem Wasser bis zur Marke, läßt den Graphit absitzen und verwendet 25 ccm zur Bestimmung wie oben, nur daß man nochmals 10 ccm Salpetersäure hinzufügt; der Silbernitratzusatz beträgt bei Roheisen 5–10 ccm, bei Spiegeleisen 15 ccm einer n_{10} -Lösung.

Den angeführten Arbeitsverfahren ist der Umstand gemeinsam, daß die Titration mit arseniger Säure ohne vorherigen Zusatz von Kochsalz zwecks Ausfällung des Chlorsilbers vorgenommen wird.

Wie der Chemiker - Ausschuß (a. a. O.) nachgewiesen hat, wird gerade durch letztere Maßnahme das Verfahren von den Zusatzmengen der einzelnen Reagenzien weniger abhängig gemacht.

Die Erfahrungen hierüber lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Steigende Zusätze von Persulfat und Silbernitrat bewirken durch Mehrverbrauch an arseniger Säure einen niedrigeren Wirkungswert; das gleiche erfolgt bei erhöhten Salpetersäurezusätzen. Selbst das Umschwenken beim Titrieren mit arseniger Säure ist von Einfluß; geschieht der Zusatz ohne gleichzeitiges Umschwenken, so fallen die Gehalte zu niedrig aus.

Wie bereits erwähnt, beseitigt man diese Einflüsse nahezu durch die Ausfällung des Silbers, nur ist zu beachten, daß die Lösung nach dem Chlornatriumzusatz nicht zu lange stehen gelassen wird, wenn auch eine Rückbildung von Übermangansäure nicht mehr möglich ist.

Die schnelle Ausführbarkeit bei hinreichender Genauigkeit macht das Verfahren für die Untersuchung von Stahl, in erster Linie für Betriebszwecke, unentbehrlich.

Im Anschluß an die vorgenannten Verfahren hat der Chemiker-Ausschuß noch das Wismutatverfahren (St. u. E. 37, 197; 1917) einer Prüfung unterzogen.

Dasselbe gründet sich auf die Verwendung von Wismuttetroxyd oder Natriumwismutat als Oxydationsmittel. Die gebildete Übermangan-

säure wird alsdann mittels Wasserstoffsperoxyd, Ferrosulfat oder arseniger Säure reduziert. Am ungeeignetsten erwies sich Wasserstoffsperoxyd wegen seiner geringen Haltbarkeit; Ferrosulfat wird durch die mit Sauerstoff gesättigte Übermangansäure leicht oxydiert, während arsenige Säure unbegrenzt haltbar ist. Merkwürdige Fehler entstehen auch, wenn unzureichende Mengen von Salpetersäure zugegen sind, da alsdann teilweise Mangansperoxyd entsteht. Die Anwesenheit von Chrom bewirkt höhere, die von Kobalt niedrigere Ergebnisse. Auch darf die Temperatur bei der Oxydation mit Wismutat in der Kälte 25° nicht übersteigen, da sonst niedrigere Werte erhalten werden.

Wenn H. F. V. Little (*The Analyst* **37**, 554; 1912) das Wismutatverfahren für das genaueste der maßanalytischen Verfahren hält, so haben im Gegensatz dazu die Arbeiten des Chemiker-Ausschusses dargetan, daß dasselbe weder als Leitverfahren, noch wegen der unständlichen Arbeitsweise als Betriebsverfahren empfohlen werden kann.

Nickel.

Geringe Mengen Nickel finden sich in vielen Roh- und schmiedbaren Eisensorten; absichtlich erzeugte Eisennickellegierungen (Nickelstahl) enthalten davon bis zu einigen Prozenten.

Brunck (*St. u. E.* **28**, 331; 1908, *Zeitschr. f. angew. Chem.* **20**, 1844; 1907) gibt ein Verfahren an, nach welchem in verhältnismäßig kurzer Zeit genaue Bestimmungen ausgeführt werden können. Dasselbe beruht auf der Fällung von Nickel in schwach ammoniakalischer Lösung durch Dimethylglyoxim, wodurch gleichzeitig eine Trennung von Eisen, Chrom, Zink, Mangan und Kobalt erfolgt. Dimethylglyoxim ist ein weißes krystallinisches Pulver, das sich in warmem Alkohol ziemlich leicht löst, hingegen in Wasser unlöslich ist. Zur Fällung bedient man sich einer 1%igen alkoholischen Lösung, welche in einer neutralen nickelhaltigen und stark verdünnten Lösung sofort einen hochroten Niederschlag hervorruft. Zur vollständigen Abscheidung desselben ist ein Zusatz von Ammoniak in geringem Überschuße erforderlich. Der leicht auswaschbare Niederschlag enthält nach dem Trocknen bei 110–120° C 20,31 (log = 1,30778) % Nickel und besitzt die Zusammensetzung: $C_8H_{14}N_4O_4Ni$.

Zur Trennung von Eisen bieten sich zwei Möglichkeiten: Entweder man führt das in Form von Oxydsalz vorhandene Eisen durch Zusatz von Weinsäure in ein Komplexsalz über, wodurch es mit Ammoniak nicht fällbar ist, oder man reduziert mittels schwefliger Säure zu Ferrosalz und fällt das Nickel unter Zusatz von Natriumacetat aus schwach essigsaurer Lösung. Ist Chrom zugegen, so ist das erstgenannte Verfahren anzuwenden. Geringe Mengen von Mangan, Kupfer und Vanadium wirken nicht störend, nur bei einem höheren Mangangehalt muß die Fällung in essigsaurer Lösung erfolgen.

Man löst von Nickelstahl 0,5–0,6 g in 15 ccm nicht zu konzentrierter Salzsäure und oxydiert mit etwas Salpetersäure, um alles Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Scheidet sich bei silicium-

haltigen Proben Kieselsäure ab, so wird dieselbe durch einen geringen Zusatz von Fluorwasserstoffsäure in Lösung gebracht; alsdann versetzt man mit 2–3 g Weinsäure und verdünnt auf ca. 300 ccm mit destilliertem Wasser. Um sicher zu sein, daß mit Ammoniak keine Fällung erfolgt, fügt man einen geringen Überschuß davon hinzu, säuert wiederum mit Salzsäure ganz schwach an und erhitzt bis nahe zum Sieden. Nunmehr erfolgt die Fällung des Nickels durch Zusatz von 20 ccm der Dimethylglyoximlösung, welche nach tropfenweisem Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion eine vollständige ist. Der Niederschlag kann sofort¹⁾ filtriert werden, und da derselbe als solcher zur Wägung gebracht werden soll, so geschieht die Filtration am besten in einem Neubauer-Tiegel (Bd. I, S. 41, Platintiegel mit siebartig durchlöcherter Boden, welcher mit Platinmohr als Filter bedeckt ist). Steht ein solcher nicht zur Verfügung, so kann man auch einen Gooch-Tiegel mit einer Einlage von Asbest benutzen. In beiden Fällen bedient man sich des raschen Filtrierens wegen einer Wasserstrahlpumpe. Man wäscht 6–8mal mit heißem Wasser und trocknet den tarierten Tiegel bei 110–120° C bis zur Gewichtskonstanz, welche nach $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Zu beachten ist, daß nicht, wie bei anderen Verfahren, das Kobalt mitgefällt wird; will man es berücksichtigen, so addiert man $\frac{1}{100}$ des Nickelgehaltes hinzu (Handelsnickel enthält durchschnittlich 1% Kobalt) und erhält so vergleichbare Werte.

Iwanicki (St. u. E. 28, 1547; 1908) vermeidet die Anwendung eines Neubauer-Tiegels auf folgende Weise: Die Eisenlösung wird vor der Fällung im Äther-Schüttelapparat behandelt, eine dem verbliebenen Eisenrest entsprechende Menge Weinsäure zugefügt und der erhaltene Niederschlag durch ein aschefreies Filter filtriert. Das lästige Trieren im Wäageglas wird nun dadurch vermieden, daß man zwei gleichschwere Filter herstellt, ohne deren Gewicht zu ermitteln. Den Niederschlag filtriert man durch eines der Filter, während durch das zweite das klare Filtrat gegeben wird, damit beide Filter die gleiche Behandlung erfahren, wäscht beide mit heißem Wasser gleichmäßig aus, trocknet und bringt sie in ein Wäagegläschen, welches eine Stunde bei 120° getrocknet wird. Nach dem Erkalten wiegt man das Glas zuerst mit Inhalt, alsdann ohne das leere Filter und schließlich das leere Glas; das Gewicht des Niederschlages ergibt sich unschwer aus den erhaltenen Zahlen.

Wdowiszewski (St. u. E. 28, 960; 1908 und 29, 358; 1909) umgeht das Wägen des getrockneten Niederschlages und führt denselben durch vorsichtiges Glühen im Platin- oder Porzellantiegel in Nickeloxydul über. Etwaiger Sublimation des Oxims beugt man dadurch vor, daß das feuchte Filter mit dem Niederschlag zu einem Kegel gefaltet und mit einem zweiten Filter umschlossen wird.

Nach Wagenmann (Ferrum 12, 126) wird das in schwefelsaure oder salzsaure Lösung übergeführte Nickeldimethylglyoxim beim Kochen unter Bildung von Nickelsalz, Hydroxylamin und Diketon in 10 Minuten

¹⁾ Für ganz genaue Bestimmungen empfiehlt es sich, die Filtration erst nach 24stündigem Stehen vorzunehmen.

zersetzt; bei Zusatz von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd erfolgt die Zersetzung bereits in 3–5 Minuten, wobei das Diketon in Essigsäure übergeht. Nach dieser Behandlung läßt sich das Nickel in ammoniakalischer Lösung durch Schnellelektrolyse (Bd. I, S. 404 und dieser Bd. S. 74) bestimmen, wodurch die Zeitdauer der Nickelbestimmung erheblich abgekürzt wird.

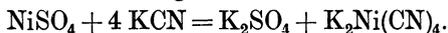
Großmann und Heilborn (St. u. E. 29, 143; 1919) wenden zur Bestimmung von Nickel in Stahl gleichfalls eine organische Verbindung an, und zwar das Dicyandiamidinsulfat (Nickelreagens „Großmann“); dasselbe erzeugt in einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung auf Zusatz von überschüssiger Natron- oder Kalilauge einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die Verbindung ist in reinem Wasser sehr schwer, in ammoniakalischem Wasser praktisch unlöslich.

Die Bestimmung gestaltet sich wie folgt: Je nach Nickelgehalt löst man 0,5–2 g Stahl in Königswasser auf, dampft bis auf 15 ccm auf dem Wasserbade ein und filtriert von etwa ausgeschiedener Kieselsäure ab. Ebenso wie in dem vorhergehenden Verfahren ist auch hier die Bildung eines durch Alkalien nicht fällbaren Komplexsalzes erforderlich, welche durch reichlich bemessenen Zusatz von Seignettesalz (15–20 g für 1 g Eisen) zu der Eisenoxydsalzlösung herbeigeführt wird. Ist viel Mangan zugegen, welches durch Oxydation leicht zu Manganhydroxyniederschlägen führen kann, so läßt sich die Bildung durch einen Zusatz von etwas Hydrazinsulfat vermeiden. Nachdem das Seignettesalz (am geeignetsten in 50% iger Lösung) zugesetzt ist, erfolgt Ausscheidung von Kaliumbitartrat, welches durch eingeschlossene Mutterlauge gelb gefärbt erscheint; man löst es durch Ammoniak wieder auf und fügt nunmehr Natronlauge im Überschuß zu (50 ccm 20% ige NaOH). Es wird hierdurch ein Farbumschlag in Hellgrün herbeigeführt; die Lösung selbst muß dabei vollständig klar bleiben. Zur Fällung des Nickels gibt man 1–1,5 g Dicyandiamidinsulfat zu und erhält alsbald einen gelben, krystallinischen Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Die vollständige Abscheidung erfolgt nach Versuchen von Prettnner (Chem. Ztg. 33, 411; 1909) erst nach 48 stündigem Stehen; indessen sind schon nach mehreren Stunden brauchbare Betriebsresultate zu erzielen, zumal bei höheren Nickelgehalten und in nicht zu verdünnten Lösungen. Man filtriert im vorher gewogenen Gooch- oder Neubauer-Tiegel in der Kälte und wäscht 4–5 mal mit 6% igem Ammoniak. Das Trocknen erfolgt bei 120–140° C und ist gewöhnlich innerhalb $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Die entwässerte Verbindung enthält 22,49 (log = 1,35208)% Nickel.

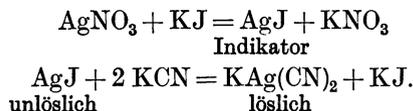
Maßanalytische Bestimmung des Nickels mit Cyankalium.

Großmann (Chem. Ztg. 32, 1223; 1908) hat zuerst auf das von Moore (Chem. News 59, 150; 1889) angegebene Verhalten von Nickelsalzen in schwach ammoniakalischer Lösung gegenüber Cyankalium hingewiesen. Die blaue Nickellösung wird auf Zusatz von Cyankalium-

lösung entfärbt, indem farbloses, komplexes Kaliumnickelcyanid gebildet wird, nach der Gleichung:



Da die Entfärbung bei Gegenwart von Eisen nicht zu erkennen ist, bildet man in der Lösung durch Zusatz von Silbernitrat und Jodkalium unlösliches Silberjodid, das erst zum Verschwinden gebracht wird, wenn alles Nickel in Kaliumnickelcyanid umgewandelt ist, nach den Gleichungen:



Da die Menge des Jodsilbers von Einfluß auf den Verbrauch an Cyankaliumlösung ist, muß man stets eine bestimmte Menge Silbernitrat zusetzen und vorher deren Wirkungswert gegenüber Cyankalium feststellen und den dem Jodsilber entsprechenden Verbrauch an Cyankalium von dem Gesamtverbrauch in Abzug bringen.

Während man früher das Eisen mit Ammoniak ausfällte und die Titration im Filtrat ausführte, wird jetzt das Eisen durch Zusatz von citronensaurem Ammoniak in Lösung gehalten und die Titration unmittelbar in der Eisenlösung vorgenommen.

Die zur Ausführung der Bestimmung erforderlichen Lösungen haben die folgende Zusammensetzung:

1. Cyankaliumlösung: 16 g im Liter.
2. Citronensaures Ammoniak: 0,5 kg Citronensäure werden mit $\frac{1}{2}$ l Ammoniak (spez. Gew. 0,96) und 2,5 l Wasser gelöst.
3. Silbernitrat: 5 g im Liter.
4. Jodkalium: 150 g im Liter.

Man löst 1 g Stahl in 10 ccm Salpetersäure (1:1); falls eine Lösung nicht zu erzielen ist, setzt man noch 20 ccm Salzsäure hinzu. Nach erfolgter Lösung verdünnt man mit 80 ccm Wasser, versetzt mit 15 ccm citronensaurem Ammoniak und neutralisiert genau mit Ammoniak, was sich durch Änderung der Färbung über Grün nach Tiefbraun anzeigt. Die klare Lösung wird in der Kälte mit 2 ccm Jodkaliumlösung und darauf mit 2 ccm Silbernitrat versetzt und mit Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden des Silberjodidniederschlags titriert. Die Titerstellung erfolgt am zweckmäßigsten mit einem Nickelstahl von genau ermitteltem Gehalt oder mit reinem Nickel unter Zusatz von nickelfreier Eisennitratlösung. In der fertig titrierten Flüssigkeit bestimmt man das Verhältnis der Silberlösung zur Cyankaliumlösung, indem man 10 ccm der Cyankaliumlösung hinzufügt und mit Silbernitratlösung bis zum Wiedererscheinen der Trübung durch Jodsilber titriert. Die Titrierlösungen bedürfen einer öfteren Nachprüfung.

Geringe Mengen Kobalt werden als Nickel mitbestimmt. Bei höheren Gehalten an Kobalt scheidet man das Nickel als Oxim ab, glüht es und löst das erhaltene Nickeloxydul in Salpetersäure; die erhaltene Lösung wird hierauf mit Cyankalium wie oben titriert.

Liegen chrom- und manganhaltige Nickelstahlproben vor, so werden dieselben nach Johnson (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, 1201) in etwas abgeänderter Weise behandelt. Die Lösung erfolgt in Salzsäure (20 ccm für 1 g) mit nachherigem Zusatz von 10 ccm Salpetersäure; nach dem Eindampfen auf ein geringes Maß (etwa 15 ccm) fügt man ein Gemisch von 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 24 ccm Wasser zu und gießt das Ganze in ein Becherglas, in welchem sich 12 g feingepulverte Citronensäure befinden. Nach erfolgter Lösung des Inhalts übersättigt man mit Ammoniak (1:1) bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion, kühlt ab und setzt 2 ccm der Jodkaliumlösung hinzu.

Kupfer beeinträchtigt insofern das Ergebnis, als es in ähnlicher Weise wie Nickel auf die Cyankaliumlösung einwirkt und somit den Verbrauch an letzterer erhöht; es ist daher ein dem Kupfergehalt entsprechender Abzug vorzunehmen.

Elektrolytische Bestimmung des Nickels (vgl. S. 74).

Neumann (St. u. E. 18, 910; 1898) hat für die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl folgendes Verfahren als einfach und rasch ausführbar erprobt. 5 g, von nickelreichem Stahl 2,5 g Bohrspäne werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der ausgeschiedene Kohlenstoff und das Ferrosulfat mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, wodurch man sofort eine klare gelbe Lösung erhält. Diese Lösung versetzt man in einem 500-ccm-Kolben mit Ammonsulfatlösung, fällt das Eisen mit einem Ammoniaküberschuß, kocht auf, füllt nach kräftigem Durchschütteln mit Wasser zur Marke auf und läßt absitzen. 100 ccm der klaren Lösung, entnommen mit der Pipette wenn trüb, oder nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter, werden mit so viel Ammonsulfat versetzt, daß dessen Menge in der Lösung etwa 10 g beträgt, ferner mit 30–40 g Ammoniak und 20–60 g Wasser auf 50–60° erwärmt und mit einer Stromdichte von 1–2 Ampère bei 3,5–4 Volt Spannung elektrolysiert. Nach etwa 3 Stunden ist die Elektrolyse beendet. Silicium, Phosphor, Kohlenstoff und Chrom (sofern es nicht als Säure vorhanden ist) beeinträchtigen die Ergebnisse nicht; von Mangan werden höchstens Spuren mit abgeschieden.

Kobalt.

Geringe Mengen von Kobalt finden sich stets in nickelhaltigem Roh-eisen und Stählen, dagegen wird es absichtlich zu einer besonderen Art Schnelldrehstahl zugesetzt.

Slavik (Chem.-Ztg. 38, 514; 1914) hat die Beobachtung gemacht, daß Nickel und Kobalt bei der Volhardschen Manganbestimmung durch Fällen des Eisens mit Zinkoxyd, wenn kein Überschuß des letzteren zugegen ist, quantitativ in Lösung bleiben. Dieses Verhalten ist für Kobaltbestimmung geeignet, da das Filtrat außer Nickel und Kobalt nur noch Mangan und etwas Zinkoxyd gelöst enthält, während sämtliche übrigen Metalle: Chrom, Vanadium, Molybdän, Titan, Aluminium, Silicium und Kupfer vollständig im Rückstande bleiben. Bei Wolframstählen erübrigt

sich sogar das vollständige Abscheiden und Abfiltrieren der Wolframsäure, da diese mit Zinkoxyd ebenfalls quantitativ gefällt wird. Die Bestimmung des Kobalts kann dann im Filtrate nach dem Verfahren von v. Knorre und Ilinski (Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 595; 1885) durch Fällen mit Nitroso- β -Naphthol ausgeführt werden. Zink und Mangan beeinflussen die Bestimmung nicht, während Nickel selbst in größeren Mengen durch Zugabe eines Überschusses an freier Salzsäure in Lösung gehalten wird.

2 g Späne (bei einem Kobaltgehalt über 3% genügt 1 g) werden in einem Becherglase in verdünnter Salzsäure gelöst. Stähle, die in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind, werden in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, kurze Zeit geröstet und mit Salzsäure aufgenommen. Hierauf oxydiert man mit Kaliumchlorat oder wenig Salpetersäure und dampft die überschüssige Säure ab. Nun wird in einem 500-ccm-Kolben übergespült und in Wasser gut aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinen Anteilen zugesetzt, wobei nach jedesmaligem Zusatz tüchtig geschüttelt werden muß, so lange, bis sich das Eisen zusammenballt. Ist dies erreicht, so wird bis zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Vom Filtrate werden 250 ccm abgenommen, in ein geräumiges Becherglas gespült und nach Ansäuern mit etwas Salzsäure auf etwa 100 ccm eingedampft. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm konzentrierter Salzsäure wird das Kobalt in Siedehitze mit 30 ccm einer 2%igen alkoholischen Nitroso- β -naphthol-lösung gefällt. Der Inhalt wird nun unter öfterem Umschütteln an einem warmen Ort stehen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Dann wird durch ein aschefreies Filter filtriert, zuerst mit stark salzsaurem, dann mit reinem heißen Wasser ausgewaschen. Ist mit salzsaurem Wasser mehrmals gewaschen worden, so kann ein gelbes Durchlaufen des Waschwassers vernachlässigt werden, da es von mitausgeschiedendem Nitroso- β -Naphthol herrührt, das in Wasser etwas löslich ist, beim Verbrennen aber keinen Rückstand hinterläßt. Filter samt Niederschlag werden in einem gewogenen Porzellantiegel getrocknet, bei schwacher Rotglut das Filter und die organische Substanz verascht, zuletzt stark geglüht und nach dem Erkalten als Co_3O_4 gewogen; dieses enthält 73,43 (log. = 1,86589) % Co.

Bei Anwesenheit von Nickel ist der Rückstand stets auf einen etwaigen Nickelgehalt zu prüfen. Enthält der Stahl sehr viel Nickel, so ist unter Umständen eine doppelte Fällung nötig. In diesem Falle wird der geglühte Kobaltniederschlag in etwas konzentrierter Salzsäure gelöst, auf 50 ccm verdünnt und nochmals gefällt. Es kann auch die salzsaure Lösung mit etwas Weinsäure versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht und das etwa mitgerissene Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt werden. Der Niederschlag wird filtriert, geglüht, gewogen und als Nickeloxydul von der Co_3O_4 -Auswaage in Abzug gebracht.

Aluminium.

Durch Zusatz von Aluminium zu Flußeisen zwecks Desoxydation verbleiben häufig geringe Mengen darin zurück. Größere Mengen befinden sich im Ferroaluminium (s. Bd. II, S. 539).

Die Bestimmung erfolgt mittels des Ätherverfahrens und nachfolgender Acetatfällung zur Beseitigung des Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts. In der mit Natronlauge übersättigten Lösung des Acetatniederschlags wird die gelöste Tonerde durch Natriumphosphat gefällt wie unter „Erz“ (S. 138) angegeben. Das getrocknete und geglühte Aluminiumphosphat enthält 22,19 ($\log = 1,34611$)% Aluminium.

Chrom.

Geringe Mengen von Chrom finden sich in fast allen Roheisenarten; absichtlich wird es im Chromstahl zugesetzt, während im Ferrochrom bis 70% Chrom enthalten sind. Neben Chrom findet man in den Schnelldrehstählen noch andere Metalle, von denen Wolfram, Nickel, Molybdän und Vanadin die häufigsten sind.

Je nach der Anwesenheit des einen oder anderen der genannten Metalle oder mehrerer derselben ist das Verfahren der Chrombestimmung verschieden.

1. Bestimmung des Chroms in Ferrochrom (Chromeisen).

Chromeisenlegierungen sind in ihren Zusammensetzungen schwankend, was bei der Probenahme zu beachten ist. Zur Untersuchung benutzt man nur Pulver, das durch ein Florseidensieb mit 2700 Maschen auf 1 qcm getrieben worden ist.

Die Bestimmung erfolgt nach Herwig (St. u. E. 36, 646; 1916) in folgender Weise: 0,5 g werden mit 5–6 g Natriumsuperoxyd in einem starkwandigen Eisentiegel von 40 ccm Inhalt mit Hilfe eines Platindrahtes innig gemischt. Der mit einer Eisenzange gefaßte Tiegel wird unter Umschwenken bei kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse in Fluß gekommen ist, was nach etwa 1 Minute der Fall ist; nun steigert man die Bunsenflamme bis zur vollen Entfaltung unter ständiger Bewegung des Tiegels. Nach weiteren 2 Minuten ist der Aufschluß beendet. Ist der Tiegel etwas abgekühlt, gibt man ihn in ein Becherglas von 1 l Inhalt, in welchem 350 ccm Wasser von 60–80° enthalten sind, bedeckt mit einem Uhrglas, um bei dem erfolgenden heftigen Aufbrausen ein Verspritzen zu vermeiden. Zwecks vollständiger Zerstörung des Natriumsuperoxyds kocht man 5 Minuten unter vorsichtigem Schwenken des Becherglases und läßt erkalten. Die braune Flüssigkeit wird in einen 500-ccm-Meßkolben gebracht und aufgefüllt. Nach gründlicher Durchmischung filtriert man durch ein doppeltes trockenes Faltenfilter und entnimmt dem Filtrat 100 ccm = 0,1 g der Legierung, verdünnt diese in einem Erlenmeyer-Kolben auf etwa 300 ccm, setzt 1 g Jodkalium zu und schüttelt um bis zur Lösung des Salzes. Nachdem man 40 ccm chemisch reine Salzsäure (spez. Gew. 1,12) zugesetzt hat, läßt man noch 1 Minute stehen und titriert mit Natriumthiosulfat.

Die Einstellung der Natriumthiosulfatlösung erfolgt entweder durch chemisch reines Kaliumbichromat oder durch reines Jod (Bd. I, S. 164).

Herwig fand bei der Titration nach dem Kaliumpermanganatverfahren stets zu niedrige Werte, wenn er den auf Eisen gestellten Titer der Permanganatlösung mit 0,310 multipliziert, um den Titer auf Chrom zu erhalten. Will man daher das Permanganatverfahren mit den Natriumthiosulfatverfahren in Übereinstimmung bringen, so müßte man statt 0,310 ($\log = 0,49136 - 1$) die Zahl 0,3165 ($\log = 0,50037 - 1$) setzen. (Herwig sieht den Grund, warum man nicht schon früher auf diesen Unterschied aufmerksam wurde, darin, daß Chrombestimmungen mit über 60% Cr seltener vorkamen.)

Schumacher (St. u. E. 36, 1093; 1916) hat dieselbe Beobachtung gemacht, und zwar bei der Chrombestimmung nach Philips, während Koch (St. u. E. 36, 1093; 1916; 37, 266; 1917) unbedingt daran festhält, daß bei normaler Arbeitsweise die Konstante 0,3109, mit welcher der Eisentiter zu multiplizieren ist, um den Chromtiter zu erhalten, richtig ist.

Der Aufschluß mit Natriumcarbonat-Magnesiummischung ist nach Herwig (a. a. O.) nur dann anzuraten, wenn das Probegut äußerst fein zerrieben ist, das Gemenge mindestens eine Stunde über einer starken Gebläseflamme gesintert wird und der nach dem Lösen des Aufschlusses verbliebene Rückstand nochmals aufgeschlossen wird.

2. Bestimmung des Chroms im Chromstahl (Roheisen).

Die Untersuchung des Chromstahles erfolgt entweder auf trockenem Wege durch Schmelzen der möglichst feinen Späne mit Natriumsuperoxyd (wie bei Ferrochrom S. 207 angegeben) und Titration der erhaltenen Chromatlösung mit Kaliumpermanganat oder Natriumthiosulfat (siehe „Erze“ S. 149) oder durch Lösen in Säuren nach den folgenden Verfahren.

Nach Galbraith (Dingl. polyt. Journ. 226, 399; 1877) werden 5 g chromhaltiges Roheisen oder Chromstahl bei Luftabschluß in einem Gemische von 200 ccm Wasser mit 25 ccm Salzsäure von spez. Gew. 1,12 gelöst. Der Luftabschluß ist deshalb unbedingt nötig, weil das Eisenchlorid durch Bariumcarbonat gefällt wird, während das Chlorür in Lösung bleibt. Den Luftabschluß erreicht man am einfachsten durch einen vorgelegten, mit etwa 30 ccm destilliertem Wasser gefüllten Kolben (s. o. Fig. 1, S. 135). Durch eine Schlauchverbindung mit Quetschhahn kann man die Verbindung beider Kolben herstellen oder unterbrechen. Man kocht einige Zeit, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, läßt dann so viel Wasser aus dem vorgelegten Kolben übersteigen, daß die Flüssigkeit auf etwa 400 ccm verdünnt wird, läßt erkalten und setzt, ohne zu filtrieren, vorsichtig Bariumcarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Überschuß hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und läßt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Von dem gefällten Chromoxyd filtriert man das Eisenchlorür ab. Man wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, löst ihn in Salzsäure, erhitzt auf dem Drahtnetze zum Kochen (ohne die ungelöste Kohle usw. abzufiltrieren) und fällt durch Ammoniak in vorsichtigem Überschuß. Da der Niederschlag von Chromoxyd öfters

durch wenig Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, so schmilzt man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen mit 3 g Soda und 0,5 g Salpeter, filtriert das Natriumchromat und Natriumsilicat ab, dampft (zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduktion der Chromsäure) mit Alkohol und Salzsäure zur Trockne und fällt im Filtrate mit Ammoniak das Chromoxyd. Das Verfahren liefert sehr genaue Ergebnisse, ist aber zeitraubend.

v. Knorre (St. u. E. 27, 1251; 1907) löst in verdünnter Schwefelsäure; bei chromarmen Stahlproben genügt eine Säure von 20%, höhere Gehalte bedingen konzentriertere Säure (1 Teil konzentrierte H_2SO_4 : 2 Teile Wasser).

Bei Proben mit geringem Chromgehalte verwendet man 6–10 g; im allgemeinen dürften 3–6 g angemessen sein, nur bei chromreichen Stählen genügt 1 g.

Zuerst erwärmt man gelinde; läßt die Einwirkung der Säure nach, wird bis zum Sieden erhitzt. Nach vorangehender Abstumpfung der überschüssigen Säure durch Kalilauge oxydiert man durch Zusatz kleiner Anteile von Ammonpersulfatlösung (120 g im Liter), bis alles Ferrosulfat oxydiert ist. Man erkennt die Beendigung der Oxydation daran, daß bei Zusatz von Ammoniak an der Eintropfstelle ein rotbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat entsteht. Hierauf verdünnt man auf 400–500 ccm mit Wasser, setzt 20 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) zu, erwärmt und erhält 20–30 Minuten in Siedehitze. Vorhandenes Mangan scheidet sich als Mangandioxydhydrat aus; es wird abfiltriert und kann zur Manganbestimmung dienen. Ist kein Mangan zugegen, so setzt man, um sicher zu gehen, noch einen neuen Anteil von Persulfat hinzu und kocht noch einige Zeit, bis das Sulfat gänzlich zersetzt ist. Sollte es während der Oxydation zur Bildung von Übermangansäure gekommen sein, so reduziert man mit wenigen Tropfen Salzsäure und vertreibt das Chlor durch weiteres Erhitzen. Die erhaltene Lösung wird mit Ferrosulfat titriert (siehe unter „Eiz“ S. 149).

Handelt es sich lediglich um die Chrombestimmung und verzichtet man auf die gleichzeitige Manganbestimmung, so kann man der schwefelsauren Lösung der Probe von vornherein etwas Mangansulfat beifügen, um sicher zu sein, daß eine vollständige Oxydation des Chroms zu Chromsäure stattgefunden hat, denn die Ausscheidung des Mangandioxydhydrates beginnt erst nach vollständiger Oxydation des Chroms; allerdings muß vor der Titration das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltriert werden.

Philips (St. u. E. 27, 1164; 1907) hat das vorstehende Verfahren vereinfacht und zur schnellen und sicheren Bestimmung namentlich geringer Chrommengen empfohlen. 5 g Stahlspäne werden in 30 ccm Schwefelsäure (1:5) gelöst, auf 150 ccm mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm Silbernitratlösung (5 g im Liter) mit 100 ccm Ammonpersulfatlösung (60 g im Liter) versetzt, was eine sofortige Lösung der Carbide zur Folge hat. Durch nachfolgendes Kochen werden Chrom und Mangan zu Chromsäure und Übermangansäure oxydiert. Hierauf zerstört man das überschüssige Persulfat und die Übermangansäure

durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (1:1) und kocht, bis jeglicher Chlorgeruch verschwunden ist. Nach dem Abkühlen setzt man 25 ccm Ferrosulfatlösung (50 g FeSO_4 in 750 ccm H_2O und 250 ccm konzentrierte H_2SO_4) zu, schüttelt um, verdünnt mit einem Liter Wasser unter Zusatz von 25 ccm der Reinhardt'schen Schutzlösung (s. u. Eisen, S. 131) und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. Durch den Zusatz der phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung verschwindet die gelbliche Färbung des Ferrisulfates, so daß die Endreaktion genau erkannt werden kann.

Der Vorzug des vorstehenden Verfahrens liegt in der schnellen Ausführbarkeit und Genauigkeit. Durch den Zusatz von Silbernitrat als Katalysator wird das vorhandene Mangan rasch in Übermangansäure übergeführt; letztere wird aber zugleich mit dem überschüssigen Ammonsulfat durch den Salzsäurezusatz schnell und vollständig zerlegt, ohne daß sich bei der vorhandenen Verdünnung ein Einfluß der Salzsäure auf die Chromsäure geltend macht.

Ein in kürzester Zeit auszuführendes Verfahren für Chromgehalte in jeder Höhe gestaltet sich folgendermaßen: Man löst 1,65 g Stahlspäne in 40 ccm Salzsäure (1:1) und oxydiert nach erfolgter Lösung mit ungefähr 1 g Kaliumchlorat. Nachdem das Chlor vollständig ausgetrieben ist, wird auf eine geringe Flüssigkeitsmenge eingeeengt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Alsdann setzt man je nach Chromgehalt 25 ccm einer Kaliumpermanganatlösung (20 g im Liter) bei Gehalten bis zu 3%, für je 3 weitere Prozent nochmals die gleiche Menge hinzu und kocht einige Zeit. Das überschüssige Permanganat wird mit 2 ccm Alkohol reduziert und darauf abermals gekocht. Nach dem Erkalten füllt man auf 500 ccm auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen 300-ccm-Meßkolben (= 1 g Stahl), setzt 1 g Jodkalium zu, neutralisiert mit Schwefelsäure, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, fügt noch einen Überschuß davon hinzu und titriert mit Thiosulfat bis zur schwachen Gelbfärbung, versetzt dann mit Stärkelösung und titriert zu Ende.

3. Bestimmung des Chroms in Gegenwart von Wolfram.

a) Wolfram- und vanadinhaltige Chromstähle zeigen bei der Titration des Chroms mit Eisensulfat und Permanganat, nachdem ersteres im Überschuß zugesetzt wurde, eine schwarze bis rotbraune Färbung, die beim Zurücktitrieren mit Permanganat in eine gelbe übergeht und so den Endpunkt der Titration schwieriger erkennen läßt. Diese Erscheinung ist nach Slavik (Chem. Ztg. 44, 633; 1920) auf die Bildung einer komplexen Vanadin-Phosphorwolframsäure zurückzuführen, die mit Eisenoxydulsulfat infolge der Reduktion des 5wertigen Vanadinsalzes zu 4wertigem jene Reaktion hervorruft. Es hat sich auch gezeigt, daß auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd die so empfindliche Reaktion der Vanadinsäure in diesen Verbindungen nicht hervorgerufen wird.

Soll die Chrombestimmung einen normalen Endpunkt bei der Titration zeigen, so muß die Wolframsäure zuvor abgeschieden werden. Man löst

1 g Stahl in 20 ccm verdünnter Salzsäure, oxydiert mit konzentrierter Salpetersäure und kocht so lange, bis die Wolframsäure rein gelb geworden ist. Dann wird mit etwas Wasser verdünnt, absetzen gelassen und nach dem Abfiltrieren der Wolframsäure das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, erwärmt und nach vollständiger Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben von 6–700 ccm Inhalt gespült, auf 300–400 ccm verdünnt und unter Zusatz von Silbernitrat und Ammonpersulfat etwa 10 Minuten gekocht. Nach Hinzufügen von 10 ccm verdünnter Salzsäure kocht man noch etwa 15–20 Minuten lang, läßt erkalten, gibt etwas Phosphorsäure hinzu, versetzt mit Eisenoxydulsulfat im Überschuß und titriert mit Permanganat bis zur Rotfärbung.

Will man die Abscheidung der Wolframsäure umgehen, so verfährt man in folgender Weise: 1 g der Späne werden im Becherglase in 20 ccm Schwefelsäure (1:3) unter Zusatz von Phosphorsäure gelöst, mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und abgedampft bis Schwefelsäuredämpfe entweichen und die Salpetersäure vollständig vertrieben ist. Nach dem Erkalten wird mit etwas Wasser aufgenommen und falls ungelöstes Salz vorhanden ist, so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die weitere Behandlung erfolgt genau wie oben, nur zeigt sich bei Zusatz von überschüssigem Ferrosulfat die bereits angedeutete Braunfärbung. Der Zusatz von Permanganat hat so lange zu erfolgen, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Der Endpunkt der Titration zeigt sich alsdann durch eine gelbbraune Färbung an. — Beide Verfahren zeigen gut übereinstimmende Ergebnisse.

b) Verfahren von Hinrichsen (St. u. E. 27, 1418; 1907). Versetzt man nach Berzelius eine siedende Lösung von Chromat und Wolframat mit Mercuronitratlösung und fügt alsdann so lange 10% ige Ammoniaklösung hinzu, bis der erfolgende Niederschlag eine schwarzbraune Färbung annimmt, so lassen sich die erhaltenen Quecksilbersalze (Quecksilberchromat und Quecksilberwolframat) gut filtrieren, nach dem Trocknen veraschen und in Chromoxyd und Wolframsäure überführen. Der gewogene Glührückstand wird mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen und das Chrom maßanalytisch bestimmt. Die Wolframsäure ergibt sich aus dem Gewichtsunterschied.

Säureunlösliche Stahlspäne werden, wie früher angegeben, mit Natriumsuperoxyd von vornherein aufgeschlossen, sonst löst man 1–2 g mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in einer Porzellanschale, dampft zu wiederholten Malen ab, bis sämtliches Wolfram in Wolframsäure übergeführt ist. Hierauf glüht man zur Zerstörung der Nitate vorsichtig (nicht über 900°!), schließt die erhaltenen Oxyde in einem Porzellantiegel mit Natriumsuperoxyd auf und kocht die Schmelze mit Wasser bis zum vollständigen Zerfall. Das ausgeschiedene Eisenoxyd wird über Asbest filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die erhaltene Lösung neutralisiert man vorsichtig mit Salpetersäure (Prüfung mit Lackmuspapier durch Tüpfelprobe), verdünnt mit Wasser auf 600 ccm, erhitzt zum Sieden und fällt mit Mercuronitratlösung unter nachfolgendem Ammoniakzusatz. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert,

mit mercuronitrathaltigem Wasser gewaschen und noch feucht in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, vorsichtig getrocknet und unter dem Abzug anfangs mäßig, später sehr stark geglüht.

Ist anzunehmen, daß der Stahl Silicium in erheblichen Mengen enthält, muß man ihn mit Flußsäure und Schwefelsäure im Platintiegel abrauchen. Der Rückstand besteht aus Chromoxyd und Wolframsäure. Durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel wird das Chromoxyd zu Chromat oxydiert, nach der Auslaugung mit Natriumphosphatlösung versetzt und nach dem Verfahren von v. Knorre (vgl. S. 209) weiter behandelt.

Der Wolframgehalt ergibt sich aus dem Unterschied von der Summe von Wolframsäure und Chromoxyd einerseits und dem für sich ermittelten Chromgehalt andererseits.

4. Bestimmung von Chrom in Gegenwart von Molybdän.

Bei Gegenwart von Molybdän muß dieses zuvor durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung abgeschieden werden. Das in Lösung verbliebene Chrom wird mittels Ätherverfahrens vom Eisen getrennt, als Chromoxydhydrat gefällt, mit Natriumsuperoxyd geschmolzen, und wie bei „Erz“ (S. 149) angegeben, titriert.

Man löst 2 g Stahl in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) unter nachfolgendem Zusatz von einigen Tropfen Flußsäure zur Beseitigung der Kieselsäure, führt die etwas verdünnte Lösung in eine Druckflasche über und leitet in der Kälte Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Alsdann verschließt man die Flasche und erhitzt sie so lange in einem Wasserbade, bis sich der Niederschlag von Molybdänsulfid vollständig abgesetzt hat. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Etwasiges Kupfer befindet sich im Niederschlage; zur Bestimmung desselben übergießt man den Filterinhalt mit Schwefelnatriumlösung, nachdem man das Trichterrohr verschlossen hatte. Während Molybdänsulfid sich löst, bleibt Kupfersulfid zurück. Dasselbe wird anfangs mit verdünnter Schwefelnatriumlösung, später mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt und gewogen.

Um das Molybdänsulfid wiederzugewinnen, setzt man Salzsäure zum Filtrat bis zur schwach sauren Reaktion und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein, bis man sich überzeugt hat, daß im Filtrat kein Molybdän mehr enthalten ist. Der Niederschlag kann zur Molybdänbestimmung weiter verarbeitet werden.

Das erhaltene Filtrat wird behufs Bestimmung des Chroms zum Sieden erhitzt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zwecks Überführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid (Prüfung mit Ferricyankalium!) versetzt und alsdann auf ein geringes Volum — etwa 10 ccm — eingedampft. Hierauf entfernt man das Eisen mit Äther nach Rothe, dampft den Äther ab, versetzt den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt zum Sieden und fällt das Chrom mit Ammoniak als

Chromoxydhydrat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und verascht das Filter. Da das erhaltene Chromoxyd stets durch Alkali verunreinigt ist, wird es mit Natriumsuperoxyd geschmolzen und wie früher beschrieben weiterbehandelt.

Bestimmung von Chrom in Gegenwart von Vanadium.

Bei Gegenwart von Vanadium wird die salzsaure Lösung des Stahles mit Bariumcarbonat in geringem Überschuß versetzt; hierdurch lassen sich Chrom und Vanadium von Eisen und Mangan trennen. — Die weitere Scheidung des Chroms vom Vanadium erfolgt durch Ammoniak nach Zusatz von Ammoniumphosphat und Weiterbehandeln des Chromoxydhydrates in der bekannten Weise.

Vanadium wird mit Mercuronitrat gefällt.

Man löst von Roheisen 10 g, von Stahl je nach Gehalt 2—5 g in verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,12); für je 1 g Einwage genügen 5 ccm, die man noch mit 5—10 ccm Wasser verdünnt. Die Lösung erfolgt in einem Erlenmeyer-Kolben im Kohlendioxidstrom, um eine Oxydation des Ferrosalzes zu verhindern. Anfangs erwärmt man nur mäßig und kocht später, bis die Gasentwicklung aufgehört hat; dann läßt man im Kohlendioxidstrom erkalten und neutralisiert mit Sodalösung bis zur Bildung eines geringen Niederschlages, den man mit Salzsäure vorsichtig wieder löst. Alsdann verdünnt man mit ausgekochtem Wasser und gibt zur kalten Lösung aufgeschlämmtes Bariumcarbonat in deutlichem, jedoch geringem Überschuß hinzu, verschließt den Kolben und läßt unter zeitweisem Umschütteln 24 Stunden stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und verascht. Bei der Untersuchung von graphithaltigem Roheisen ist der Graphit möglichst vollständig zu verbrennen.

Der Glührückstand wird mit 5 g Soda-Salpetergemisch (15:1) bis zum ruhigen Fluß geschmolzen, nach dem Erkalten ausgelaugt und der verbliebene Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Ansäuern des Filtrates reduziert man die Chromsäure mit Alkohol und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man mit wenig Salzsäure und Wasser, fügt etwas Kaliumchlorat hinzu, um niedere Vanadinoxidationsstufen in Vanadinsäure überzuführen, setzt etwas Ammonphosphatlösung hinzu und fällt nunmehr das Chrom als Chromoxydhydrat durch Ammoniak in möglichst geringem Überschuß. Die weitere Behandlung des Chromoxydhydrates erfolgt wie angegeben. — Der Zusatz von Ammonphosphat verhindert die gleichzeitige Fällung von Vanadium und Chrom.

Zur Bestimmung des Vanadiums neutralisiert man das ammoniakalische Filtrat vom Chromoxydhydrat genau mit Salpetersäure und fällt das Vanadium mit einer neutralen kaltgesättigten Lösung von Mercuronitrat, bis ein Tropfen des Fällungsmittels keinen merklichen Niederschlag mehr erzeugt. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak, kocht auf und filtriert den grauen Niederschlag von Mercurovanadat, wäscht mit stark verdünnter Mercuronitratlösung (1 ccm gesättigte Lösung auf 1 l Wasser) bis zum Verschwinden der Natriumreaktion.

Der getrocknete Niederschlag wird zunächst im bedeckten Platintiegel zwecks Verkohlung des Filters mit schwacher Flamme erhitzt, dann wird der Deckel entfernt, die Filterkohle verbrannt und das Ganze allmählich bis zur Rotglut erhitzt. Die geschmolzene Vanadinsäure (V_2O_5) enthält 56,14% Vanadium.

Die Abscheidung des Vanadiums als Sulfid durch Ansäuern einer mit überschüssigem Ammoniumsulfid versetzten Alkalivanadatlösung ist nach Treadwell (a. a. O. S. 227) nicht zu empfehlen, weil hierdurch nur ein Teil des Vanadiums gefällt wird, während stets ein Teil als Vanadylsalz in Lösung bleibt.

Wolfram.

In Roheisen ist Wolfram kaum anzutreffen; dagegen findet es sich in größeren Mengen im Wolframstahl (20–25%); noch höhere Gehalte weist das Ferrowolfram auf. Da die heute hergestellten Schnelldrehstähle außer Wolfram noch andere Legierungsbestandteile, wie Chrom u. a. enthalten, so ist bei der Untersuchung darauf Rücksicht zu nehmen.

Die Bestimmung des Wolframs in Ferrowolfram und Wolframmetall.

Der Chemiker-Ausschuß d. V. D. E. (St. u. E. 40, 857; 1920) schlägt das folgende Untersuchungsverfahren vor: 0,5 g der feingepulverten Probe werden nach vorsichtigem Rösten im Platintiegel mit etwa 6 g Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand ausgewaschen und abermals mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen. Die filtrierte Lösung wird mit dem ersten Filtrat vereinigt, zur Abscheidung von gelöster Tonerde, Kieselsäure und Mangan mit Ammoncarbonat und einigen Tropfen Alkohol zum Sieden erhitzt, nach zweistündigem Stehen abfiltriert und mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit verdünnter Salpetersäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator neutralisiert, zum Austreiben der Kohlensäure zum Sieden erhitzt, heiß mit Mercuronitrat gefällt und tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag dauernd grau gefärbt ist. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen filtriert, mit heißem mercuronitrat-haltigem Wasser ausgewaschen und unter dem Abzuge geglüht. Das geglühte Wolframtrioxyd wird nach Behandlung mit Flußsäure mehrmals mit einigen Gramm Ammonchlorid abgeraucht, bis kein Gewichtsverlust mehr festzustellen ist.

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Chroms wird das Wolframtrioxyd mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und in der Lösung der Schmelze das Chrom mit Thiosulfat bestimmt. — Wolframtrioxyd enthält 79,31 ($\log = 1,89933$)% Wolfram.

Die Bestimmung des Wolframs im Stahl.

Stähle mit niedrigeren Gehalten an Wolfram werden in Salpetersäure (spez. Gew. 1,18) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne

verdampft. Den Rückstand nimmt man mit konzentrierter Salzsäure auf, erwärmt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, bis die Eisensalze vollständig in Lösung gegangen sind, filtriert hierauf die Wolframsäure ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser, bis im Filtrat durch Rhodankalium kein Eisen mehr nachweisbar ist und verascht das Filter mit dem Niederschlag im Platintiegel. Ist die Probe siliciumhaltig, so muß die beigemengte Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure verflüchtigt werden.

v. Knorre (St. u. E. 26, 1491; 1906) führt die Wolframsäure in Benzidinwolframat über, welches durch Glühen reines Wolframtrioxyd liefert. Je nach Wolframgehalt löst man von Stahl unter 1% W: 7–10 g, bei 2–3,5%: 4–7 g, bei mehr als 3,5%: 2 g in verdünnter Salzsäure in einem Erlenmeyer-Kolben, welcher mit einem Trichter bedeckt ist, auf. Ist nach längerem Erwärmen eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten, so neutralisiert man die überschüssige Salzsäure mit Natriumcarbonat, bis die Flüssigkeit noch eben schwach sauer reagiert; etwaige ungelöste Rückstände sind nicht weiter zu beachten.

Hierauf versetzt man mit 10 ccm einer n_{10} -Schwefelsäure und 40–60 ccm Benzidinlösung. (Die Lösung erhält man durch Verrühren von 50 g käuflichen Benzidin mit Wasser in einer Reibschale, spült mit 300–400 ccm Wasser in ein Becherglas, setzt 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu und erwärmt, bis sich alles gelöst hat, filtriert und füllt zum Liter auf.) Die Flüssigkeit mit dem weißflockigen Niederschlag wird allmählich zum Sieden erhitzt und darin einige Minuten erhalten; nach dem vollständigen Erkalten (in der Wärme ist der Niederschlag in Wasser merklich löslich!), gegebenenfalls durch künstliche Kühlung, filtriert man ab und wäscht mit verdünnter Benzidinlösung (1:10), bringt den noch feuchten Niederschlag in einen Platintiegel, verascht vorsichtig und glüht hierauf stark. Die noch unreine Wolframsäure wird durch Schmelzen mit reiner Soda aufgeschlossen, die Schmelze mit warmem Wasser ausgelaugt, das Eisenoxyd abfiltriert und das Filtrat nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Methylorange mit Salzsäure so lange versetzt, bis soeben eine Rotfärbung erzeugt wird. Die weitere Behandlung behufs Wiederfällung erfolgt genau wie oben. Bei Gegenwart von Chrom erfährt die Bestimmung folgende Abänderung (St. u. E. 28, 986; 1908). Das Lösen der Stahlprobe und weiter bis zum Glühen des Rohniederschlags erfolgt genau in derselben Weise wie oben. Die erhaltene Rohwolframsäure, welche mehr oder weniger Chromoxyd neben Eisenoxyd enthält, wird durch Schmelzen mit wasserfreier Soda aufgeschlossen, die Schmelze ausgelaugt und das Eisenoxyd mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen. Das Filtrat enthält neben Natriumwolframat alles Chrom als Chromat. Man neutralisiert genau wie oben und führt die Wolframsäure durch Sieden in Metawolframsäure über. Ist die Lösung abgekühlt, so reduziert man die Chromsäure durch schweflige Säure oder auch durch Natriumbisulfit und Salzsäure, worauf die Fällung der Wolframsäure durch einen reichlich bemessenen Zusatz von Benzidinlösung erfolgen kann. Der er-

haltene Niederschlag enthält kein oder nur geringe Spuren von Chromoxyd.

Bei Gegenwart von nur geringen Chrommengen empfiehlt sich die direkte und sofortige Fällung der Wolframsäure in der angesäuerten Schmelze unter Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat ($\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, HCl) zwecks Verhinderung der oxydierenden Einwirkung der Chromsäure auf Benzidinwolframat.

Das Verfahren von Ziegler (Dinglers polyt. Journ. 274, 513), nach welchem das Lösen des Stahles in Salpetersäure und Abrauchen der Lösung mit Schwefelsäure, Aufnehmen des erkalteten Rückstandes mit Wasser, Filtrieren, Auswaschen, Glühen und Wägen der Wolframsäure erfolgt, ist keinesfalls zu empfehlen, da es völlig unsichere Ergebnisse liefert.

Molybdän.

Molybdän wird in Mengen bis zu 3% dem Stahl zugesetzt; erhebliche Gehalte treten im Ferromolybdän auf.

1. Bestimmung des Molybdäns im Ferromolybdän (St. u. E. 40, 858; 1920).

1 g der feingepulverten Probe wird in 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), ein etwa verbleibender Rückstand mit etwas Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, der wässrige Auszug der Schmelze mit der Lösung vereinigt und das Ganze mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Die Lösung wird in einem 1-l-Meßkolben mit Ammoniak in reichlichem Überschuß versetzt, mindestens zwei Stunden in der Wärme stehen gelassen und nach dem Abkühlen aufgefüllt. Ein Teil der Lösung wird durch ein trockenes Filter gegeben, 200 ccm entsprechend 0,2 g Einwaage abgemessen und bei 50–60° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bis die Lösung dunkelrot ist. Nach etwa 20 Minuten wird sie mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) in geringem Überschuß versetzt, der Niederschlag nach zweistündigem Stehen in der Wärme abfiltriert, zuerst mit schwefelsäure- und schwefelwasserstoffhaltigem, zum Schluß mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der vom Filter getrennte Niederschlag wird mit dem gesondert veraschten Filter durch vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel in Molybdänsäureanhydrid übergeführt und als solches gewogen; es enthält 66,67 ($\log = 1,82931$)% Molybdän.

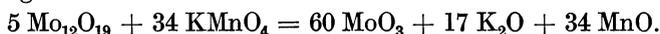
2. Bestimmung des Molybdäns im Stahl.

Die Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege ist bereits unter „Chrom“ (S. 212) beschrieben worden; man hat nur das erhaltene Molybdänsulfid mit schwach salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser und zuletzt mit Alkohol auszuwaschen, bis Salzsäure nicht mehr nachweisbar ist. Das Filter mit dem Molybdänsulfid wird im Porzellantiegel bei kleiner Flamme verascht, wobei das Trisulfid in Trioxyd übergeht. Sind noch Kohleteilchen zu erkennen, so verbrennt man diese durch Zugabe von etwas aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, verdampft zur Trockne und erhitzt gelinde zur Vertreibung des letzteren.

Bequemer ist die Filtration durch einen Goochtiiegel; man wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und stellt hierauf den Tiegel in einen Nickeltiegel, bedeckt den Goochtiiegel mit einem Uhrglase und erhitzt sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wobei unter schwacher Glüherscheinung das Trisulfid größtenteils zu Trioxyd verbrennt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhört, entfernt man das Uhrglas und erhitzt weiter bei offenem Tiegel, so daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht, bis zu konstantem Gewicht.

Das für Ferromolybdän angegebene Verfahren ist auch für Stahlproben gleich gut verwendbar.

Die maßanalytische Bestimmung nach Auchy (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 273; 1902; 25, 215; 1903; 27, 1240; 1905) gründet sich auf die Oxydation des Molybdäns zu Molybdänsäure, Trennung der letzteren mittels Natronlauge vom Eisen, Reduktion der Molybdänsäure durch metallisches Zink und Schwefelsäure zu $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$ und Wiederoxydation durch Kaliumpermanganat zu Molybdänsäure nach folgender Gleichung:



Der Titer der Permanganatlösung auf Eisen mit 0,605 multipliziert, ergibt den Titer auf Molybdän.

Man löst 1,5 g Stahl oder 0,3 Ferromolybdän nach Auchy in einem erheblichen Überschuß von Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumchlorat oder nach Ledebur (Leitfaden, 10. Aufl., S. 136) in 20 ccm Salpetersäure, dampft zur Trockne, löst in 20 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,19, dampft nochmals zur Trockne und löst wieder in 10 ccm Salzsäure. Alsdann bringt man in einen Kolben von 300 ccm Inhalt mit Marke 10 bzw. 20 g Ätznatron in 100 ccm Wasser gelöst, gießt die Eisenlösung hinein, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter, entnimmt 200 ccm, enthaltend $\frac{2}{3}$ der Einwage, bringt sie in einen geräumigen Kolben, setzt 80 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (1:4) und 10 g Zink hinzu, erhitzt bis zur vollständigen Reduktion (20–25 Minuten) ohne zu kochen, filtriert rasch vom Zink ab, spült den Kolben und das Filter mit kaltem Wasser nach und titriert mit der für Eisenbestimmungen vorrätigen Permanganatlösung, bis die anfänglich dunkle Lösung farblos und dann rosa gefärbt wird. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter läßt sich dann der Molybdängehalt berechnen. Ein durch Eisengehalt des Zinks bedingter Fehler wird vermieden, wenn man 10 g Zink 10 Minuten lang mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Lösung filtriert und mit Permanganat bis zur Rosafärbung versetzt; die verbrauchten Kubikzentimeter zieht man von der bei der Molybdänbestimmung ermittelten Anzahl ab. Für sehr geringe Molybdänmengen wird sie zweckmäßig durch Verdünnen mit Wasser auf die halbe Stärke gebracht.

Das Verfahren ist nicht ganz leicht durchführbar und erfordert einige Übung.

Vanadium.

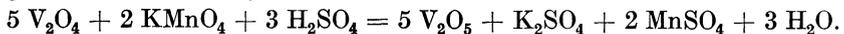
Vanadium kommt in geringen Mengen im Roheisen vor, erheblichere Beträge finden sich nur als Zusatz im Stahl oder im Ferrovanadin.

Bestimmung des Vanadiums im Ferrovanadin (S. 527 und St. u. E. 40, 858; 1920).

0,3 g der feingepulverten Probe werden in einem großen Erlenmeyer-Kolben in 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst, mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten der weißen Dämpfe abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird dreimal nach vorsichtigem Zusatz von je 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingedampft. Nach dem letzten Eindampfen, das so weit fortgesetzt wird, bis sich reichlich weiße Schwefelsäuredämpfe entwickeln, wird der Kolben mit einem Uhrglase bedeckt, so daß oxydierende Dämpfe ferngehalten werden. Nach dem Erkalten wird mit etwa 300 ccm ausgekochtem, sauerstofffreiem Wasser verdünnt, 15 ccm Phosphorsäure (1:3) hinzugegeben und mit Permanganat bei 60–70° titriert. Es empfiehlt sich, den Titer der Permanganatlösung mit reiner Vanadinsäure oder mit einem Ferrovanadin von bekanntem Gehalt zu stellen.

Bestimmung des Vanadiums im Stahl.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Vanadiums als Vanadin-pentoxyd ist bereits unter „Chrom“ S. 213 beschrieben, während die auf maÑanalytischem Wege erfolgende unter „Schnelldrehstahl“ S. 219 zu finden ist. Die Berechnung des Kaliumpermanganattiters erfolgt gemäß der Gleichung:



Demnach hat man den Eisentiter mit 0,916 zu multiplizieren, um den Vanadiumtiter zu ermitteln. Wegen der meist geringen Mengen von Vanadium verdünnt man zweckmäßig die Kaliumpermanganatlösung auf das Fünffache, so daß der Umrechnungskoeffizient 0,1832 lautet. Sicherer ist die Titerstellung, wie oben angegeben.

Untersuchung von Schnelldrehstahl.

Außer Chrom und Wolfram kommen in neuzeitlichen Schnelldrehstählen noch Molybdän und Vanadium in mitunter beträchtlichen Mengen vor, so daß sich die Untersuchung eines solchen Stahles ziemlich schwierig gestaltet.

Fettweis (St. u. E. 34, 274; 1914) fand, daß sich diese erheblich vereinfachen läßt, ohne an Genauigkeit einzubüßen, wenn man von dem verschiedenartigen Verhalten des Chroms, Vanadiums und Molybdäns gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln Gebrauch macht.

Nach Graham Edgar (Zeitschr. f. anorg. Chem. 58, 375; 1908) wird Molybdänsäure selbst bei sehr starken Konzentrationen in Gegenwart hinreichender Mengen von Schwefelsäure durch schweflige Säure

nicht reduziert. Fettweis (a. a. O.) stellt weiter fest, daß Molybdän-säure in stark schwefelsaurer Lösung auch durch Ferrosulfat nicht reduziert wird. Hieraus ergibt sich, daß man bei der üblichen Chrombestimmung durch Titration der Chromsäure mittels Ferrosulfat und Kaliumpermanganat, sowie bei der Vanadiumbestimmung durch Titration der durch schweflige Säure reduzierten Vanadinsäure auf die Gegenwart von Molybdän keine Rücksicht zu nehmen braucht.

Die Bestimmung des Vanadiums durch Titration des Tetroxyds mittels Kaliumpermanganat wird fast immer in heißer Lösung vorgenommen, da die Reaktion dann sehr schnell verläuft. Mit sinkender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, in dem Maße, daß bei Zimmertemperatur die Einwirkung des Kaliumpermanganates auf das Vanadintetroxyd so langsam verläuft, daß eine genaue Bestimmung nicht mehr möglich ist. Chromoxyd dagegen wird in saurer Lösung bei Zimmertemperatur kaum verändert, wohl aber langsam bei höherer Temperatur. Becker (St. u. E. 32, 1877; 1912) wies darauf hin, daß Vanadintetroxyd bei einer mittleren Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit durch Kaliumpermanganat zu Vanadinpentoxyd oxydiert werden kann, ohne daß etwa vorhandenes Chromoxyd angegriffen wird. Becker benutzt dieses Verhalten der beiden Metalle, um Vanadintetroxyd in Gegenwart von Chromoxyd mit Kaliumpermanganat und umgekehrt Chromsäure in Gegenwart von Vanadinsäure mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat zu titrieren. Als geeignetste Temperatur erwies sich 35° C; bei höherer Temperatur tritt schon eine merkliche Oxydation des Chromoxyds ein.

Die Untersuchung eines Schnelldrehstahles würde sich dann folgendermaßen vornehmen lassen:

Zur Wolframbestimmung löst man 2 g der Probe in konzentrierter Salzsäure, oxydiert vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure, kocht stark ein, verdünnt mit Wasser und filtriert ab. Der Niederschlag, der außer Kieselsäure nur zu vernachlässigende Spuren von Eisen, Molybdän und Vanadium enthält, wird im Platintiegel geglüht und gewogen.

Die Chrombestimmung erfolgt genau wie im Chromwolframstahl; man muß nur Sorge tragen, daß die Lösung stark sauer ist und die richtige Temperatur besitzt.

Zur Vanadiumbestimmung löst man 6 g Späne in Salzsäure und scheidet das Wolfram, wie bereits beschrieben, ab. Das Filtrat wird eingedampft und in bekannter Weise durch Ausschütteln mit Äther von der größten Menge des Eisens befreit. Die vanadiumhaltige Flüssigkeit wird mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, um das durch Salzsäure zum größten Teil in Vanadintetroxyd umgewandelte Vanadium wieder in Vanadinsäure zu verwandeln. Man verfährt hierbei am besten so, daß man den Ätherauszug erst mittels Schwefelsäure eindampft, mit Wasser aufnimmt, Wasserstoffsuperoxyd hinzugibt, wieder bis zur starken Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen eindampft und nach dem Verdünnen mit Wasser die Fällung mit Natronlauge vornimmt. Da die Oxydation des Vanadiums durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung erfolgt, so wird das vorhandene Chromoxyd nicht mitoxydiert

und geht daher vollständig in den Eisenniederschlag über. Die nunmehr sämtliches Vanadium enthaltende Lösung wird mit Schwefelsäure im Überschuß versetzt und mit Kaliumpermanganat gekocht, um die aus dem Filter durch das Alkali entnommenen organischen Substanzen zu zerstören. Alsdann reduziert man mit schwefliger Säure und titriert das Vanadium mit Kaliumpermanganat in üblicher Weise.

Das Molybdän bestimmt man in einer besonderen Einwage nach Entfernung des Wolframs durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, nachdem man vorher das Eisen durch Natronlauge ausgeschieden hat.

Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers kann man die von der Schwefelbestimmung (s. u. S. 223) im Lösungskolben zurückgebliebene Eisenlösung, die alles Eisen als Chlorür enthält, benutzen. Andernfalls werden 5–10 g Roheisen oder Stahl in 30–50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in einem bedeckten Becherglas unter Erwärmen gelöst; alsdann leitet man in die heiße, etwas verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, wodurch Kupfer und vorhandenes Arsen und Antimon als Sulfide gefällt werden. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel verascht. Geringe Mengen Arsen und Antimon werden hierbei vollständig verflüchtigt. Ist durch eine besondere Bestimmung ein höherer Gehalt an Arsen festgestellt worden, so wird der Niederschlag zuvor mit verdünnter Schwefelnatriumlösung erwärmt; Arsensulfid und etwa vorhandenes Antimonsulfid gehen in Lösung, während das Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. Die Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon erfolgt nach dem unter „Erz“ beschriebenen Verfahren (S. 153 und S. 154).

Den veraschten Rückstand löst man im Tiegel mit Salzsäure auf dem Wasserbad und filtriert nach dem Verdünnen das Unlösliche ab. Aus dem Filtrat wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nunmehr reines Kupfersulfid erhalten, das wie oben im Porzellantiegel verascht und durch Rösten in Kupferoxyd mit 79,89% Kupfer übergeführt wird.

Der erhaltene Kupfersulfidniederschlag kann auch nach dem Glühen in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser daraus das Kupfer elektrolytisch (S. 51) bestimmt werden.

Arsen.

Für die Bestimmung des Arsens in den verschiedenen Eisenarten bedient man sich am einfachsten des Destillationsverfahrens.

Man löst von Roheisen oder Stahl 10 g in 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), wodurch das Arsen in Arsensäure übergeführt wird, dampft zur Trockne und zerstört das Eisennitrat durch Glühen auf der Eisenplatte. Ist die Schale abgekühlt, so setzt man 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu und löst den Rückstand durch mäßiges Erwärmen unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, um eine Verflüchtigung von Arsenchlorid zu verhindern. Ist die Lösung erfolgt, so verfährt man weiter in der Weise, wie es unter „Erz“ (S. 154) angegeben ist.

Zinn.

Zinn ist ein ganz außergewöhnlicher Bestandteil des Eisens, kann aber in Martinflußeisen auftreten, das unter Verwendung von ungenügend entzinnnten Weißblechabfällen erzeugt wurde. Weißblech enthält erhebliche Mengen (2–4%) Zinn, das nicht immer gleichmäßig auf der Oberfläche des Bleches verteilt ist, daher die Ermittlung des Zinngehaltes stets in einer größeren Durchschnittsprobe zu erfolgen hat.

Das von Victor (Chem. Ztg. 29, 179; 1905) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Zinns beruht auf der Lösung des zinnhaltigen Eisens in Salzsäure, Oxydation des ungelöst gebliebenen Rückstandes mit Kaliumchlorat und Salzsäure, Reduktion des gebildeten Eisenchlorids durch Aluminiumblech im Kohlendioxidstrom und Titration des gebildeten Zinnchlorürs mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Wirkungswert unter Benutzung des von Victor empfohlenen Indicators.

Man löst von entzinnnten Weißblechabfällen 50 g in kleinen Schnitzeln, von Weißblech und Martinflußeisen 10–20 g in konzentrierter Salzsäure bei mäßiger Wärme in einem bedeckten Becherglase. Sollte ein ungelöster Rückstand zurückbleiben, so behandelt man denselben für sich mit Kaliumchlorat und Salzsäure und fügt die erhaltene Lösung zu der Hauptlösung. Die Gesamtlösung führt man in einen Stehkolben von 500 ccm Inhalt über, fügt etwa 2–3 g Aluminiumspäne hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten, gut schließenden Stopfen und leitet mittels eines Rohres, das dicht unter dem Stopfen endet, Kohlendioxid in den Kolben ein. Durch die andere Bohrung geht ein gebogenes Glasrohr hindurch, das an dem äußeren Ende in ein Becherglas mit Wasser eintaucht. Die im Kolben befindliche Luft wird durch das eingeleitete Kohlendioxid und den sich entwickelnden Wasserstoff verdrängt. Nachdem die Reduktion des vorhandenen Eisenchlorids vollendet und sämtliches Aluminium in Lösung gegangen ist, fügt man etwa 50 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt zur Lösung des ausgeschiedenen Zinns, läßt im Kohlendioxidstrom erkalten, gibt Stärkelösung und einige Tropfen des Jodindicators hinzu und titriert mit Eisenchloridlösung bis zur Blaufärbung. Die Titration nimmt man derart vor, daß die lang ausgezogene Spitze der Quetschhahnbürette durch die eine Bohrung des Stopfens geführt wird, während durch die andere Bohrung wie vorher Kohlendioxid eingeleitet wird.

Die Einstellung der Eisenchloridlösung erfolgt in genau derselben Weise, indem man von chemisch reinem Zinn oder von einem Zinn mit bekanntem Gehalt 5–10 g zu 1 l löst und eine entsprechende Menge mit Aluminium reduziert und titriert. 1 ccm der Eisenchloridlösung soll möglichst 0,001 g Zinn entsprechen; hierfür löst man 27,5 g krystallisiertes Eisenchlorid mit 250 ccm Salzsäure und füllt zu 1 l auf.

Der Indicator wird hergestellt, indem man 10 g Jodkalium in 10 ccm Wasser löst, 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,5) und 3,3 g Kupferjodür zugefügt und einige Tage stehen läßt. Der Indicator darf nie frisch benutzt werden, muß wasserhell sein und im Dunkeln aufbewahrt werden, am besten unter Zusatz von einigen Stückchen metallischen Kupfers.

Schwefel.

Dieses Element findet sich in den Eisensorten stets in so geringer Menge, daß an die zu seiner Bestimmung in Anwendung stehenden Verfahren besonders hohe Anforderungen bezüglich der Genauigkeit gestellt werden müssen.

In neuerer Zeit hat sich das verbesserte Schultesche Verfahren (St. u. E. 26, 985; 1906), zumal durch die herbeigeführten Vereinfachungen aufs beste bewährt, was aus den zahlreichen Beleganalysen unzweideutig hervorgeht. Dasselbe sei daher als das verhältnismäßig einfachste und genaueste ausführlich beschrieben. Die Probe beruht auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff mittels starker Salzsäure und Einleiten des Gases in eine Lösung von Cadmiumacetat oder in ein Gemisch von Cadmium- und Zinkacetat. Die Verwendung von Kupfer- und Silbersalzen ist unzulässig, da neben dem Schwefelwasserstoff noch andere Gase aus dem Lösungskolben entweichen, welche gleichfalls Niederschläge erzeugen, und zwar in Kupferacetat einen gelben phosphorhaltigen, in Silberacetat metallisches Silber. Das erhaltene Schwefelcadmium wird in Schwefelkupfer übergeführt und dieses als Kupferoxyd gewogen.

Zunächst stellt man sich zwei Lösungen nach folgender Vorschrift her: 25 g Cadmiumacetat oder — weil billiger und gleich gut — 5 g Cadmiumacetat und 20 g Zinkacetat werden in einem Literkolben mit 250 ccm destillierten Wassers und 250 ccm Eisessig auf dem Wasserbade unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser auf 1 l verdünnt, gut durchgemischt und filtriert.

Die zweite Lösung erfordert 120 g krystallisierten Kupfervitriol, der zuvor zerkleinert, mit 800 ccm destilliertem Wasser und 120 ccm reinsten konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gelöst wird. Nach dem Erkalten führt man die Lösung in eine Literflasche über und spült mit Wasser nach bis zur Marke. Nach dem Durchmischen wird ebenfalls filtriert.

Pinsl (Chem. Ztg. 42, 269; 1918) schlägt zur Verbilligung des Verfahrens eine 5% ige Natronlauge als Absorptionsmittel vor. In der erhaltenen Sulfidlösung läßt sich der Schwefel sowohl nach dem Kupferoxydverfahren, als auch jodometrisch genau bestimmen.

Bei der Ausführungsart nach Kinder (a. a. O.) muß die Sulfidlösung erst nach der Umsetzung des Kaliumpermanganates mit Jodkalium zugefügt werden.

Der Apparat ist gegen den früher in Gebrauch befindlichen in der Hinsicht vereinfacht, daß sowohl der Kohlendioxydapparat als auch der Verbrennungsofen überflüssig geworden sind. Derselbe (Fig. 21) besteht nunmehr aus einem Entwicklungskolben *A* mit aufgesetztem Glockentrichter *B*. Das Verbindungsrohr, welches an den Glockentrichter vermöge einer Gasentbindungsröhre angeschlossen ist, trägt zweckmäßig einen Dreiweghahn *D*. Es folgt eine Wasserflasche *E* zur Aufnahme der abdestillierenden Salzsäure, an welche sich das Absorptionsgefäß *F* anschließt.

Während bisher nur verdünnte Salzsäure zur Auflösung des Eisens zur Verwendung gelangte, wird nunmehr nur noch konzentrierte Säure

spez. Gew. 1,19) angewendet. Hierin liegt eine wesentliche Verbesserung der Methode. Es hat sich nach Versuchen von Schindler (Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 11; 1893) und Reinhardt (St. u. E. 26, 799; 1906) ergeben, daß bei Anwendung reichlich bemessener starker Salzsäure sozusagen kein organischer Schwefel entweicht, also die Einschaltung eines Glühofens überflüssig wird. Allerdings ist zu beachten, daß die erheblichen Mengen Chlorwasserstoff, welche den Entwicklungskolben zugleich mit Wasserstoff, wenig Schwefelwasserstoff und zuletzt mit Wasserdampf verlassen, unschädlich zu machen sind, damit nicht die Cadmiumacetatlösung beeinflusst wird, denn die letztere darf nur freie

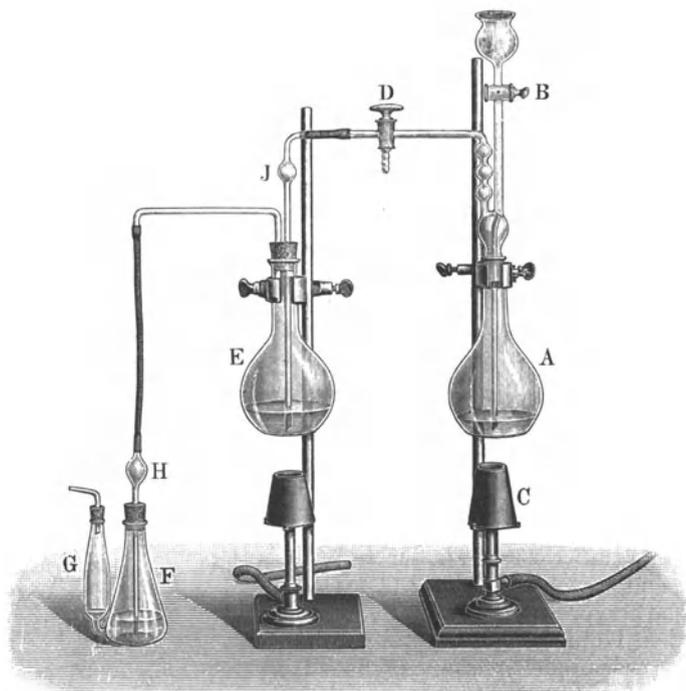


Fig. 21. Schwefelbestimmungsapparat.

Essigsäure, nicht aber Salzsäure enthalten. Man erreicht ein nahezu vollständiges Abhalten des Chlorwasserstoffs durch eine mit destilliertem Wasser beschickte Waschflasche, welche zugleich das Kochen ermöglicht. Solange die Säure in letzterer 12% nicht übersteigt, besteht keine Gefahr, daß wesentliche Mengen in das Absorptionsgefäß gelangen.

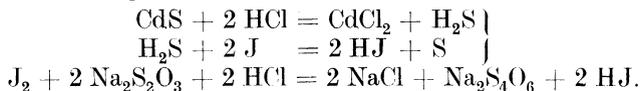
Die Ausführung der Schwefelbestimmung geschieht in folgender Weise: 10 g Eisen in nicht zu groben Spänen werden in den Auflösungskolben gebracht, worauf man den Apparat zusammensetzt; die Waschflasche erhält 160 ccm Wasser, das Absorptionsgefäß ca. 30–35 ccm Lösung. Man füllt nun 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in den

Glockentrichter und läßt durch Öffnen des Hahnes zunächst die Hälfte nach unten fließen, und falls die Einwirkung nicht allzu stürmisch ist, nach kurzer Zeit den Rest. Dies wiederholt man noch einmal, so daß im ganzen 100 ccm Salzsäure zur Verwendung gelangen. Man reguliert nun die Gasentwicklung derart, daß in der Sekunde 3—4 Gasblasen zu beobachten sind, was man durch die Benutzung eines regulierbaren Bunsenbrenners mit leuchtender Flamme leicht erreichen kann. Es ist von Wichtigkeit, dafür zu sorgen, daß der Auflösungskolben während des Lösungsprozesses möglichst lange kühl gehalten wird, es bleibt dadurch die Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung stark. Ist hierauf die Gasentwicklung langsamer geworden, so vergrößert man die Flamme mehr und mehr, bis gegen Ende der Auflösung ungefähr der Siedepunkt erreicht ist. Jetzt öffnet man den Trichterhahn, um etwaiges Zurücksteigen zu vermeiden (bei plötzlichen Abkühlungen durch Zugluft!) und setzt das Sieden 8—10 Minuten lang fort. Nunmehr wird der Auflösungskolben ausgeschaltet, indem man den Brenner unter die Waschflasche schiebt und sofort den Dreiweghahn schließt. Die Waschflüssigkeit gelangt alsbald zum Sieden, worin man sie ca. 5 Minuten beläßt. Auch die Absorptionsflüssigkeit erwärmt sich hierbei, und kondensieren sich in ihr 15—20 g Wasserdampf mit ganz geringen Chlorwasserstoffmengen, welche einen schädlichen Einfluß nicht ausüben. Ist auch die Acetatlösung nahezu siedend heiß geworden, so ist die Absorption als beendet zu betrachten, d. h. aller Schwefelwasserstoff ist aus dem Washkolben ausgetrieben.

Manche Lösungskolben, wie der von Corleis zur Kohlenstoffbestimmung gebrauchte, erlauben den Anschluß eines Kohlendioxydapparates. Man kann alsdann durch einen mäßigen Kohlendioxydstrom den gesamten Schwefelwasserstoff aus dem Lösungsgefäß verdrängen. Die in dem Auflösungskolben verbliebene Eisenlösung läßt sich sehr gut zur Bestimmung von Kupfer oder Silicium (S. 173) verwenden. Man setzt nunmehr 5 ccm der Kupferlösung zu der im Absorptionskölbchen befindlichen Acetatlösung und erzielt durch Umschwenken eine glatte Umsetzung des gelben Schwefelcadmiums in schwarzes Schwefelkupfer. Durch die mit dem Kupfersulfat eingeführte Schwefelsäure werden die Acetate in Sulfate verwandelt, was das nachher erfolgende Auswaschen des Filters erleichtert. Das Filtrieren erfolgt durch ein aschefreies Filter. Man benutzt zum Auswaschen schwach angesäuertes warmes Wasser. Das Waschen ist beendet, wenn im Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser keine Dunkelfärbung mehr wahrnehmbar ist. In einem vorher gewogenen Porzellantiegel verwandelt man das Schwefelkupfer durch Glühen in Kupferoxyd, was anfänglich bei niedriger Temperatur zu erfolgen hat, und röstet alsdann bei Rotglut einige Minuten lang. Zum Schluß erhitzt man kurze Zeit sehr stark, um etwa gebildetes Kupfersulfat ebenfalls in Kupferoxyd überzuführen. Durch Multiplikation des erhaltenen Gewichts an CuO mit 0,4041 ($\log = 0,60649 - 1$) erhält man den sämtlichen beim Auflösen des Eisens flüchtig gewordenen Schwefel.

Will man das auf vorstehende Weise erhaltene Cadmiumsulfid maßanalytisch bestimmen, so verfährt man nach Reinhardt (St. u.

E. 26, 800; 1906) folgendermaßen: Das abfiltrierte Cadmiumsulfid wird mit abgemessener Jodlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Salzsäure zersetzt und der Jodüberschuß in der mit Stärke versetzten Lösung durch Thiosulfat zurücktitriert. Der Vorgang erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Das Verfahren zeigt gegenüber dem gewichtsanalytischen den Vorteil, daß man viel schneller zu einem Ergebnis gelangt, da alle Verrichtungen wie Filtrieren, Auswaschen, Glühen, Wägen in Wegfall geraten.

Die benötigten Titerflüssigkeiten stellt man wie folgt her:

1. Jodlösung: Um 2 l herzustellen, werden 10 g reines Jod und 20 g reines Jodkalium in 100 ccm Wasser unter Umrühren und in der Kälte gelöst und die Lösung durch ein Filter aus Glaswolle und Asbest in eine 2-l-Flasche aus braunem Glase filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und zur Marke gefüllt.

2. Thiosulfatlösung: 25 g kristallisiertes, chemisch reines Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) werden in 1 l Wasser gelöst und gleichfalls in eine Flasche aus braunem Glase filtriert. Beide Flüssigkeiten bewahrt man im Kühlen und vor Licht geschützt auf.

3. Stärkelösung: 5 g feingeriebene Reisstärke werden in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser behandelt, mit 25 ccm Natronlauge (1:4) versetzt und die gelatinierte Masse mit 500 ccm Wasser übergossen. Nunmehr erhitzt man zum Sieden, fügt nach dem Erkalten noch 400 ccm Wasser hinzu und filtriert.

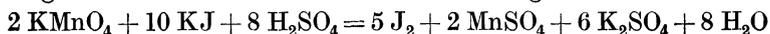
Lösung 1 und 2 werden in ihrem Wirkungsverhältnis zunächst aufeinander eingestellt. Die Titerstellung der Jodlösung erfolgt auf zweierlei Art. Entweder benutzt man ein Eisen, dessen Schwefelgehalt nach einem Leitverfahren genau festgestellt ist, oder sie erfolgt jodometrisch, und zwar nach Bd. I, S. 159.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Das in dem Kölbchen enthaltene Cadmiumsulfid wird durch ein aschefreies Filter abfiltriert und mehrmals mit verdünntem Ammoniak (1:3) gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird in das Kölbchen zurückgebracht und mit 20–50 ccm Jodlösung versetzt, gut durchgeschüttelt, alsdann werden 20 ccm Salzsäure (1:1) zugegeben und mit 200 ccm Wasser unter Umschütteln verdünnt. Nunmehr erfolgt der Thiosulfatzusatz bis zur schwachen Gelbfärbung und nach Zusatz von 5 ccm Stärkelösung bis zur Entfärbung und darüber hinaus, wobei nach dem Durchschütteln das Filter weiß geworden ist. Durch Zurücktitrieren mit Jod ermittelt man den Jodverbrauch für den entwickelten Schwefel.

Das Filtrieren des Schwefelcadmiumniederschlags wird vielfach umgangen, indem man die Jodlösung unmittelbar zu dem Inhalt der Vorlage zusetzt und wie oben verfährt.

Auchy (Iron Age 1910, 1070) hat dagegen festgestellt, daß bei der unmittelbaren Titration des Sulfids in der ursprünglichen Fällungsflüssigkeit ein Fehler dadurch entsteht, daß ein beträchtlicher Teil des beim Lösen des Sulfids entweichenden Schwefelwasserstoffs vor der Oxydation verloren geht. Ein Abfiltrieren des Schwefelcadmiumniederschlages erscheint vor dem Titrieren unbedingt nötig.

Es ist zu beachten, daß sich der Wirkungswert der Jodlösung mit der Zeit ändert, daher eine öftere Nachprüfung unerläßlich ist. Kinder (St. u. E. 31, 1838; 1911) schlägt daher vor, nach dem Verfahren von Volhard aus einer Jodkaliumlösung mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Jod frei zu machen nach der Gleichung:



und zwar für eine jede Schwefelbestimmung besonders. Es entspricht dann 1 Teil Schwefel 2 Teilen Jod bzw. 2 Teilen Eisen; durch Verdünnen der Permanganatlösung ist man in der Lage die für Eisen verwandte Lösung so einzustellen, daß 1 ccm = 0,001 g Schwefel entspricht (s. Bd. I, S. 154).

Die Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl geschieht unter den oben angeführten Vorsichtsmaßregeln, nur verwendet man zum Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffs eine Waschflasche, die mit 50 ccm einer ammoniakalischen Cadmiumchloridlösung (20 g Cadmiumchlorid, 400 ccm Wasser und 600 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) beschickt ist. Das ausgefällte Schwefelcadmium wird abfiltriert, einige Male ausgewaschen und dann mit dem Filter in eine 500-ccm-Kochflasche gebracht, in die vorher 10 ccm, bei höheren Gehalten 20 ccm der oben erwähnten Jodkaliumlösung, ferner 25 ccm verdünnte Schwefelsäure und eine ausreichende Menge Kaliumpermanganatlösung aus einer Bürette zugegeben wurden. Hierauf wird der Kolben durchgeschüttelt, bis sämtliches Schwefelcadmium von dem ausgeschiedenen Jod zersetzt ist und von letzterem noch ein Überschuß bleibt, der mit Thiosulfatlösung zurücktitriert wird, nachdem vor dem Verschwinden der Gelbfärbung 2 ccm Stärkelösung zugesetzt worden waren. Ist die Lösung farblos geworden, so wird mit wenigen Tropfen Permanganat bis zur eintretenden Blaufärbung titriert. Der Verbrauch an Permanganat, vermindert um den der Thiosulfatlösung, gibt den Schwefelgehalt in Milligramm für 1 ccm Permanganatlösung an.

Krug (St. u. E. 25, 887; 1905) macht darauf aufmerksam, daß bei allen Verfahren, welche auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff beruhen, zwei Umstände die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen: einmal, daß nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht (Methylsulfid), und ferner, daß im Lösungsrückstand häufig und nach Erfahrungen von Meinecke (Zeitschr. f. angew. Chem. I, 377; 1888) immer noch Schwefel nachgewiesen werden kann. Es bliebe daher als alleinige Möglichkeit nur der Weg offen, durch Lösen des Eisens unter gleichzeitiger Oxydation sämtlichen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren und diese durch Baryumchlorid zu fällen. Die hierauf beruhenden Verfahren geben jedoch ungenaue Resultate und sind zum

Teil zeitraubend und umständlich, weshalb man sie für häufig auszuführende Bestimmungen wohl kaum mehr anwendet.

Ausgehend von diesen Gesichtspunkten schlägt Krug (a. a. O.) das folgende Verfahren vor: 5 g Eisen werden in 50 ccm Salpetersäure von spez. Gew. 1,4 in einem Rundkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt zunächst gelinde bis zum Verschwinden der rotbraunen Dämpfe erwärmt; hierauf wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung ist nach 1 bis 2 Stunden eine vollständige. Um zu verhindern, daß später beim Glühen des Eisennitrats Schwefelsäure entweicht, setzt man $\frac{1}{4}$ g schwefelsäurefreies Kaliumnitrat zu, wodurch eine Bindung derselben zu Kaliumsulfat erfolgt. Man dampft zur Trockne und glüht, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten. Nach dem Erkalten löst man in Salzsäure, dampft mehrmals ein bis zum Verschwinden des Chlors, löst und scheidet die Kieselsäure und Kohle ab, engt ein und behandelt das eingengte Filtrat mit Äthersalzsäure und Äther im Schüttelapparat zur Entfernung des Eisenchlorids. In der von Eisen befreiten Lösung läßt sich nunmehr die entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid glatt bestimmen.

Der Einwand von v. Reis, daß bei Anwendung von Salpetersäure als Lösungsmittel Schwefelwasserstoff entweiche, trifft nicht zu, sofern man Säure von spez. Gew. 1,4 anwendet. Durch Vergleich der Ergebnisse mit den nach dem Bromverfahren ermittelten zeigte sich für Schmiedeeisen und Stahl eine sehr gute Übereinstimmung, ein Zeichen, daß die oben angeführten Verlustquellen für kohlearmes Eisen nicht oder nur im geringen Maße fühlbar werden. Bei Roheisen ist die Abweichung erheblicher, falls man nach dem Bromverfahren arbeitet.

Der Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (St. u. E. 28, 249 ff.; 1908) hat durch seine Arbeiten vollauf bestätigen können, daß das von Campredon und Schulte eingeschaltete Glührohr entbehrt werden kann, vorausgesetzt, daß zur Lösung der Probespäne nur Salzsäure von spez. Gew. 1,19 Verwendung findet.

Als Leitverfahren wird das Bromsalzsäureverfahren in Vorschlag gebracht, und zwar in folgender Ausführung: 10 g Späne werden in den Lösungskolben (Fig. 22) gebracht, die Luft in demselben durch Kohlendioxyd verdrängt und erst dann das mit 50 ccm Bromsalzsäure beschickte Kugelrohr angeschlossen, um einen unnötigen Bromverlust

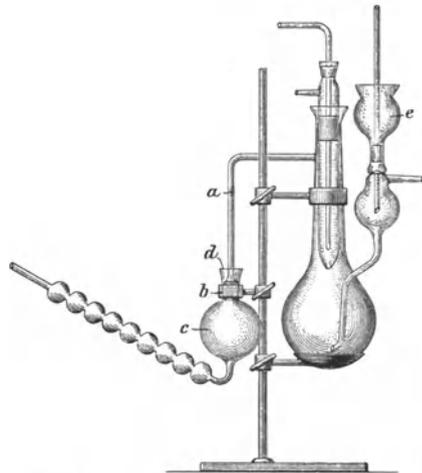


Fig. 22. Schwefelbestimmungsapparat.

zu vermeiden. Nunmehr wird die Salzsäure (100 ccm spez. Gew. 1,19) zugelassen. Nach vollzogener Lösung kocht man noch ungefähr 5 Minuten und leitet während weiteren 10 Minuten reines Kohlendioxyd durch den Apparat. Nunmehr spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, fügt 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1:10) hinzu, dampft zur Trockne, nimmt mit 10 ccm Salzsäure (1:1) und Wasser auf und filtriert. Man erhitzt das Filtrat zum Sieden und fällt mit heißer Bariumchloridlösung, kocht etwa 5 Minuten und filtriert nach längerem Stehen an einem warmen Ort unter Anwendung von Filterschleim (Bd. I, S. 38). Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, bis Chlorjon nicht mehr nachzuweisen ist, und hierauf in einem Porzellantiegel, zunächst vorsichtig getrocknet, mit einigen Tropfen Ammonnitrat befeuchtet, wieder getrocknet und verascht. Von dem erhaltenen Gewicht ist die durch blinden Versuch ermittelte Bariumsulfatmenge der Bromsalzsäure und Natriumcarbonatlösung in Abzug zu bringen. Durch Multiplikation mit 13,73 ($\log = 1,13780$) erhält man den Gehalt an Schwefel.

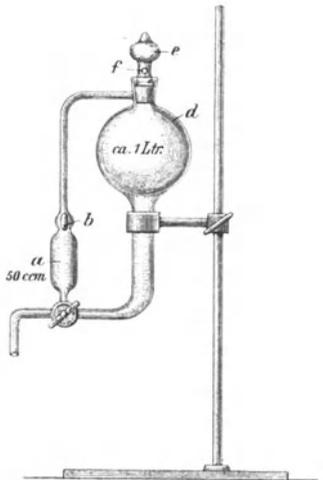


Fig. 23. Abmeßapparat nach Corleis.

Zur bequemen Abmessung der Bromsalzsäure hat Corleis einen Apparat (Fig. 23) entworfen, der nach Möglichkeit das Entweichen der schädlichen Bromdämpfe vermeidet.

Was die Probespäne anbelangt, so ist unbedingte Rostfreiheit derselben erforderlich. Die Bromsalzsäure wird durch Lösen von 200 g Brom in 4 l verdünnter Salzsäure (1:3) erhalten. Zweckmäßig setzt man derselben etwas Schwefelsäure hinzu, um den durch Löslichkeit des Bariumsulfatniederschlags hervorgerufenen Fehler zu beseitigen.

Wiborghs Färbungsverfahren (St. u. E. 6, 230; 1886) kommt wohl kaum mehr in Betracht, da es gegenüber den gewichts- und maßanalytischen Bestimmungsverfahren, die nur wenig mehr Zeit zu ihrer Durchführung beanspruchen, zu große Abweichungen in den Ergebnissen zeigt. Außerdem sind die Einwägen so gering, daß Durchschnittsergebnisse schwerlich zu erwarten sind.

Phosphor.

Bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen wird nach denselben Grundsätzen verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den Erzen (S. 156); nur ist zu bedenken, daß beim Lösen des Eisens in Salpetersäure nicht aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, sondern daß stets etwas phosphorige Säure entsteht, die sich der Fällung mit Ammonmolybdat entzieht, wenn nicht eine völlige Oxydation derselben zu Phosphorsäure herbeigeführt wird. Man erreicht dies durch

Glühen des Abdampfrückstandes bis zur Zerstörung der Nitate oder durch Kochen der salpetersauren Lösung mit Kaliumpermanganat und nachfolgender Reduktion des Überschusses und des ausgeschiedenen Mangansuperoxydes mittels Salzsäure oder Kaliumnitrit. Soll das Silicium gleichzeitig bestimmt werden, so muß das erstgenannte Verfahren angewandt werden.

Nach den Angaben des Chemiker-Ausschusses des V. D. E. (St. u. E. 40, 381; 1920) erfolgt die Bestimmung in Roheisen in folgender Weise: Von Thomasroheisen und Gießereiroheisen werden 0,4–0,5 g, von Hämatitroheisen 2 g eingewogen und in 20 ccm bzw. 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand geröstet bis zur vollständigen Zerstörung der Nitate. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 20 ccm bzw. 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst, die Lösung auf etwa 10 ccm eingengt, alsdann mit 50 ccm warmem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filter wird abwechselnd mit heißem Wasser und verdünnter Salzsäure (1:3) eisenfrei ausgewaschen. Das Filtrat neutralisiert man hierauf mit 80 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) und löst den Eisenhydroxydniederschlag mit etwa 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), bis die Lösung vollkommen klar erscheint. Durch die Neutralisationswärme wird die Fällungstemperatur von etwa 65° erreicht; ist die Temperatur höher, so läßt man kurze Zeit abkühlen. Die klare Lösung wird dann mit 60 ccm Ammonmolybdatlösung gefällt. Wenn sich der Niederschlag klar abgesetzt hat (nach etwa 15 Minuten, bei geringen Gehalten nach 2 bis 3 Stunden), wird filtriert und das Filter mit salpetersaurem Ammoniak (20 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,2 und 50 ccm Ammonnitratlösung (1:1) auf 1 l) ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann entweder nach Finkener bei 105° getrocknet oder nach Meinecke geglüht, wie unter Eisenerz (S. 158) angegeben.

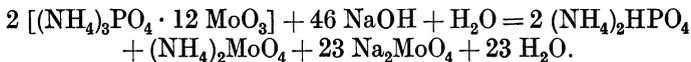
Verzichtet man auf die Abscheidung des Siliciums, dann wird die Lösung der Probe in einem Meßkolben vorgenommen, nach dem Auffüllen filtriert und die einer Einwage von 0,5 bzw. 2 g entsprechende Menge abpipettiert. Die Lösung wird kochend mit Kaliumpermanganat oxydiert, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd mit Salzsäure oder Kaliumnitrit (s. unter Stahl, S. 231) in Lösung gebracht und dann die Phosphorsäure wie üblich gefällt.

Die titrimetrische Phosphorbestimmung hat sich als Schnellverfahren sowohl für Roheisen als auch für Stahl außerordentlich bewährt. Sie beruht auf der Lösung des gelben Phosphormolybdänniederschlages in einer abgemessenen überschüssigen Menge Natronlauge von bekanntem Wirkungswert und Zurücktitrieren des Überschusses durch Schwefelsäure von gleichem Wirkungswert.

Bei Roheisen (St. u. E. a. a. O.) erfolgt die Lösung in einer Porzellanschale wie oben; der Rückstand wird geröstet, nach dem Erkalten in Salzsäure gelöst, dann in einen Meßkolben gespült, aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtriert. Von dem Filtrat entnimmt man mittels einer Pipette einen entsprechenden Anteil und fällt darin die Phosphorsäure wie üblich. Das Auswaschen des Niederschlages wird zum Schlusse

mehrere Male mit einer neutralen Kaliumsulfatlösung oder Kaliumnitratlösung bewirkt, die im Liter 5 g des Salzes enthält. Der gelbe Niederschlag wird mit einer abgemessenen Menge Natronlauge gelöst und deren Überschuß mit einer gleichwertigen Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein (1 g in 50 ccm Alkohol lösen und 50 ccm Wasser zufügen) als Indicator zurücktitriert.

Nach Fricke (St. u. E. 26, 279; 1906) verläuft die Reaktion wie folgt:

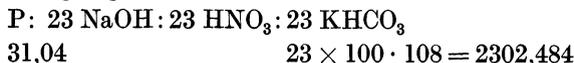


Demnach entsprechen



Die Titerflüssigkeiten werden wie folgt hergestellt: Schwefelsäure: 40 g (spez. Gew. 1,84) werden in 1 l Wasser gelöst; 1 ccm entspricht 0,001 g P. Natronlauge: 34 g Ätznatron werden in 1 l Wasser gelöst und so verdünnt, daß 1 ccm = 1 ccm Schwefelsäure entspricht. 0,497 g Natriumoxalat, zu Natriumcarbonat geglüht und in Wasser gelöst, müssen 10 ccm der Schwefelsäure entsprechen. Es empfiehlt sich für Betriebszwecke die Natronlauge auf eine Stahlprobe einzustellen, deren Phosphorgehalt gewichtsanalytisch festgestellt worden ist. Bei niedrigen Phosphorgehalten verdünnt man zweckmäßig die Titrierflüssigkeiten etwa in der Art, daß bei einer Einwage von 3 g 1 ccm = 0,0003 g Phosphor anzeigt. Die verbrauchten Kubikzentimeter geben dann durch 100 geteilt den Phosphorgehalt in Prozenten an.

Czako (Chem.-Ztg. 42, 53; 1918) schlägt vor, zur Titration der Schwefel- oder Salpetersäure Kaliumbicarbonat zu verwenden. Aus obiger Gleichung ergibt sich das Verhältnis:



demnach entspricht 1 g $\text{KHCO}_3 = \frac{31,04}{2302,484} = 0,013481$ g P.

Hiernach erhält man den Titer der Säure auf Phosphor, indem man ihren Titer auf KHCO_3 mit 0,013481 ($\log = 0,12972 - 2$) multipliziert. Das Kaliumhydrocarbonat wird nach der Vorschrift von L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 264; 1915) erhalten und in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Methylorange als Indicator mit der Säure kalt titriert, dann zum Austreiben der Kohlensäure aufgeköcht, abkühlen gelassen und nun die Titration mit der Säure beendet.

Die Bestimmung des Phosphors in hochprozentigem Ferrosilicium wird nach Vita (Untersuchungsmethoden S. 72) in folgender Weise vorgenommen: 2 g werden in einer Platinschale mit 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) übergossen und unter tropfenweisem Zusatz von Flußsäure zur vollständigen Lösung gebracht; es hinterbleibt nur ausgeschiedener Kohlenstoff. Dann setzt man 8 ccm Schwefelsäure (1:1) zu, dampft ab, bis der größte Teil derselben abgeraucht ist, löst in Wasser, spült in ein Becherglas, filtriert, wenn nötig, oxydiert mit 4 ccm Kaliumpermanganatlösung und verfährt weiter wie bei „Stahl“ angegeben.

Die Phosphorbestimmung in Stahl (St. u. E. 40, 381; 1920) kann in den allermeisten Fällen durch Lösen in Salpetersäure und nachherige Oxydation mittels Kaliumpermanganat vorgenommen werden; nur bei hochsilicierten Stählen (über 0,5% Si) empfiehlt es sich, unter allen Umständen zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne zu verdampfen und weiter zu verfahren, wie beim Roheisen angegeben ist.

Man löst 4 g Stahl in einem Erlenmeyer-Kolben oder Becherglas mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und oxydiert nach dem Entweichen der nitrosen Dämpfe mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (20 g im Liter) durch 5 Minuten währendes Kochen. Der ausgeschiedene Mangansuperoxydniederschlag wird mit 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) oder durch tropfenweisen Zusatz einer Kaliumnitritlösung (100 g in 100 ccm Wasser) gelöst; bei Anwendung dieser kocht man so lange, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Hierauf neutralisiert man mit 80 ccm Ammoniak und gibt alsdann Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zu, bis die Lösung klar erscheint. Letztere wird alsdann mit 40 ccm Molybdatlösung gefällt und der Niederschlag weiter behandelt wie bei Roheisen. In den meisten Fällen wird man die Titration des gelben Niederschlages mit Natronlauge in Anwendung bringen wegen der erheblichen Zeitersparnis und Zuverlässigkeit des Bestimmungsverfahrens.

Von Fremdkörpern im Roheisen und Stahl, die das Ergebnis der Phosphorbestimmung beeinflussen, kommen Arsen, Titan, Vanadium, Wolfram und gegebenenfalls Molybdän in Frage. Geringe Arsenmengen sind fast in jedem Stahl vorhanden, meist ist der Gehalt so gering, daß er nicht ins Gewicht fällt. Um ein Mitfällen des Arsens nach Möglichkeit zu verhindern, soll die Fällungstemperatur 65° C nicht übersteigen. Der Salpetersäureüberschuß betrage mindestens 4 ccm, die Menge der zu fallenden Flüssigkeit mindestens 150 ccm, auch lasse man den gelben Niederschlag nicht zu lange stehen, sondern man filtriere, sobald die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Zieht man vor, das Arsen vorher zu verflüchtigen, so verfährt man, wie bei „Eisenerz“ (S. 154) angegeben.

Bei Anwesenheit von Titan schließt man den säureunlöslichen, abfiltrierten Rückstand mit Natriumcarbonat auf und bestimmt in dem wässrigen Auszug der Schmelze den Phosphor für sich.

Bei höheren Gehalten an Vanadium entzieht sich ein Teil des Phosphors als Vanadinphosphorsäure der Fällung; man reduziert daher die Lösung vor der Molybdätfällung mittels Ferrosulfat. Die Abscheidung des gelben Niederschlages erfolgt alsdann vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Anstatt Ferrosulfat kann man auch Natriumsulfit (10 ccm einer 20%igen Lösung) benutzen.

In wolframhaltigen Stählen muß die Wolframsäure durch Eindampfen der salpetersauren Lösung zur Trockne vollständig abgeschieden werden. Der erkaltete Rückstand wird mit starker Salzsäure behandelt und die Wolframsäure nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Der Phosphor wird dann im Filtrat wie gewöhnlich bestimmt.

Liegen höhermolybdänhaltige Stähle, besonders Molybdänlegierungen vor, so kann die gebildete Molybdänsäure einen Teil, oder selbst

die ganze Menge des Phosphors zur Abscheidung bringen; ein gebildeter gelber Niederschlag ist deshalb daraufhin zu prüfen.

Sauerstoff.

Die Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen, der in Form von Eisenoxydul, vielleicht zum Teil auch als Manganoxydul und anderen Sauerstoffverbindungen im Metalle gelöst ist, lassen an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung noch zu wünschen übrig. Bislang hat man drei Wege eingeschlagen:

1. hat man das Eisen durch Chlorgas verflüchtigt und den Sauerstoff in dem Rückstande bestimmt; da aber beim Erhitzen des Eisens im Chlorstrom Umsetzungen eintreten, die insbesondere von der Temperatur abhängen, aus Eisenoxydul unter Verflüchtigung eines Teiles des Eisens Eisenoxyd, ferner aus Eisenoxydul, Chlor und Phosphor Eisenchlorid und Eisenphosphat entsteht, und es nicht gelingt, den Sauerstoff dieses Rückstandes ganz genau zu bestimmen, so ist dieses Verfahren unbrauchbar.

2. Hat man das Eisen durch Kupfersalze, Jod, Brom oder auf elektrolytischem Wege weggelöst; man erhält dann einen Rückstand, der neben Eisenoxydul auch Manganoxydul, Phosphide und Sulfide enthält, in dem ebensowenig der Sauerstoff genau bestimmt werden kann.

3. Das Verfahren, welches auf der Reduktion des Eisenoxyduls durch Wasserstoffgas und Auffangen des gebildeten Wassers beruht und von Ledebur (St. u. E. 2, 193; 1882) ausgearbeitet ist, hat sich bisher noch am befriedigendsten erwiesen. Selbstverständlich ist der als Eisenoxydul gelöste Sauerstoff auf diese Weise nur im schlackenfreien Flußeisen bestimmbar; in schlackenhaltigem Schweißisen würde man auch den Sauerstoff der Schlacke wenigstens zum Teil mit bestimmen und somit ganz falsche Ergebnisse erhalten.

Etwa 15 g Späne werden durch Waschen mit Alkohol und Äther vollständig von Fett, das etwa beim Bohren an sie gelangt sein könnte, befreit und im Exsiccator getrocknet. Man breitet sie in einem vorher ausgeglühten Porzellanschiffchen aus und schiebt dieses in ein 18 mm weites und 500 mm langes Verbrennungsrohr, das an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, um das zum Auffangen des Wassers dienende U-Rohr mit Phosphorsäure unmittelbar daran befestigen zu können; hinter das Phosphorsäurerohr legt man noch ein solches mit konzentrierter Schwefelsäure zum Schutze gegen etwa von hintenher eintretende Feuchtigkeit. Vor dem Verbrennungsrohre befindet sich der Wasserstoffentwickler (Kippscher Apparat) nebst Reinigungsvorrichtungen für das Gas; diese bestehen aus einem Wascher mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, einem schwach glühenden Rohre mit Platinasbest behufs Verbrennung etwa beigemengten freien Sauerstoffes und zwei Trockenröhren, je eine mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Bequemer zu verwenden ist eine Stahlflasche mit zusammengepreßtem Wasserstoffgas, das mittels eines Reduzierventiles in gleichmäßigem Strome entnommen werden kann. Durch ein- bis zwei-

als der gefundene Sauerstoffgehalt. Das umgekehrte Verhältnis kann nur eintreten, wenn fremder Sauerstoff in den Apparat gelangt ist.

Oberhoffer (St. u. E. 38, 105; 1918) hat das Ledebursche Verfahren dahin abgeändert, daß die Versuchsdauer für eine Bestimmung nur 1 Stunde beträgt — gegenüber 4—5 Stunden bei ersterem —, und daß an Stelle der verwickelten Versuchsvorrichtung eine ein für allemal feststehende und fertig zu beziehende Versuchseinrichtung (Fig. 24) getreten ist. (Von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen).

Oberhoffer und v. Keil (St. u. E. 40, 812; 1920) haben mit steigenden Betriebserfahrungen an genannter Einrichtung eine Anzahl von Änderungen vorgenommen, die eine wesentliche Arbeitserleichterung und Vereinfachung der gesamten Apparatur zur Folge hatten.

Das Hauptziel des Verfahrens war dahin gerichtet, den Sauerstoffgehalt des Eisens möglichst vollständig zu erfassen. Dies wurde erreicht durch eine bedeutende Erhöhung der Reduktionstemperatur — von 950° bis auf 1150° C, nachdem an einigen Proben eine weitere Abgabe von Sauerstoff bei einer Temperatur von 1300° nicht mehr festgestellt werden konnte.

Die mitgeteilten Ergebnisse weisen darauf hin, daß sowohl bei Proben vor und nach der Desoxydation bei der höheren Reduktionstemperatur mehr Sauerstoff erfaßt wurde als bei 950°, beispielsweise 0,117 statt 0,068 und 0,036 statt 0,015% O.

Bezüglich der Einzelheiten sei auf die genannten Arbeiten verwiesen.

Stickstoff.

Im schmiedbaren Eisen finden sich regelmäßig geringe Mengen von Stickstoff, wahrscheinlich als Nitrid gelöst. Da der Einfluß des Stickstoffs auf die Arbeitseigenschaften des Eisens ein ungünstiger ist — er macht dasselbe in ähnlicher Weise rotbrüchig wie Sauerstoff — wird man ihn zu bestimmen trachten.

Braune fand im Schweißisen bis 0,035%, im Flußisen bis zu 0,06%; der schädliche Einfluß soll sich schon bei Gehalten von 0,035% geltend machen.

Das Bestimmungsverfahren beruht auf der Bildung von Ammoniak durch naszierenden Wasserstoff beim Lösen der Probe in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach dem Verfahren von Kjeldahl läßt sich das gebildete Ammoniak in bekannter Weise feststellen.

Nach Herwig (St. u. E. 33, 1721; 1913) verfährt man in folgender Weise: 5 g Späne, durch Alkohol und Äther sorgfältig entfettet, werden in einen Kolben gebracht, der mit einem Tropftrichter und Kugelaufsatz — beide in dichtschießendem Gummistopfen — versehen ist; an den Kugelaufsatz wird ein schräg nach unten gerichteter Wasserkühler angeschlossen. Das untere Ende des Kühlers ist mit einer Kugelhöhre verbunden, wie solche an dem Kolben zur Schwefelbestimmung nach dem Bromsalzsäureverfahren (Fig. 22, S. 227) angebracht ist.

Zuerst gibt man 40 ccm destilliertes Wasser in den offenen Kolben und kocht einige Zeit; alsdann setzt man 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) hinzu. Nach erfolgter Lösung läßt man erkalten, gibt einige Glas-

stündiges Durchleiten von Wasserstoff füllt man den ganzen Apparat mit diesem Gase; dann zündet man die Brenner unter dem Rohre mit dem Schiffchen an, erhitzt bis zu hellem Glühen und erhält die Temperatur 30—40 Minuten auf dieser Höhe. Währenddem wird ununterbrochen Wasserstoff durchgeleitet. Dann löscht man allmählich die Flammen,

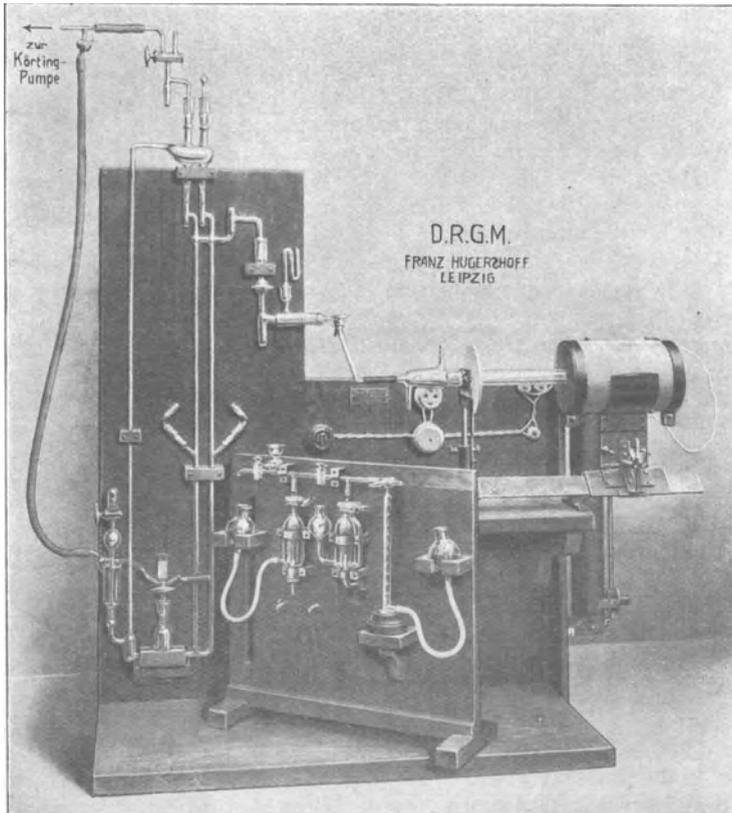


Fig. 24. Sauerstoffbestimmungsapparat in Eisen nach Oberhoffer.

läßt im Wasserstoffstrome erkalten, verdrängt denselben durch getrocknete Luft und wägt das Phosphorsäurerohr.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres kann auch der zur Kohlenstoffbestimmung dienende elektrische Ofen von Mars benutzt werden. Durch Bestimmen des Gewichtsverlustes des Schiffchens und Vergleich desselben mit dem aus der Gewichtszunahme des Phosphorsäurerohres berechneten Sauerstoffgehalt ($\frac{8}{9}$ der Gewichtszunahme) wird die Richtigkeit des Ergebnisses nachgeprüft. Wegen Verflüchtigung von geringen Mengen Schwefel ist der Gewichtsverlust meist etwas größer

siedeperlen und 400 ccm destilliertes Wasser zu und verbindet den Kolben mit dem Kühler. Im Kugelrohr legt man 20 ccm einer $n/100$ -Schwefelsäure vor; alsdann läßt man durch den Tropftrichter langsam so lange stickstofffreie Kalilauge (1:5) zufließen, bis der Kolbeninhalt alkalisch ist. Nachdem man diesen durch mehrmaliges Schütteln gut gemischt hat, wird unter ständiger Beobachtung erwärmt und schließlich so weit destilliert, bis etwa die 7. Kugel der Vorlage gefüllt ist. Die vorgelegte Schwefelsäure wird durch destilliertes Wasser, das durch Methylorange eben rötlich gefärbt sein muß, in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorange oder Methylrot mit $n/100$ -Kalilauge von Rötlich auf schwach Gelb titriert; der Umschlag ist nach einiger Übung gut zu erkennen. Die Fehlergrenze liegt bei 0,003% Stickstoff.

Zu bemerken ist noch, daß für die richtige Durchführung der Bestimmung ein unbedingt ammoniakfreier Arbeitsraum gehört, und daß man sich von der Reinheit der verwendeten Reagenzien durch einen blinden Versuch überzeugt.

Schlacke.

Der Weg der Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrom ist aus denselben Gründen, die bei der Bestimmung des Sauerstoffs entwickelt wurden, ausgeschlossen; dagegen liefert das Verfahren von Eggertz die einwandfreiesten Ergebnisse, wenn man die Arbeitsweise benutzt, wie sie von dem Chemiker-Ausschuß d. V. D. E. (St. u. E. 32, 1564; 1912) angegeben ist: 10 g Bohrspäne werden in einem durch Eis gekühlten Becherglase mit 50 ccm eiskaltem, ausgekochtem Wasser übergossen und 60 g reines Jod zugefügt. Unter ständigem Umrühren werden die Späne gelöst; um etwa vorhandene schwer zersetzbare Carbide oder Phosphide nicht der Reaktion zu entziehen, wird das Ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten der so erhaltenen Eisenjodurlösung wird diese mit 200 ccm luftfreiem Wasser übergossen und zum Absetzen des Niederschlages stehen gelassen. Hierauf wird der Rückstand, der aus Kohle und Schlacke besteht, durch einen Neubauer-Tiegel filtriert und zuerst mit ganz verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand aus dem Neubauer-Tiegel entfernt und der Kohlenstoff in der getrockneten Probe durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt. Zieht man den im Rückstand gefundenen Wert an Kohlenstoff bei der Auswage des Schlackenrückstandes ab, so erhält man den Schlackengehalt im Stahl.

Metalle außer Eisen. Metallsalze.

Von

Geh. Bergrat Dr. **O. Pufahl**,

o. Professor der Metallhüttenkunde und des Probierwesens in der Abteilung für Bergbau der Technischen Hochschule Berlin.

In den nachstehenden Kapiteln sind überwiegend erprobte und dem Verfasser wohlbekannte analytische Untersuchungsmethoden beschrieben. Von den trockenen, metallurgischen oder dokimastischen Proben der Probierlaboratorien sind nur solche für Silber, Gold, Blei, Zinn und einige andere Metalle aufgenommen, die noch zu Recht bestehen, d. h. entweder durch analytische Methoden an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung nicht erreicht bzw. übertroffen werden (die meisten Silber- und Goldproben für Erze usw.), oder die wegen mangelnder schneller analytischer Methoden bisher noch ausschließlich in der Praxis Anwendung finden.

Der chemischen Untersuchung der Erze, Zwischenprodukte und Metalle gehen gewöhnlich mechanische Arbeiten voran.

Diese bezwecken die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe und die Vorbereitung derselben für die damit vorzunehmende Untersuchung.

Eine vorzügliche Beschreibung der „Bemusterung metallhaltiger Industrieabfälle“, von einem anonymen Verfasser F. S., findet sich in „Metall und Erz“, XV. (N. F. VI) Jahrgang, 1918, 179–183.

Vorbereitung der Erzproben.

Im Anschlusse an das im I. Band S. 8 u. f. über die Probenahme Gesagte, seien zunächst noch einige bewährte Zerkleinerungs-Apparate¹⁾ erwähnt:

Fig. 1 ein Hartgußmörser mit federnd aufgehängter Keule,

Fig. 2 Hartguß-Reibeplatte mit schwerem Reibehammer,

Fig. 3 gußeiserne Reibschale mit massivem Reiber.

Zum Feinmahlen harter Erzproben benutzt man vielfach ein kleines Hartgußwalzwerk mit nebeneinander liegenden Walzen; das Mahlgut wird in einem Holzkasten aufgefangen.

¹⁾ Vorzügliche Hartgußmörser, Platten usw. liefert Friedr. Krupps Grusonwerk, Magdeburg-Buckau.

Beim Absieben zerkleinerter Erze, Schlacken, Krätzen usw. auf dem Siebe zurückbleibende geschmeidige Mineralien (gediegene Metalle, Silberglanz, Hornsilber) und Legierungen werden ausgehalten, ihr Gewicht und das Gewichtsverhältnis zur ganzen Probemenge ermittelt, für sich untersucht oder entsprechende Mengen davon dem für die Untersuchung abgewogenen Siebfeinen zugegeben. (Siehe Krätzproben S. 250.)

Wasserbestimmung (Nässeprobe). In Erzen, namentlich den von den Aufbereitungsanstalten angelieferten Erzschielen, ist gewöhnlich zuerst der Wassergehalt, die „Nässe“, zu bestimmen. Man benutzt hierzu tarierte und nummerierte Eisenblechkästen, in welchen man bis zu 1 kg des feuchten Erzpulvers an einem warmen Orte (in der Nähe eines Ofens, auf einem Sand-

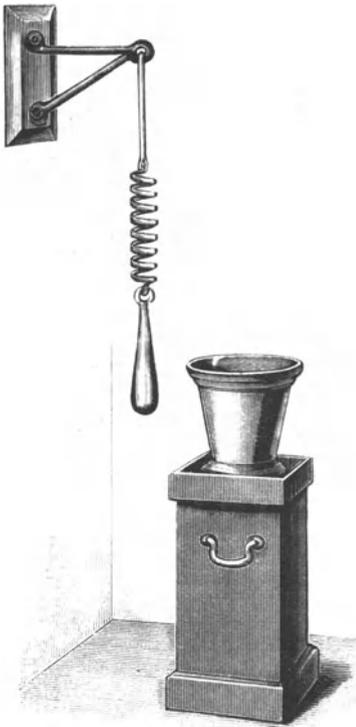


Fig. 1. Hartgußmörser.

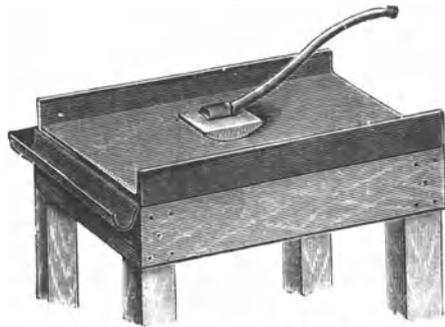


Fig. 2. Hartguß-Reibplatte.

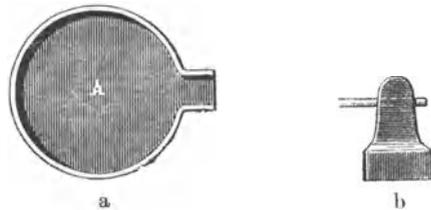


Fig. 3. Gußeiserne Reibschale mit Reiber.

bade usw.; so lange unter häufigem Umrühren mit einem eisernen Spatel bei einer 100° C nicht weit übersteigenden Temperatur trocknet, bis eine, 1 Minute lang aufgelegte Glasscheibe nicht mehr beschlägt und zwei Wägungen übereinstimmen. Das getrocknete Probegut wird dann in Pulvergläsern, Blechbüchsen, Schachteln oder auch auf flachen Tontellern (Mehlscherben) im Laboratorium aufbewahrt.

Die beiden einfachen Vorrichtungen (Fig. 4 u. 5) ermöglichen ein sehr schnelles und zuverlässiges Teilen pulverisierter Substanzen aller Art. In den Laboratorien der Handelschemiker und in den Hütten-

laboratorien in den Vereinigten Staaten stehen sie überall und gewöhnlich in verschiedenen Größen in ständigem Gebrauch ¹⁾.

Man hebt alle Proben mindestens einige Monate auf, jedenfalls bis zur endgültigen Erledigung der betreffenden Angelegenheit (Kauf,

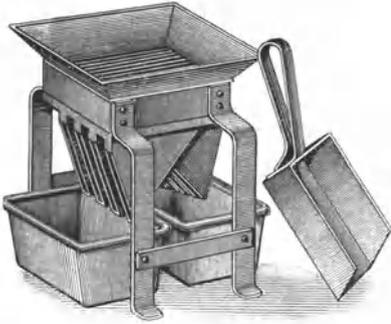


Fig. 4. Probenteiler von Jones.

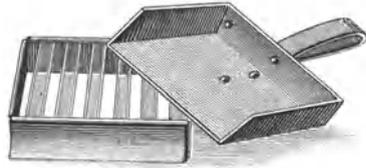


Fig. 5. Rillenprobenteiler.

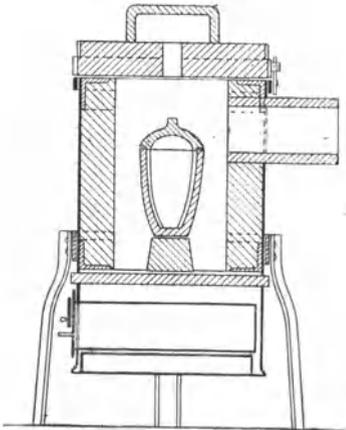


Fig. 6. Kokswindofen der deutschen Scheideanstalt.

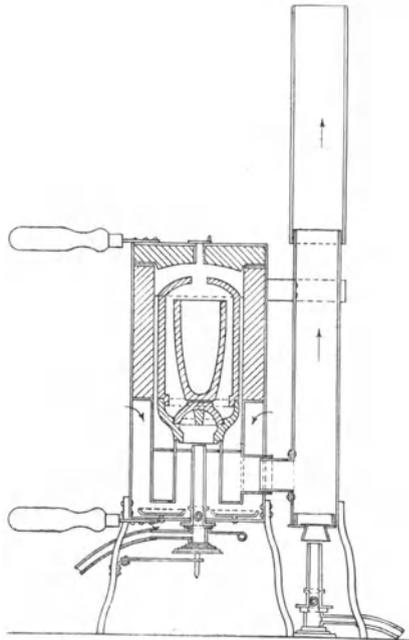


Fig. 7. Rößlers Gasschmelzofen mit Luftvorwärmung.

Verkauf usw.). Im Laboratorium der Metallurgischen Gesellschaft (Frankfurt a. M.) wurden alle untersuchten Proben zwei Jahre hindurch aufbewahrt.

In irgendwelchen Gefäßen eingeschlossene Schliegproben, welche auf dem Transporte (Post, Bahn) vielfache Erschütterungen erfuhren,

¹⁾ Der Probenteiler von Jones ist von Paul Altmann, Berlin NW 6, in zwei Größen zu beziehen.

können sich wegen der verschiedenen spezifischen Gewichte der einzelnen Erzbestandteile sehr stark entmischt haben. Man breitet das ganze Quantum auf einem Bogen Papier aus und mischt es sehr gut durch, ehe man davon für die Untersuchung abwägt; andernfalls können sehr arge Irrtümer entstehen.

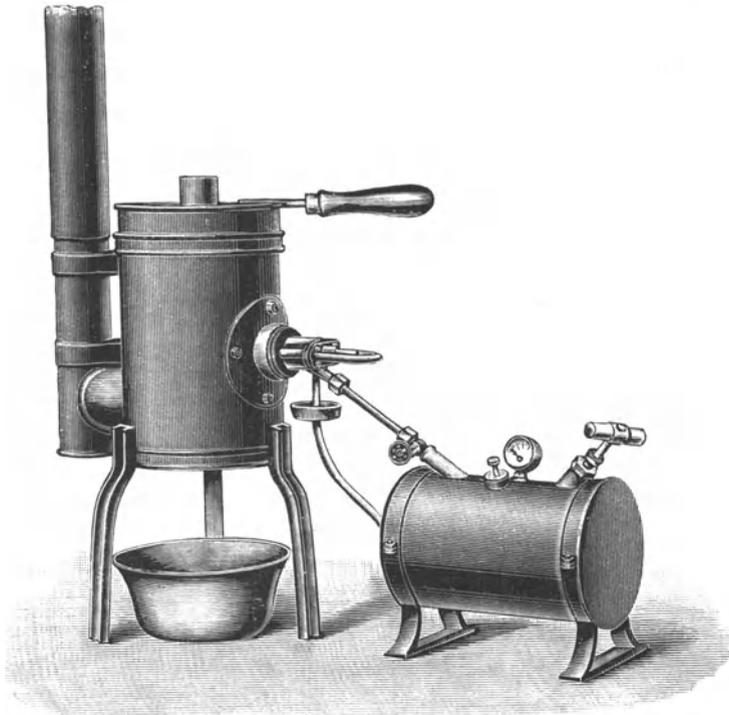


Fig. 8. Petroleum-Schmelzofen der Deutschen Scheideanstalt.

Probenahme von Metallen und Legierungen.

Wenn es irgend angeht, geschieht die Probenahme von Metallen und Legierungen durch die Schöpf- und Granalienprobe. Man schmilzt größere Bruchstücke der Barren oder Platten (bei Edelmetallen die ganzen Barren) in einem Graphittiegel im Windofen unter einer Decke von Holzkohle ein, rührt mit einem Eisen-, besser Tontab (aus Graphittiegelmasse) gut um, entnimmt sofort mit einem, mit Ton überzogenen eisernen Löffel oder einem kleinen bis auf den Boden geführten Tontiegel eine Schöpfprobe und gießt diese im dünnen Strahl in einen eisernen Wasserkasten (oder Zuber, Eimer usw.), in dem das Wasser durch einen Reisigbesen lebhaft bewegt wird. Kleine Granalien werden alsdann ausgelesen, getrocknet, ausgeplattet usw.

Für zinkhaltige Legierungen ist dies Verfahren wegen des unvermeidlichen Zinkverlustes (durch Verdampfen) beim Einschmelzen nicht geeignet.

Zum Einschmelzen strengflüssiger Legierungen oder Metalle ist der vielverbreitete Perrot - Ofen (Bd. I, Fig. 30, S. 48) wegen sehr hohen Gasverbrauchs nicht besonders geeignet. Man schmilzt entweder in einem mit Koks befeuerten Windofen mit Essenzug oder benutzt Gebläsewindöfen, die mit Koks, Leuchtgas oder Dämpfen von Petroleum, Ligroin, Benzin usw. geheizt werden.

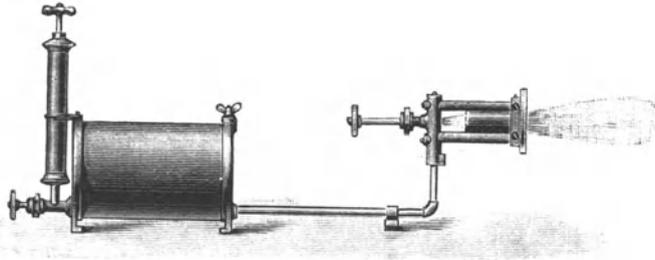


Fig. 9. Hoskins' Benzinbrenner.

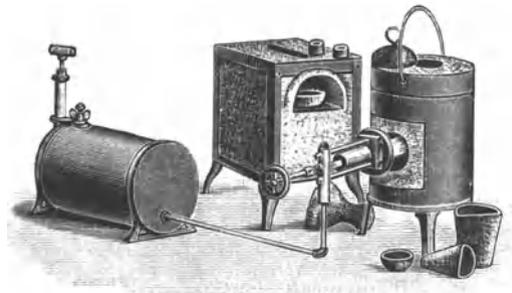


Fig. 10. Hoskins' Muffelofen und Tiegelofen.

Bequemer und häufiger angewendet als die Granalienprobe ist die Barren- oder Aushiebprobe.

Von vollkommen blank gefeilt, gemeißelten oder gefrästen Stellen der Barren oder Platten entnimmt man mittels eines gekrümmten Meißels oder Hohlmeißels (Fig. 11) Proben von oben und unten, von den entgegengesetzten oberen und unteren Kanten oder Ecken und vereinigt die Proben oder wägt annähernd gleiche Mengen davon ab. Bei der Ermittlung des Feingehaltes von Edelmetallbarren werden diese Proben (Ober- und Unterprobe) für sich untersucht und der Durchschnittsgehalt festgestellt.

Die Aushiebproben werden auf einer polierten Amboßplatte mit ebensolchem Stahlhammer ausgeplattet oder mit Benutzung eines kleinen Walzwerks ausgewalzt (Fig. 12).

Erscheint die Metalloberfläche eisenhaltig (durch die Bearbeitung), dann beizt man mit einer geeigneten schwachen Säure und trocknet schnell.

Zinnreiche Bronzen, Proben von Lagerguß usw., die zur Analyse in Form von Spänen usw. verwendet werden müssen, werden dem Chemiker häufig in kleinen, kompakten Aushieben zugestellt, von denen man weder mit der Feile, noch mit dem Bohrer Probe nehmen kann. Von solchen Stücken schlägt man mit dem scharfen Gußstahlmeißel auf einer Unterlage von Bronze oder Kupfer kleine Stücke ab, die man nachher mit dem Hammer zu möglichst dünnen Plättchen ausdehnt.

Von Barren, Blöcken oder größeren Stücken notorisch sehr ungleichmäßiger Legierungen (Zinn-, Blei-, Antimonlegierungen, Weißmetallen) entnimmt man Bohrproben, indem man sie in der Mitte und nahe einer Kante



Fig. 11. Hohlmeißel.

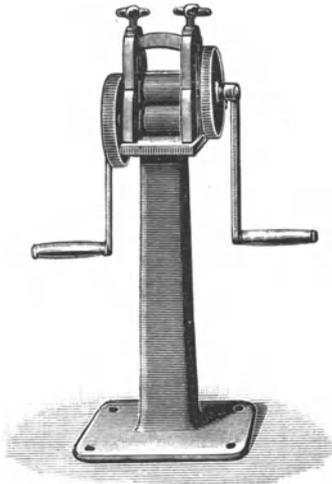


Fig. 12. Walzwerk.



Fig. 13. Metallschere.

mit einem feinen Bohrer vollständig durchbohrt und die sehr feinen Späne gut durchmischt. Aus einer größeren Quantität solcher Späne, von vielen Barren herrührend, stellt man sich durch Einschmelzen und Eingießen in eine schwach erwärmte eiserne Form einen Probezain her, den man durchbohrt, oder man gießt das gut umgerührte Metall auf eine kalte und saubere Eisenplatte dünn aus und entnimmt mit der Metallschere (Fig. 13) Probeschnitzel von verschiedenen Stellen.

Nach Nissenson und Siedler (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1903, S. 421 und Repert. Chem. Ztg. 27, 267; 1903) gibt bei Blei-Antimonlegierungen ein diagonaler Sägeschnitt durch den Block die beste Durchschnittsprobe. Das Sägemehl wird gemischt, verjüngt, gesiebt, das Grobe (der bleireiche Teil) und das Feine (antimonreiche Teil) getrennt analysiert und die erhaltenen Resultate prozentual zusammengesetzt. In einem Hartbleiblocke wurde der Antimongehalt in der oberen

Partie zu 21,64%, in der mittleren zu 19,98% und in der unteren zu 12,08% gefunden! Der Durchschnittsgehalt wurde nach dem vorstehenden Verfahren zu 18,31% ermittelt.

Verunreinigungen der Probespäne.

Allen Bohrproben entzieht man die etwa hineingeratenen Eisensplitter durch einen kräftigen Hufeisenmagneten (Ausbreiten der Späne auf Papier usw.).

Läßt man die Bohrspäne herstellen, dann achtet man darauf, daß weder Öl noch Seifenwasser als Schmiermittel angewendet wird, und fängt die Späne auf einem Bogen Papier auf.

In Form von Spänen ins Laboratorium gelieferte Proben sind sehr mißtrauisch anzusehen. Häufig sind sie (außer durch Eisen), durch, an der abweichenden Farbe erkennbare Späne anderer Metalle oder Legierungen verunreinigt, die man entweder ausliest oder nach Möglichkeit gleichmäßig verteilt. Schmieröl usw. in den Spänen gibt sich bei starkem Erhitzen einer Probe im Reagensglas durch Dämpfe und deren Geruch zu erkennen. Außerdem finden sich häufig Schmutz, Sand, Holzsplitter und Papier darin. Man reinigt solche Späne, indem man eine Probe davon in einem kleinen Becherglas mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (besser lösend als Äther) übergießt, nach 5 Minuten Stehen 1 Minute lang mit einem Glasstabe gut durchrührt, die gefärbte und getrübbte Flüssigkeit schnell abgießt, diese Prozedur noch einmal mit Chloroform und zweimal mit 95%igem Alkohol wiederholt und sie dann in einer flachen Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade schnell trocknet. Nach dem Ausziehen der Eisenteilehen mit dem Magneten sibt man dann noch das Feinste und damit den Sand ab. In manchen Laboratorien behandelt man stark durch Öl usw. verunreinigte grobe Späne von Kupfer oder kupferreichen Legierungen zunächst durch Auskochen mit 10%iger Kalilauge, dann mit heißem Wasser, schließlich mit starkem Weingeist.

Feilproben dürfen nur mit einer ganz sauberen, am besten neuen Feile entnommen werden. Manche Metalle und Legierungen verschmieren die Feile schnell.

Abwägen.

Zum Abwägen der Erze usw. für die Untersuchung kann jede hinreichend empfindliche Wage benutzt werden. In den Probierlaboratorien dient hierzu die einfache, schnell zu arretierende Schlieg- oder Erzwage mit abnehmbaren Schälchen aus Neusilber (Fig. 14 und 15), welche bei höchstens 50 g Belastung auf 1 mg empfindlich ist. Fig. 16 stellt den Einwiegelöffel dar.

Eine sehr praktische Vereinigung einer Vorwage (Tariervorrichtung) mit einer empfindlichen analytischen Wage zeigt sich in der Konstruktion (Fig. 17) von Dr. R. Hase¹⁾. Die Wage ist in

¹⁾ Diese auf Anregung von W. Witter, Hamburg, konstruierte Wage ist von Max Bekel, Hamburg-Eilbeck, und Dr. R. Hase, Hannover, zu beziehen.

der Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 736; 1898; Chem. Ztg. 22, 540; 1898 beschrieben.

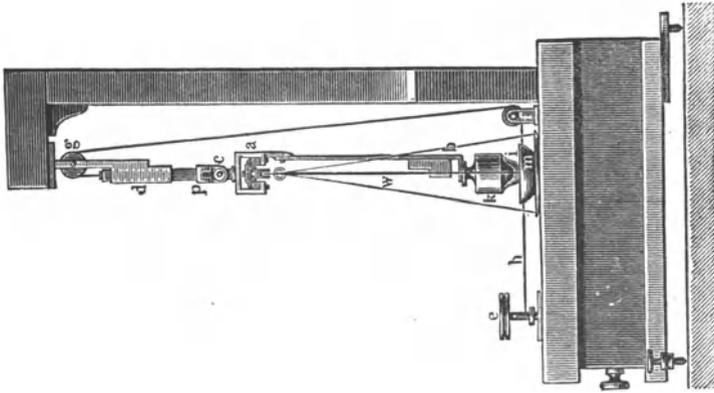


Fig. 15. Erzwaage.

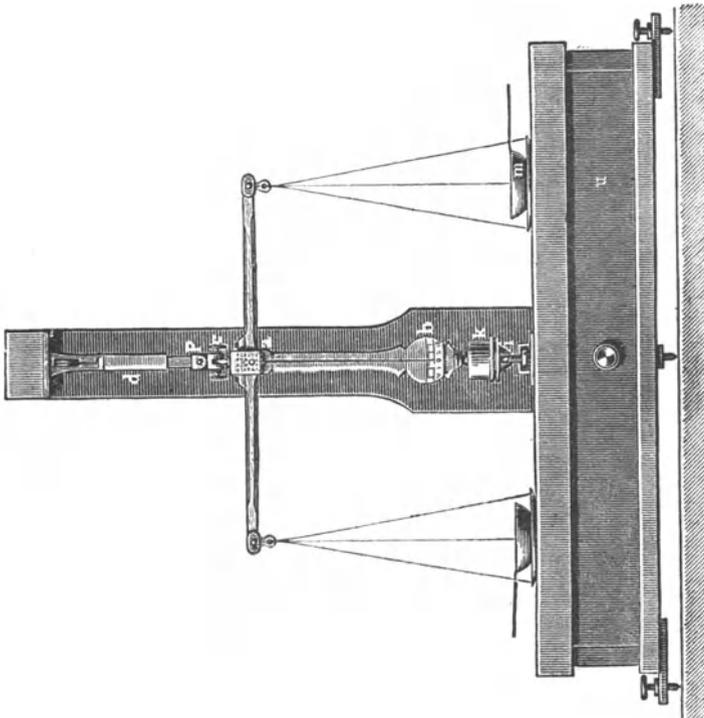


Fig. 14. Erzwaage.

Fig. 18 stellt eine Präzisions-Tarierwaage nach Dr. Mach (Chem. Ztg. 25, 1139; 1901), gebaut von W. Spoerhase in Gießen, dar, eine Art umgekehrter Dezimalwaage mit selbsttätiger Schalenarretierung, welche

namentlich beim serienweisen Abwägen gleicher Gewichtsmengen vorzügliche Dienste leistet. Sie gestattet sehr schnelles Abwägen und ist

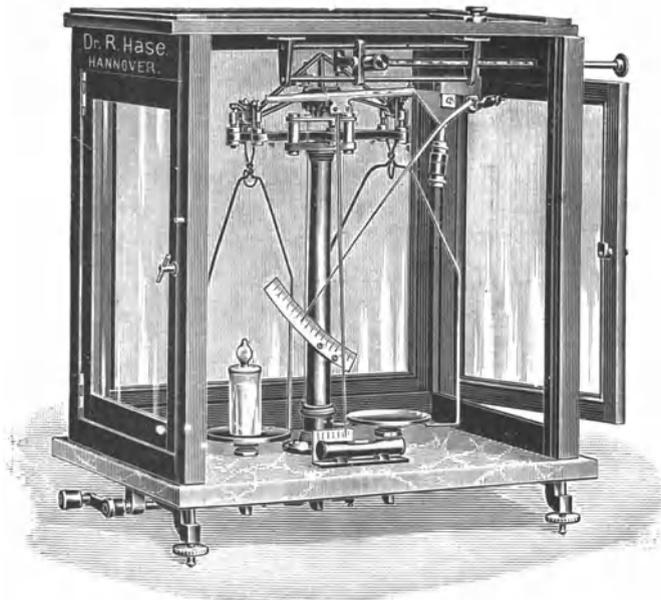


Fig. 17. Wage von Hase.

bei einer Belastung von 100 g auf 1 mg empfindlich. Die Wage wird mit Glasgehäuse geliefert.

Zum Auswägen edler Metalle und deren Legierungen dienen in den Münzlabora-

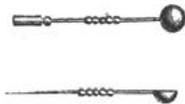


Fig. 16. Einwiegelöffel.

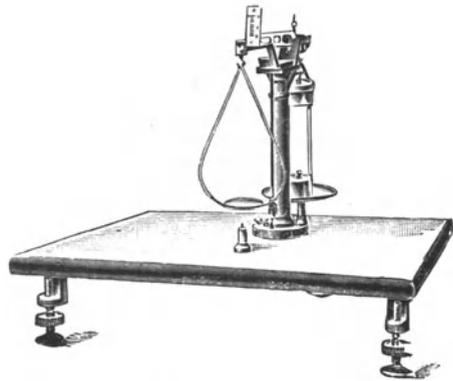


Fig. 18. [Präzisions-Tarierwage von Mach.

torien usw. die den Schliegwagen sehr ähnlichen Kornwagen im Glasgehäuse, welche bei 2 g Belastung auf 0,05 bis 0,01 mg empfindlich sind.

Eine Kornwage (Probierwage) von W. Spoerhase-Gießen zeigt Fig. 19. Bei einer Belastung von 2 g beträgt die Empfindlichkeit 0,01 mg.

Silber.

Die auf ihren Silbergehalt zu untersuchenden Substanzen sind sehr zahlreich und verschiedenartig. Es sind: silberhaltige Erze, Hüttenprodukte (Werkblei und Produkte von der Entsilberung des Werkbleis, Abzug, Abstrich, Glätte, Herd und Test, Blei und Kupfersteine, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Schlacken, Schwarzkupfer, Blicksilber, Brandsilber, Zementsilber, Schwefelsilber, Amalgame) und Rückstände von

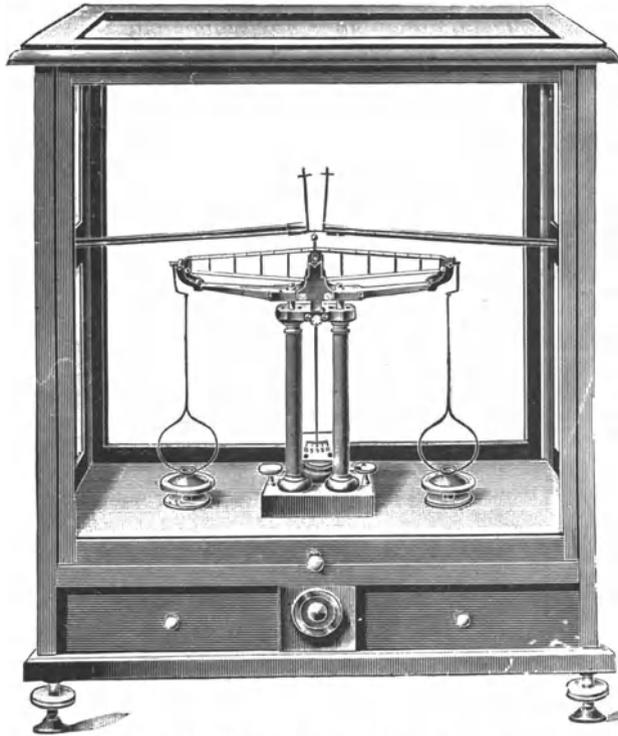


Fig. 19. Kornwage von Spoerhase.

Amalgamations- und Extraktionsprozessen, Silberlegierungen und Abfälle von deren Verarbeitung (Krätzen), versilberte Gegenstände, Versilberungsflüssigkeiten oder Silberbäder u. a. m.

In den meisten Fällen empfiehlt sich der „trockene Weg“, das eigentliche Probiervverfahren zur Ermittlung des Silbergehaltes; der „nasse Weg“ findet Anwendung auf Silber selbst (Blicksilber, Brandsilber, Barrensilber), silberreiche Legierungen wie Münzlegierungen usw. und Silberbäder, deren Gehalte durch Fällanalysen und durch Titration am genauesten bestimmt werden können.

Manchmal wird auch der nasse Weg mit dem trockenen kombiniert.

Silbererze.

Die wichtigsten sind:

Gediegen Silber, nicht selten geringe Mengen Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon enthaltend.

Antimonsilber; bis zu 94% Silber führend.

Silberglanz, Ag_2S ; mit 87,1% Silber.

Polybasit, $9 (\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$, $(\text{SbAs})_2\text{S}_3$; Silbergehalt 64—72%.

Stephanit, $5 \text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 ; mit 68,4% Silber.

Dunkles Rotgültigerz, $3 \text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 ; 59,8% Silber enthaltend.

Lichtes Rotgültigerz, $3 \text{Ag}_2\text{S}$, As_2S_3 ; 65,5% Silber enthaltend.

Silberkupferglanz, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$; 53% Silber enthaltend.

Schilfglaserz, $3 \text{Ag}_2\text{S}$, 4PbS , $3 \text{Sb}_2\text{S}_3$; 23% Silber enthaltend.

Silber-Amalgame, bis zu 95% Silbergehalt.

Hornsilber (Chlorsilber), enthält 72,5% Silber.

Chlorbromsilber, $\text{AgCl} + 3 \text{AgBr}$ bis $\text{AgBr} + 3 \text{AgCl}$; Silbergehalt bis zu 70%.

Das meiste Silber wird nicht aus den eigentlichen Silbererzen, sondern aus silberhaltigem Bleiglanz gewonnen.

Silberproben auf trockenem Wege¹⁾.

Diese bestehen in einer Bindung des Edelmetalles (Silber und Gold) an reines, edelmetallfreies Blei durch einen Schmelzprozeß, der Verbleiung, und darauffolgender Verschlackung und Kupellation des Werkbleis. Man bewirkt die Verbleiung nach zwei verschiedenen Methoden, entweder durch die für alle edelmetallhaltigen Substanzen geeignete Ansiedeprobe oder durch die Tiegelprobe.

I. Trockene Proben für Erze usw.

ausgenommen Silberlegierungen.

a) Verbleiung.

1. Die Ansiedeprobe.

(Verschlackungs- oder Eintränkprobe.)

Die Ansiedeprobe ist von genereller Anwendbarkeit, leider aber langwieriger als die Tiegelprobe (S. 250). Besonders für Erze usw. mit höheren Gehalten an Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer, Nickel, Zink, Zinn verdient sie den Vorzug.

Sie wird mit Benutzung eines Muffelofens (Fig. 20 u. 21) ausgeführt, der mit Steinkohlen, Koks oder Leuchtgas²⁾ (auch Benzin, Ligroin usw.) geheizt wird und mit einer gut ziehenden Esse in Verbindung steht.

¹⁾ Es sei hier besonders auf die weitverbreiteten Spezialwerke über Probierkunde von Bruno Kerl hingewiesen, nämlich: die ausführliche „Metallurgische Probierkunst“, 2. Aufl., Leipzig 1882 und das „Probierbuch“ (kurzgefaßte Anleitung usw.), 3. Aufl., bearbeitet von Dr. C. Krug, Leipzig 1908; ferner C. Schiffner, Einführung in die Probierkunde, Halle (Saale), Wilh. Knapp, 1912.

²⁾ Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg stehen für Ansiedeproben und Kupellationen ausschließlich Gasmuffelöfen in Anwendung. Vorzüge: sehr reines Arbeiten, genaueste Regulierung der Temperatur und dementsprechend geringe Silberverluste bei der Ausführung der Proben.

Ausführung der Probe. Von der feingepulverten Durchschnittsprobe des Erzes usw. wägt man auf der Schliegwage oder Einwiegewage (Fig. 14 u. 15, S. 243) gewöhnlich einen Probierzentner ab (1 Probierzentner = 100 Probierpfund, 1 Pfd. = 100 Pfundteile; auf Gramm bezogen ist der Oberharzer Probierzentner = 5,0 g, der Freiburger

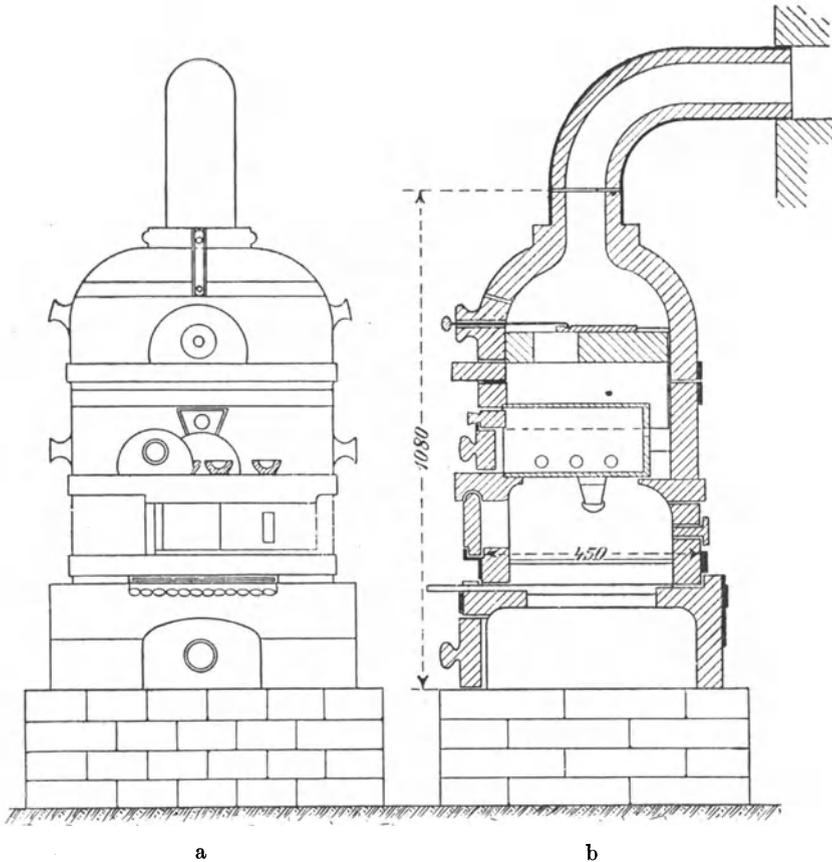


Fig. 20. Transportabler Freiburger Muffelofen für Steinkohlen- und Koksfeuerung von der Staatl. Sächs. Schamottfabrik Muldenhütten bei Freiberg.

=3,75 g), von silberreichen Substanzen weniger, von sehr armen mehr (3—5 Ztr.), wenn entsprechend große Probiergefäße (Ansiedescherven) vorhanden sind.

Das erforderliche Quantum von feingekörntem Probierblei wird mit einem Messinglöffel von bekanntem Inhalt abgemessen, nach Augenmaß halbiert, die eine Hälfte im Ansiedescherven mit dem Erzpulver gut durchgemischt und darauf die andere Hälfte als Decke gleichmäßig

aufgestreut. Wenn nötig, gibt man obenauf etwas Borax. Ist in der Gangart viel Kieselsäure (Quarz, Silicate), so begünstigt man deren Verschlackung durch einen Zusatz silberfreier Glätte.

Probierblei soll möglichst frei von Wismut sein, weil von diesem Metall oft nicht unerhebliche Mengen in den bei den „Proben“ erhaltenen Silberkörnchen zurückgehalten werden. Bei der Ansiedeprobe, bei der große Mengen von Probierblei für jede einzelne Probe verwendet werden, kann der Wismutrückhalt im Silber das Resultat stark beeinflussen. Nissenon (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1900, 572 und Repert. Chem. Ztg. 24, 364; 1900) erhielt bei der Untersuchung australischer „concentrates“ durch die Ansiedeprobe Silberkörnchen, welche 1,316% Blei, 0,556% Wismut und 0,276% Kupfer enthielten, während sich in den Silberkörnchen von der mit denselben concentrates ausgeführten Tiegelprobe nur 0,52% Blei und eine Spur Kupfer als Verunreinigungen vorfanden. — Auffällig und sehr nachteilig für das Proberesultat ist hierbei noch der bedeutende Rückhalt an Blei, 1,316% gegen 0,52% bei der Tiegelprobe.

Von den Substanzen, die bis zu 0,39% Silber enthalten, pflegt man doppelt einzuwägen, also zwei getrennte Proben auszuführen. Bei einem Gehalte von 0,40—0,79% wägt man dreifach ein, von 0,80 bis 1,49% vierfach, von 1,50—2,9% sechsfach, von 3,00% und mehr acht- bis zehnfach und nimmt schließlich das arithmetische Mittel aus den Gewichten der aus den



Fig. 21. Genfer Gasmuffelofen.

Proben erhaltenen und einzeln ausgewogenen Silberkörnchen als den wirklichen Gehalt an.

Ist man über den Gehalt der zu probierenden Substanz auch nicht annähernd unterrichtet, so macht man eine Vorprobe. Dies Verfahren ist in der zumeist ungleichmäßigen Verteilung des Silbers in reicheren Erzen begründet.

Die Höhe des Probierbleizusatzes hängt ganz von der Beschaffenheit des Probematerials ab. Für reinere Bleierze genügt das sechsfache Gewicht Probierblei, ebenso für Hartblei.

Substanzen mit höherem Eisen- und Zinkgehalt erfordern bedeutend mehr Blei, das 10—15fache Gewicht, solche mit hohem Gehalt an Kupfer, Nickel oder Zinn bis zum 30fachen Gewicht.

Ähnlich verhält es sich mit dem Zusatz von Borax, den man in Form von gepulvertem Boraxglas (entwässert und geschmolzen) anwendet. Er soll namentlich die Gangart und, in Bleioxyd schwerlösliche Metalloxyde im Verlaufe der Probe verschlacken, er wird von vornherein in möglichst geringer Menge zugegeben und nötigenfalls nachgesetzt. Ausführliche Einzelangaben über diese Zusätze von Probierblei und Borax finden sich in Kerls Probierbuch, III. Aufl., S. 94 und 95 in einer

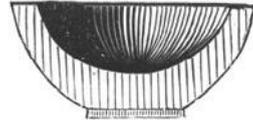


Fig. 22. Ansiedescherben.

Tabelle zusammengestellt. Von den aus bester Schamotte hergestellten dickwandigen Ansiedescherben (Fig. 22) verlangt man große Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und gegen die korrodierende Einwirkung des geschmolzenen Bleioxyds. Man verwendet mit Vorliebe diejenigen kleinen bzw. größeren Scherben, welche in größter Anzahl in die zu benutzende Muffel gestellt werden können. Will man die einzelnen Scherben besonders bezeichnen, so benutzt man dazu Rötel und bringt die betreffenden Zahlen oder Striche an der Außenseite an.

Die auf ein Probenbrett gestellten beschickten Scherben werden mit der Backenkluft (Fig. 23) in die stark geheizte und hellrotglühende Muffel eingetragen; in die Muffelmündung legt man eine flache und ausgeglühte Holzkohle und schließt dann die Öffnung.

In der nun beginnenden Periode des ersten „Heißtuns“, der Schmelzperiode, muß besonders hohe Temperatur herrschen, wenn die Probesubstanz viel Eisen, Zink, Zinn, Kupfer oder Nickel und Kobalt enthält. Derartigen Proben setzt man von vornherein reichlich Borax zu. Wenn die Scherben nach 15—20 Minuten hellglühend erscheinen, ihr Inhalt glatt geschmolzen ist, sich reichlich Bleidämpfe entwickeln und ein Glättering entsteht, wird die Muffel geöffnet. Die, in der jetzt eintretenden



Fig. 23. Backenkluft.

Verschlackungsperiode im ununterbrochenen Strome in und durch die Muffel strömende Luft bewirkt eine schnell vorschreitende Oxydation des Inhaltes der Scherben, teils direkt, teils durch oxydierende Einwirkung des reichlich entstehenden Bleioxyds (Glätte) auf noch unzersetzte Metallverbindungen. Schwefel, Arsen, Antimon usw. verflüchtigen sich größtenteils, die Metalloxyde und die Gangart lösen sich allmählich in der geschmolzenen Glätte und dem Borax auf, vorhandene Edelmetalle gehen vollständig in das Blei, welches gleichzeitig auch andere Metalle (Kupfer, Zinn, Wismut, Eisen) sowie Arsen und Antimon in gewissen Mengen aufnehmen kann.

Während dieses Schmelzens bei Luftzutritt verbreitert sich der Glättering immer mehr, bis schließlich die ganze Bleioberfläche mit

Schlacke und Borax bedeckt ist. Die Temperatur in der Muffel ist in dieser Periode erheblich gesunken. Man schließt jetzt die Muffelöffnung, feuert (letztes Heißtun), um den Scherbeninhalt recht dünnflüssig zu machen, nimmt nach 10—15 Minuten die Scherben mit der Gabelkluft (Fig. 24) heraus und entleert entweder ihren Inhalt in die Vertiefungen eines mit aufgeschlammtem Rötel ausgestrichenen, an der Muffel scharf getrockneten Buckelbleches (Fig. 25) oder läßt auch wohl die Scherben mit Inhalt erkalten.

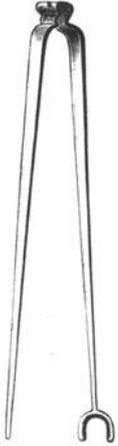


Fig. 24.
Gabelkluft.

Das erkaltete Blei (Werkblei) wird darauf durch Hammerschläge auf dem Amboß entschlackt, abgebürstet und in die Form eines Würfels gebracht, dessen Kanten und Ecken man durch gelinde Schläge abstumpft. Erweist sich das Blei hierbei als sehr brüchig, verursacht durch einen erheblichen Gehalt an Arsen oder Antimon, so darf es nicht direkt abgetrieben werden (siehe Kupellation, S. 254 ff.); es wird besser vorher mit dem gleichen bis dem doppelten Gewichte Probierblei noch einmal dem Ansieden und Verschlacken unterworfen.

Bleikönige im Gewichte von über 15—20 g werden zweckmäßig nochmals auf entsprechend kleinen Ansiedescherben verschlackt, weil hierbei die unvermeidlichen Silberverluste niedriger sind als beim direkten Abtreiben auf der Kapelle. Bei zu lange fortgesetztem Verschlacken oxydiert sich alles Blei, und das Edelmetall verschwindet in der Schlacke.

Ist das probierte Erz so silberarm, daß aus einem oder einigen Probierzentnern davon nur ein winziges Silberkörnchen zu erwarten ist, so wird „konzentriert“, d. h. es werden die Werkbleikönige von mehreren Ansiedeproben vereinigt, auf einem größeren Scherben verschlackt und dies nötigenfalls nochmals oder noch mehrfach wiederholt, bis sich schließlich das Silber aus vielen Zentnern Erz in zwei Bleikönigen von je 10—15 g Gewicht angesammelt hat. So verfährt man z. B. auch mit dem gewöhnlich sehr silberarmen Schwarzkupfer u. a.



Fig. 25. Buckelblech.

Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg wird kupferhaltiges Schwefelsilber (bei Silberextraktionsprozessen gewonnen) zweimal verschlackt; Einwage nicht über 2 g.

Von Schleifstaub der Silberarbeiter wendet man dort nur je 1 g an, führt die Probe 5—10fach aus und konzentriert die vereinigten Werkbleikönige durch Verschlacken.

2. Die Tiegelprobe (Krätzprobe).

Nach dieser Probe läßt sich das Edelmetall aus einer größeren Menge Probesubstanz durch eine Schmelzung in kurzer Zeit in einem Bleikönig ansammeln, der dann sofort auf der Kapelle abgetrieben werden

kann. Besonders geeignet ist sie zum Probieren tellurhaltiger Erze und solcher, die Hornsilber enthalten; außerdem aber auch für sehr arme Erze, Schlacken, Abgänge von der Erzaufbereitung und die sehr verschiedenartig beschaffenen Edelmetallkrätzen, namentlich wenn sich kohlige Substanzen¹⁾ darin vorfinden.

Zur Ausführung der Probe benutzt man möglichst glattwandige, feuerfeste Tiegel, trägt die Mischung von Erz usw. mit Bleiglätte²⁾ oder Bleiweiß, Fluß- und Reduktionsmitteln ein und verschmilzt im Windofen mit Holzkohlen- oder Koksfeuer (auch im Gasofen von Perrot oder Rößler) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum ruhigen Fließen.

Hierbei soll das Bleioxyd vorhandene Schwefelmetalle usw. zerlegen, und das durch Kohlenstoff und die Schwefelmetalle reduzierte Blei das Edelmetall (Silber und Gold) aufnehmen.

An Schwefel, Arsen, Antimon oder Zink reiche Substanzen werden besser vorher auf Röstscherben oder Röstkästen (Fig. 26 und 27)



Fig. 26. Röstscherben.

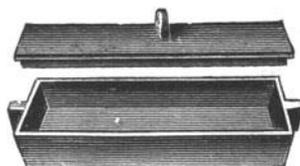


Fig. 27. Röstkasten.

abgeröstet, weil sonst nicht unerhebliche Mengen von Silber in die Schlacke gehen.

Eine in allen Fällen mit gleich gutem Erfolge anwendbare Beschickung existiert nicht. Für Erze eignet sich z. B. in vielen Fällen folgende englische Beschickung: 10 g Erz, 10 g Soda (98%ige Ammoniak-soda), 50 g Glätte und 1,5 g Weinstein werden in dem geräumigen Tiegel mit einem Spatel gut durchgemischt, darauf 10 g entwässerter Borax und obenauf 10 g calciniertes (verknistertes) Kochsalz geschüttet. Der Tiegel wird bedeckt in den Windofen auf einen 5—6 cm hohen feuerfesten Untersatz (Käse) oder ein Stück eines feuerfesten Steines gestellt; direkt über den Roststäben kühlt noch die von unten einströmende Luft.

Wenn das betreffende Erz viel Schwefelkies enthält, der aus Glätte Blei reduziert, ist ein Zusatz von Weinstein (Kohlepulver, Mehl) nicht notwendig. J. Loevy (Privatmitteilung; siehe auch „Gold“ S. 280)

¹⁾ Goerz, Über Probieren von Gekrätzen durch Ansieden und durch Schmelzen im geschlossenen Gefäße. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, 441.

²⁾ Der Silbergehalt der verwendeten Glätte muß hierbei berücksichtigt werden. Bleiweiß und Bleizucker pflegen sehr silberarm, nahezu silberfrei zu sein. Das nach dem französischen Verfahren auf nassem Wege hergestellte Bleiweiß ist besonders zu empfehlen. Man bestimmt den Silbergehalt in diesen Bleipräparaten am genauesten nach dem Verfahren von Benedikt und Gans (siehe S. 271) durch Abscheidung als Jodsilber.

verwendet einen „Fluß“, der aus einer innigen Mischung von 100 Teilen calcinierter Soda, 100 Teilen Glätte und 50 Teilen entwässertem Borax besteht. Man verreibt langsam in einer geräumigen Schale und sibt darauf noch zur besseren Mischung durch ein grobes Sieb. Loevy nimmt zu 100 g Quarz mit geringem Eisengehalt 300 g Fluß und 1 g Holzkohle oder die zwölfwache Menge Weinstein; für eisenreiche Gesteine auf 100 g Erz 350—400 g Fluß, 4—5 g Kohle oder entsprechend Weinstein; für Quarz mit wenig Pyrit oder anderen Sulfiden auf 100 g Erz 350 bis 400 g Fluß und 1,5—2 g Kohle bzw. die entsprechende Menge Weinstein. Erze mit hohen Gehalten an Pyrit oder anderen Sulfiden werden bei ganz allmählich gesteigerter Hitze abgeröstet und das Geröstete mit der Beschickung für eisenreiche Gesteine (und Brauneisenstein) verschmolzen.

Für arme Erze genügt doppelte Ausführung der Probe; von reicheren Erzen sowie Edelmetallkrätzen ¹⁾ macht man bis zu 6 Proben.

Eine bewährte Krätzbeschickung ist nach Kerl: „Einschütten von 10 g Borax, 10 g Weinstein und 20 g Glätte in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, Befeuchten der inneren Tiegelwandung durch Hineinhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so daß auf $\frac{2}{3}$ seiner Höhe Glätte an der Tiegelwandung hängen bleibt (hierdurch glasiert sich der Tiegel beim beginnenden Schmelzen der Beschickung, Metallkörnchen bleiben dann nicht an der Wandung haften), Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze, Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und 12 mm hoch Kochsalz, zuletzt Herumstreuen von 5 g Glätte rings um die Tiegelwand.“

Etwa 4—6 solcher so beschickter und bedeckter Tiegel werden im Windofen von entsprechender Rostfläche in gleichmäßigen Abständen voneinander und von der Ofenwandung, auf 40—50 mm hohen Tonuntersätzen (Käsen) stehend, zunächst $\frac{1}{4}$ Stunde lang, bis das Aufblähen der Beschickung aufhört, mäßig erhitzt und diese darauf nach dem Herausziehen des Fuchsschiebers in 20 Minuten bis zum gleichmäßigen Fließen eingeschmolzen.

Der Tiegelinhalt wird nicht ausgegossen. Man nimmt die Tiegel mit einer im rechten Winkel gebogenen Tiegelzange aus dem Ofen, läßt sie vollständig erkalten, entschlackt die durch Abbürsten gereinigten Bleikönige und treibt sie ab (siehe „Abtreiben“ S. 254 ff.). Diese Schmelzungen lassen sich mit nicht sehr strengflüssigen Beschickungen auch im Muffelofen ausführen. Man stellt dann die Tiegel nach hinten in die Muffel, legt nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine hohe Schicht schon ausgeglühter Holzkohle davor und schließt die Muffel.

Bei sehr gleichartiger Beschaffenheit des Probematerials begnügt man sich wohl auch mit einmaliger Ausführung der Probe. Im Staats-

¹⁾ Das durch Absieben aus zerkleinerten Krätzen gewonnene Metall wird nach der Entfernung des metallischen Eisens mit dem Magneten für sich mit Borax und Soda im Tiegel eingeschmolzen, das Gewicht des Barrens festgestellt (Verhältnis zur ganzen Probemenge) und der Feingehalt aus, mit dem Meißel entnommenen Proben (Ober- und Unterprobe) ermittelt.

hüttenlaboratorium zu Hamburg wendet man für Erze und Krätzen folgende Beschickung an: Einwage 20—25 g, Fluß von 28 g Pottasche, 10 g Soda, 11—12 g Weinstein, 20—25 g silberfreie Glätte, 1—2 g Holzkohle, 10—14 g Borax. Decke von wenig Glätte und reichlich Kochsalz.

Von armen Quarzen und sonstigen Gesteinen und Sanden verschmilzt man bis zu 500 g auf einmal. Als Beschickung empfiehlt sich das 2—3fache der Einwage an calcinierter Soda, 20 g Bleiweiß und 3 g Holzkohlenpulver. Die Mischung wird

wegen des starken Aufschäumens nach und nach mit einer Metallschaufel (Fig. 28) eingetragen, abwechselnd mit Borax, von dem bis zu 25% der Einwage zugesetzt werden. Ist das Gestein stark eisen-schüssig, so nimmt man bedeutend mehr Holzkohle, weil davon viel



Fig. 28. Metallschaufel.

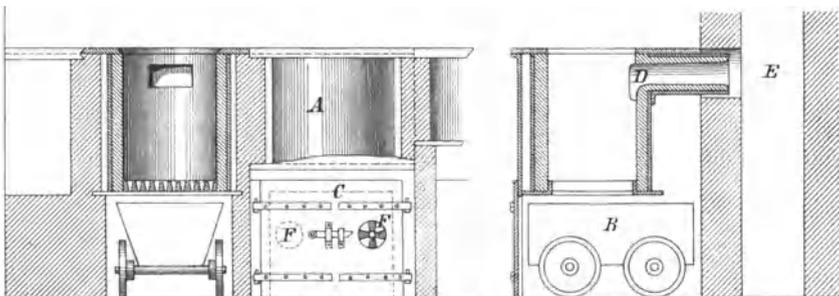


Fig. 29.

Fig. 30.

Windöfen aus dem Probierlaboratorium der ehem. Kgl. Bergakademie zu Berlin.

zur Reduktion des Eisenoxyds zu Oxydul verbraucht wird und andernfalls keine Bleireduktion stattfindet. Vorteilhaft ist außerdem Aufstreuen einer Mischung von Glätte und Weinstein (oder auch etwas Kornblei) auf die ruhig fließende Schmelze.

Beim Probieren von Bleischlacken (Einwage 50 g und darüber) durch längeres Schmelzen mit Soda, Pottasche und Weinstein setzt man Kornblei zu oder streut dasselbe nach dem Einschmelzen oben auf.

Bleierze werden vielfach im eisernen Tiegel (starken, schmiedeeisernen) probiert, (siehe Bleiprobe S. 381 ff.) und die erhaltenen Bleikönige zur Silberbestimmung angewendet. Man setzt in diesem Falle dem Erz 15—50 g Glätte zu, schmilzt ein und macht einen Zusatz von Glätte, Fluß und Kohle, wodurch etwa in der Schlacke schwebendes Metall sicher niedergerissen wird. Die Resultate stimmen mit denen der Ansiedeprobe überein. Für die Silberbestimmung in Blenden eignet sich die Ansiedeprobe; die Tiegelprobe gibt zu niedrige Resultate.

Sander (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 32; 1902) behandelt die bis zu 30% mit unverbrannter Reduktionskohle gemischten, Blei

und Silber enthaltenden Rückstände von der Zinkdestillation in folgender Weise: 20 g des grobgepulverten Materials werden mit 50 g einer Mischung von 80% KNO_3 und 20% Na_2O_2 gemengt und dann in kleinen Portionen von 3—4 g mittels eines eisernen Spatels in den rotglühenden eisernen Tiegel eingetragen. Sobald die anfangs etwas heftige Reaktion beendet ist, wird der Tiegel ins Feuer gestellt, 60 g Fluß (aus 14 Teilen calcinierter Soda, 8 Teilen calciniertem Borax und 2 Teilen Weinstein) zugegeben, bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, die Schmelze in einen angewärmten eisernen Einguß entleert, und der entschlackte Bleikönig abgetrieben. Diese schnell auszuführende Methode gibt gute Resultate.

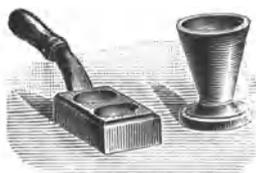


Fig. 31. Einguß.

Beim Probieren sehr reicher Erze geht eine nennenswerte Menge Silber in die Schlacke. Um dieses zu gewinnen, entleert man den Tiegelinhalt in einen angewärmten eisernen Einguß (Fig. 31), sammelt die Schlacke und verschmilzt sie in demselben Tiegel mit Borax, Weinstein und Glätte. Bei ärmeren Probematerialien wird der Verlust durch Verschlackung nicht berücksichtigt.

b) Kupellation (das Abtreiben des Werkbleies).

Die Abscheidung des Silbers (zusammen mit etwa vorhandenem Gold) erfolgt aus dem, durch die Ansiedeprobe oder die Tiegelprobe erhaltenen Werkblei durch ein oxydierendes Schmelzen auf der, am besten aus reiner Knochenasche (oder Surrogaten, Äscher usw.) hergestellten Kapelle (Fig. 32) im Muffelofen bei heller Rotglut. Hierbei saugt die poröse und feuerbeständige Kapelle das entstehende Bleioxyd allmählich in sich auf, und schließlich bleibt ein, sich nicht mehr verkleinerndes, glänzendes Metallkorn, das Silber, auf der Kapelle zurück.



Fig. 32. Kapelle.

Dies Verfahren ist sehr alt und bewährt; seine korrekte Ausführung erfordert viel praktische Erfahrung.

Zur Herstellung der Kapellen (Erzkapellen) dient am besten, durch Zerstampfen und Sieben aus weißgebranntem Schafs- oder Pferdeknöchel gewonnenes Knochenmehl, etwa so fein wie grobes Weizenmehl. Nach dem Durchfeuchten mit wenig Wasser (in dem 2% Pottasche gelöst ist) formt man hieraus mittels „Mönch und Nonne“, der aus Messing hergestellten Kapellenform, die zunächst sehr zerbrechlichen Kapellen, welche man auf Wandbrettern im Ofenraume aufstapelt und vollkommen lufttrocken werden läßt. Sie werden erst nach Monaten in Gebrauch genommen.

Zur maschinellen Herstellung bedient man sich eines Balanciers, siehe Muspratt - Stohmanns Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 1721, oder einer Hebelpresse, z. B. der im „Manual of Fire Assaying by Ch. H. Fulton, Hill Publishing Co., New York 1907“ S. 69 abgebildeten.

Die gewöhnliche „Erzkapelle“ faßt 15—20 g Blei und kann das daraus entstehende Bleioxyd aufsaugen, größere Kapellen werden nur vereinzelt benutzt, z. B. für armes Werkblei.

Ausführung der Probe. Vor Beginn des Abtreibens werden die Kapellen in der Muffel ganz allmählich ausgeglüht (abgeät met), um die Feuchtigkeit und Kohlensäure vollständig daraus zu entfernen. Man stellt sie vor dem Anheizen in einer oder mehreren Reihen hinten in der Muffel auf und läßt sie vor der Benutzung mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde in heller Rotglut. Wenn man dies unterläßt, tritt späterhin ein Spritzen des auf den Kapellen eingeschmolzenen Bleies ein, und sämtliche Proben sind dann zu verwerfen.

Man zieht die gut abgeätmeten Kapellen mit dem eisernen Haken auf dem ebenen (schwach nach vorn geneigten) Muffelboden nach vorn und bringt sie im vorderen Drittel der stark glühenden Muffel in eine Reihe nebeneinander. Für eine größere Zahl von Proben werden zwei oder mehrere Reihen von Kapellen so aufgestellt, daß die einzelnen Kapellen wechselständig stehen.

Die auf einem kleinen Buckelbleche liegenden, sorgfältig abgebürsteten und an Kanten und Ecken abgestumpften Bleikönige werden mit einer am Ende umgebogenen Kluft (Fig. 33) vorsichtig auf die leicht zu beschädigenden Kapellen gesetzt, von denen zuerst die vordere Reihe usw. beschickt wird.

In die Muffelmündung legt man eine flache, ausgeglühte Holzkohle oder ein Stück Retortengraphit, schließt die Muffel und läßt das Blei einschmelzen, wobei es sich zunächst mit einer dunklen Krätzhaut überzieht.

Wenn diese verschwunden, das mit konvexer Oberfläche eingeschmolzene Blei stark raucht (Antreiben des Bleies), wird die Muffel ganz oder teilweise geöffnet, und es beginnt das eigentliche Abtreiben.

Die Oxydation geht jetzt schnell vor sich. Allmählich bilden sich auf der Bleioberfläche Pünktchen flüssiger Glätte (Glättaugen, -perlen oder -tränen), die sich hin und her bewegen und von der porösen Kapelle aufgesogen werden. Bei nicht zu hoher Temperatur wirbelt der Bleirauch, und es bildet sich nach und nach am inneren Rande der Kapellen etwas krystallinische, dunkelrot erscheinende Federglätte (kalt citronengelb). Gleichzeitig vereinigen sich die von der konvexen Bleioberfläche heruntersinkenden Glättaugen zu einem, das Blei ringförmig umgebenden Glätterande von mäßiger Breite.

Gewöhnlich ist die Temperatur in der Muffel von vorne herein zu hoch, was man an dem geraden Aufsteigen des Bleirauches und dem Ausbleiben des Glätterandes erkennt. In diesem Falle kühlt man die Proben durch schnelles Einsetzen einer größeren Zahl von Probiergefäßen (Röstscherben, Bleischerben) hinter die Kapellen ab, oder man führt das Kühleisen (Fig. 34) dicht über den Kapellen langsam hin und her. Man hört mit Kühlen auf, wenn sich der Glätterand bzw. Federglätte bildet. Letztere tritt gewöhnlich nur beim Abtreiben reiner, namentlich kupferfreier Werkbleie auf.



Fig. 33.
Kluft.



Fig. 34.
Kühleisen.

Ist die Temperatur zu niedrig, schleicht der Bleirauch über den ziemlich dunkel aussehenden Kapellen durch die Muffel, so muß flott geschürt werden, weil sonst leicht ein „Einfrieren“, Erstarren der Proben, eintreten kann. Derartige mißglückte Proben werden verworfen.

Im Verlaufe des Abtreibens werden die Glättaugen allmählich größer und die immer silberreicher werdende Bleilegierung strengflüssiger. Durch die ununterbrochen in die Muffel eindringende kalte Luft wird aber die Temperatur erniedrigt, weshalb man schürt, die Kapellen weiter nach hinten in den heißeren Teil der Muffel schiebt und die Muffelöffnung teilweise schließt. Zuletzt verschwinden die Glättaugen auf dem immer kleiner gewordenen Metallkönige, schleierähnliche und in Regenbogenfarben spielende Oxydhäutchen (nur auf größeren Körnern erkennbar) zeigen sich kurze Zeit, und dann plötzlich wird das Korn vollkommen blank, es „blickt“ und leuchtet vor dem Erstarren noch einmal auf.

Kapellen mit winzigen Silberkörnern (im Gewichte von einigen Milligrammen) können sofort aus dem Ofen genommen werden; solche mit größeren Silberkörnern zieht man allmählich nach vorn, damit das Silber langsam erstarrt. Durch Bedecken der betreffenden Kapellen mit umgekehrt aufgesetzten Kapellen erreicht man langsame Abkühlung, auch wenn man sie sofort aus dem Ofen nimmt. Andernfalls tritt leicht das gewöhnlich mit Silberverlust verbundene „Spratzen“ des Kornes ein, wobei der von dem flüssigen Silber absorbierte Sauerstoff die schon erstarrte Oberfläche des Kornes durchbricht und plötzlich entweicht.

Solche „gespratzte“ Körner sind deshalb meist leichter als die übrigen und werden bei der Berechnung des Gehaltes nicht berücksichtigt.

Die kugelförmigen kleineren und die halbkugelförmigen größeren Körner werden mit der federnden Kornzange herausgestochen, seitlich gedrückt, zur Entfernung der anhaftenden Kapellenmasse, mit der harten Kornbürste auf der Unterseite gut abgebürstet und auf ein Bleiblech (Bleiplatte von der Größe einer Spielkarte mit vielen kleinen Vertiefungen) gelegt.

Körnchen von regelrecht verlaufenen Proben sind oben glänzend weiß, unten matt silberweiß. Hatte das Blicken bei zu niedriger Temperatur (in Glätte) stattgefunden, so erscheinen die betreffenden Körner oberflächlich matt und gelblich durch ein Glättehäutchen und besitzen dann häufig einen Bleisack, d. h. die unterste Partie des Kornes ist stark bleihaltig und sieht bläulich-weiß aus. Solche (zu schwere) Körner werden ebenfalls verworfen.

Die Körner bestehen niemals aus vollkommen reinem Silber; sie enthalten 0,2—0,3% Blei, auch Spuren von Kupfer und Wismut. Durch diesen Rückhalt wird der unvermeidliche Silberverlust bei der Probe zum Teil ausgeglichen.

In dem Probematerial enthaltenes Gold (auch Platin) hat sich in dem Silberkorn quantitativ angesammelt und wird daraus bestimmt (siehe Gold S. 281).

Das Auswägen der Körner geschieht auf der empfindlichen Kornwage (S. 245) oder auf einer chemischen Wage auf 0,1, besser 0,05 mg

genau. Hatte man mit Probiergewichten (Zentner) eingewogen, dann wägt man auch nach Pfunden, Pfundteilen bzw. Bruchteilen von letzteren aus.

Körner aus silberhaltigen Bleierzen pflegen sehr gut im Gewicht übereinzustimmen, solche aus eigentlichen Silbererzen (besonders denen mit gediegenem Silber, Silberglanz oder Hornsilber) zeigen wegen der ungleichmäßigen Verteilung des Silbers in dem Probematerial oft erhebliche Abweichungen. In diesem Falle hat man vielfach eingewogen und nimmt das arithmetische Mittel. Silberverluste ¹⁾ entstehen in geringem Maße beim Ansieden und bei der Tiegelschmelzung durch Verschlacken von Silber; weit erheblicher sind die Verluste beim Abtreiben. Hierbei wird Silberoxyd mit der Glätte in die Kapellenmasse geführt (Kapellenzug oder Kapellenraub, besonders hoch bei sehr porösen Kapellen), außerdem verdampft etwas Silber zusammen mit Blei.

Abgeblickte Proben werden bald nach dem Blicken aus dem Ofen genommen, weil sonst Silberverflüchtigung stattfindet.

In Gasmuffelöfen, deren Muffeln keine seitlichen Durchbrechungen besitzen (im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg ausschließlich in Anwendung), erleiden die Proben die geringsten Verluste, hauptsächlich wegen der bei solchen Öfen genau regulierbaren Temperaturen.

Wird bei reichen Erzen usw. große Genauigkeit der Probe gefordert, so verschmilzt man die zerkleinerten Kapellen reduzierend auf Werkblei (siehe Goldproben S. 281), treibt ab und erhält dann den größten Teil des in die Kapelle gegangenen Edelmetalls in Form eines wägbaren Körnchens.

In unreinen Silberniederschlägen (unreines AgCl, AgJ oder Ag₂S), wie man sie aus den, bei der Extraktion von armen Erzen, Kiesabbränden usw. gewonnenen Laugen erhält, bestimmt man das Silber am besten durch Ansieden mit wenig Blei und Abtreiben des Werkbleies (siehe kombinierte nasse und trockene Proben für Erze usw.).

Man wickelt in das scharf getrocknete Filter einige Gramm Probierblei und taucht das kleine Paket in, schon auf dem Ansiedescherben eingeschmolzenem Blei unter (amerikanisches Verfahren von C. Whitehead u. Titus Ulke).

1. Kombinierte Blei- und Silberprobe.

In Glätte, Abstrich, Herd und anderen oxydischen Produkten bestimmt man den Silbergehalt durch reduzierendes Schmelzen auf Blei (siehe Bleiprobe S. 381 ff.) und Abtreiben des Bleikönigs. Ebenso verfährt man mit Bleikönigen, welche aus Bleiglanz durch die Pottaschenprobe (Bleiprobe S. 383) erschmolzen wurden.

¹⁾ Rößler, Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei Silberproben. Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 20; 1888. Ch. H. Fulton, Manual of Fire Assaying, New York 1907, teilt auf S. 77 die Ergebnisse der Versuche von F. K. Rose, betreffend den Einfluß von Verunreinigungen auf die Silberverluste bei der Kupellation mit, die am höchsten in Gegenwart von Selen, Tellur und Thallium im Werkblei ausfielen und überwiegend auf Kapellenzug zurückzuführen waren.

Die quantitative Lötrohrprobe nach Plattner¹⁾ ist für Erzsucher (Prospektoren) von besonderer Wichtigkeit; sie gibt bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (0,1 g) entsprechend genaue Resultate, große Übung vorausgesetzt.

2. Kombinierte nasse und trockene Silberprobe für Erze

(auch goldhaltige, möglichst bleifreie Erze).

Sehr edelmetallarme Pyrite, Blenden, Arsenkiese usw. werden in Mengen bis zu 500 g in der Muffel auf Röstscherben oder Schamottēröstkästen als feines Pulver in dünner Schicht ausgebreitet geröstet; auch aus Schwarzblech hergestellte, mit Rötel ausgestrichene Kästen sind hierzu brauchbar. Dem erkalteten Röstgute mischt man $\frac{1}{3}$ seines Volumens Holzkohlenpulver ein, wiederholt die Röstung und dieselbe nochmals, um Schwefel und Arsen auch aus den bei der Röstung entstandenen Sulfaten und Arsenaten möglichst vollständig auszutreiben. Das darauf sehr fein zerriebene Material wird in einer starken 2-l-Flasche (mit Glasstopfen) mit $1\frac{1}{2}$ l einer, mit Chlor gesättigten konzentrierten Kochsalzlösung übergossen, 10 ccm Brom zugegeben und die Flasche während einiger Tage häufig geschüttelt. Riecht der Inhalt nach 24 Stunden nicht mehr stark, so macht man einen neuen Bromzusatz und schüttelt wiederholt. Schließlich hebert man die Lauge ab, dekantiert mehrfach mit heißer, konzentrierter Salmiaklösung, kocht aus den vereinigten Laugen das freie Chlor und Brom in einer Schale fort, setzt 100 ccm Salzsäure und 100 ccm gesättigte wässrige schweflige Säure zu, kocht letztere fort, trägt allmählich 25 ccm kaltgesättigte Schwefelnatriumlösung (Na_2S) ein, kocht nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde und filtriert. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, das Filter im Porzellantiegel verascht, Substanz und Asche im Ansiedescherven mit 20—50 g Probierblei gemischt und damit verschlackt, das Werkblei abgetrieben. Die Scheidung von Gold und Silber in dem erhaltenen Korn erfolgt nach S. 282, Goldproben.

Kiesabbrände von Pyriten und Arsenkiesen werden zweimal mit eingemischter Kohle geröstet und wie oben behandelt.

Nach Ch. H. Fulton (A Manual of Fire Assaying, 2. Aufl., 1911, New-York) ist die Röstmethode für sehr unreine Erze, welche viel Schwefel, Arsenik usw. enthalten, nur zur Bestimmung des Goldes einwandfrei anzuwenden, für Silber nur dann, wenn es sich nicht um einen hohen Grad von Genauigkeit handelt; denn der Silbergehalt kommt meistens niedriger aus, als es der Wirklichkeit entspricht, besonders, wenn beim Rösten eine gewisse Temperatur überschritten wird. — Bei Erzen mit niedrigem Edelmetallgehalt hat die Röstmethode den Vorteil, daß viel Substanz verarbeitet werden kann, was bei anderen Methoden nicht der Fall ist. Immerhin muß der Röstprozeß mit Sorgfalt ausgeführt werden. Als Normalmethode für die Silberbestimmung in stark kupferhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten kann die

¹⁾ Plattners Probierkunst mit dem Lötrohre, 6. Aufl. Bearbeitet von Prof. Dr. Friedr. Kolbeck. Leipzig 1897, J. A. Barth.

in Ch. H. Fulton angeführte van Liew's Methode für Schwarzkupfer empfohlen worden. Dieselbe wird wie folgt ausgeführt: 30 g Substanz werden mit 350 ccm kaltem Wasser und 100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,42 in der Kälte 20 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur, um jede Auflösung von Gold zu vermeiden, behandelt, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Nötigenfalls werden noch 5 bis 30 ccm Salpetersäure zugesetzt, wenn die Lösung nicht vollständig sein sollte. Nach 26–28 Stunden pflegt der Lösungsprozeß zu Ende zu sein. Dann werden die Stickoxyde durch 20–30 Minuten langes Durchleiten von Luft ausgetrieben. Hierauf wird ein Überschuß von der üblichen Kochsalzlösung (1 ccm = 0,00542 g NaCl) zugesetzt, um das Silber als Chlorsilber niederzuschlagen. Dann gibt man 10 ccm einer gesättigten Bleiacetatlösung und nachher 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu; das sich bildende Bleisulfat reißt das Silberchlorid zu Boden. Nach 12stündigem Absitzen filtriert man und wäscht den Niederschlag möglichst gut in die Filterspitze. — Man trocknet das Ganze im Luftbad, gibt auf den Niederschlag 8 g Probierblei und bringt Filter samt Inhalt auf einen mit 2 g Probierblei beschickten Ansiedescherben. Dann erhitzt man in der Muffel, aber nicht länger, als bis das Filter verkohlt (nicht verascht) ist, dann gibt man 3–4 g Glätte zu, ebensoviel Borax, erhitzt bis alles geschmolzen und gießt aus. Der 5–8 g betragende Bleikönig wird dann wie üblich kupelliert.

Die Schwefelsäuremethode für Edelmetallbestimmung in Schwarzkupfer.

80 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden, nachdem man sie mit 25 ccm Kupfersulfatlösung (160 g im Liter) versetzt hat, in einem geeigneten Becherglas so weit erhitzt, daß nach Zusatz einiger Bohrspäne die Reaktion alsbald einsetzt. Im ganzen verwendet man 30 g Bohrspäne. Man erwärmt 1–1½ Stunden bis die Reaktion aufgehört hat, kühlt ab, setzt 400 ccm Wasser zu und rührt, um das Absetzen von Krystallen zu vermeiden.

Dann erhitzt man zum Kochen, gibt Kochsalz und Bleiacetatlösung (s. o.) hinzu, filtriert, wäscht das Becherglas gut aus, und bringt Filter samt Inhalt in einen Ansiedescherben (Durchmesser 2½ Zoll), trocknet und verbrennt das Filter. Hierauf gibt man 35 g Kornblei und 1 g Sand zu, verschlackt, gießt aus und kupelliert.

Kupferstein wird nach Ch. H. Fulton wie folgt behandelt:

Da derselbe in der Kälte kaum zersetzbar ist, kann die oben beschriebene van Liew's-Methode hier nicht angewendet werden. — Man übergießt 30 g Substanz mit 100 ccm Wasser, gibt 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 hinzu, wartet bis die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hat und wiederholt den Zusatz von 50 ccm der konzentrierten Salpetersäure. Man erwärmt bis alles Lösliche gelöst ist und verdampft durch Kochen den größten Teil der Säure, verdünnt mit 500 ccm Wasser und setzt, wie oben, Bleiacetat und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure, sowie einen Überschuß von Natriumchlorid zu, um alles Silber zu fällen. — Man überläßt das Ganze bis zum nächsten Tage der

Ruhe, filtriert durch dickes Filtrierpapier, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, wickelt Filter samt Inhalt in etwa 8 g Bleifolie ein und verschlackt unter Zusatz von 40 g Kornblei und 1 g Borax, gießt aus und kupelliert wie üblich. — Die Schlacke wird aufs neue mit Kornblei angesotten, und der Bleiregulus auf etwa noch vorhandene Edelmetalle geprüft.

Was die Resultate betrifft, die die kombinierte Methode im Vergleich zur Normalansiedemethode gibt, so sagt Ch. H. Fulton, daß letztere oft höhere Resultate zu geben scheint, als erstere. Aber meist ist das darauf zurückzuführen, daß das Silber aus der Ansiedeprobe 2,5–4% Kupfer enthält. Dagegen gibt die kombinierte Methode (mit Ausnahme vielleicht des van Liewschen Verfahrens) um etwa 4% niedrigere Goldgehalte, was man auf die lösende Wirkung von Salpeter- und salpetriger Säure zurückzuführen geneigt ist, obwohl eine Autorität, wie W. F. Hillebrand dies bestreitet. Vielleicht ist die lösende Wirkung auf die sich bildende Schwefelsäure und deren Mischung mit Salpetersäure, oder auf jene der sich bildenden Salzsäure oder endlich auf die Anwesenheit von Eisen- und Kupfernitrat zurückzuführen. Wie dem auch sei, es kann als festgestellt gelten, daß die kombinierte Methode weniger ergibt, als dem wahren Goldgehalt entspricht.

Die oben gemachten Vorschriften müssen zur Erzielung guter Resultate genau befolgt werden, sowohl was die Menge und Stärke der Säuren, als auch das Verkohlen des Filters und die Menge und Stärke der Chlornatriumlösung betrifft. Ein großer Überschuß der letzteren muß wegen seiner lösenden Wirkung auf Silberchlorid vermieden werden und manche Autoren empfehlen, Natrium- oder Kaliumbromid anzuwenden.

Metallisches Zink oder hochhaltige zinkische Hüttenprodukte werden oft nach der kombinierten Methode auf ihren Edelmetallgehalt untersucht. Dies geschieht am besten dadurch, daß man 50 oder 100 g der Substanz so lange mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, dann Kochsalzlösung und Bleiacetat (s. o.) zusetzt, und nach 12-tündigem Absitzen filtriert. Der einigemal ausgewaschene Rückstand wird mit 20–30 g Glätte bestreut und dann noch feucht samt Filter in einem Eisentiegel, auf dessen Boden sich etwas Fluß befindet, unter einer Decke von Flußmittel eingeschmolzen. — Der Bleikönig wird abgetrieben.

3. Ballings maßanalytische Silberprobe für reine Bleiglanze.

Diese Probe läßt sich ohne Muffelofen ausführen, eignet sich aber nur für reinere und eisenarme Bleiglanze.

2–3 g des feingeriebenen Erzes werden in einem Porzellantiegel mit dem vierfachen Gewichte eines Flusses aus gleichen Teilen Soda und Salpeter (beide chlorfrei!) gemischt, der Tiegel bedeckt und bis zum vollständigen Schmelzen des Inhalts über einem Bunsenbrenner allmählich erhitzt; schließlich rührt man die geschmolzene Masse mit einem angewärmten Glasstabe gut um. Die erkaltete Schmelze im Tiegel wird in einer halbkugelförmigen Porzellanschale mit kochendem destillierten Wasser übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf

dem Wasserbade wird das Ungelöste (hauptsächlich Bleioxyd) auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Darauf spritzt man den Filterinhalt in die schon benutzte Porzellanschale, wäscht das Filter mit kochender, stark verdünnter Salpetersäure aus, filtriert in die Schale, gibt 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzu, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure auf, filtriert, setzt (wenn nötig) etwas Ferrisulfatlösung zu dem erkalteten Filtrat und titriert mit einer Rhodanammoniumlösung, von der 1 ccm etwa 1 mg Silber entspricht (siehe Volhards Methode S. 269). Der beim Zusatz von Ferrisulfat- oder Eisenalaunlösung entstehende weiße Niederschlag von Bleisulfat stört das Erkennen der Endreaktion nicht. Erforderliche Zeit ca. 3 Stunden.

Vollständige Analysen von eigentlichen Silbererzen (Gültigerzen, Silberglanz, Antimonsilber, Stephanit, Polybasit, Fahlerzen usw.) werden nicht für technische Zwecke ausgeführt. Soll nur der Silbergehalt analytisch ermittelt werden, dann löst man das Erzpulver (1 g) in Salpetersäure und Weinsäure (10 ccm HNO_3 + 2 g Weinsäure) und fällt das Silber durch Salzsäure oder, wenn das Erz in der Salpetersäure-Weinsäuremischung nicht löslich, erhitzt man es (ca. 1 g) im Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase im Chlorstrom (R. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 614 und 626; Bd. II, S. 493), reduziert die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle durch Erhitzen der Kugel im Wasserstoffstrom, löst die Metalle in schwacher Salpetersäure und fällt das Silber aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung mit Salzsäure. Man wäscht dann mit schwach salpetersaurem Wasser bis zum Verschwinden der HCl-Reaktion aus und trocknet im Luftbade.

Größere Mengen von Chlorsilber wägt man als solches. Man verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, behandelt die Asche mit einigen Tropfen HNO_3 , später mit einigen Tropfen HCl auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, bringt das auf Glanzpapier aufbewahrte Chlorsilber in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen des Chlorsilbers (dunkle Rotglut). Wenige Milligramm oder Zentigramm Chlorsilber bringt man nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Roschen Tiegel, verkohlt das Papier, legt den Deckel auf und reduziert das Chlorsilber durch 10 Minuten langes Glühen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom. Nach dem Veraschen der Filterkohle wird das Silber als solches gewogen. (Porzellantiegel und Platintiegel läßt man 20—30 Minuten im Exsiccator stehen, ehe man sie auf die Wage bringt. Sie werden nie im sehr heißen Zustande in den Exsiccator gestellt.)

Elektrolytische Methoden zur Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Erzen werden nicht angewendet.

II. Proben für Legierungen.

Von den Silberlegierungen werden die ärmeren durchweg auf trockenem Wege probiert; in den reicheren Legierungen bestimmt man sehr häufig den annähernden Gehalt durch eine trockene Probe, die man

als „Vorprobe“ für die darauf auf nassem Wege auszuführende genaue Bestimmung benutzt. Die Methoden zur Entnahme von Durchschnittsproben von Legierungen sind S. 239 u. f. besprochen.

a) Trockene Proben.

1. Werkblei. Bei der Verhüttung der Bleierze erhaltenes Werkblei wird, wenn wenig verunreinigt, in Mengen von 20—50 g direkt abgetrieben (siehe Kupellation S. 254). Stark verunreinigtes Werkblei wird vorher mit der gleichen bis doppelten Menge Probierblei verschlackt. Reichblei wird direkt abgetrieben. Entsilbertes Blei (Weichblei, Armblei) wird in Mengen von 100 g und darüber durch Verschlacken konzentriert, der ca. 20 g wiegende König abgetrieben.

2. Hartblei (Antimonblei) und das silberreiche, stark antimon- und arsenhaltige mexikanische Peñolesblei wird zunächst mit dem doppelten Gewichte Probierblei verschlackt, konzentriert usw.

3. Silberhaltiges Wismut wird direkt abgetrieben.

4. Silberhaltiges Schwarzkupfer und Garkupfer erfordert Ansieden mit dem 30fachen Gewichte Probierblei, Konzentrieren usw.

5. Silberamalgam. Nach Kerl (Metallurg. Probierkunst, II. Aufl., S. 301) destilliert man aus sehr quecksilberreichem Amalgam das meiste Quecksilber aus einer Glasretorte (Kaliglas) ab, verschlackt den Rückstand mit dem sechs- bis achtfachen Blei usw.

Festes Amalgam wird auf einer Kapelle, die mit einer umgekehrten bedeckt ist, ganz allmählich während $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Muffel bis zu heller Rotglut erhitzt und darauf mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht Probierblei abgetrieben.

6. Zinkschaum (Blei, Zink, Silber) von der Entsilberung des Werkbleies durch Zink muß mit dem 16fachen Gewicht Probierblei verschlackt werden. Nach Campredon (Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur, Paris, Baudry & Cie., 1898) behandelt man ihn zunächst auf nassem Wege, löst eine Durchschnittsprobe von 25 g in Salpetersäure und Weinsäure, fällt Silber (und viel Blei) durch Salzsäure, verschmilzt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Zusatz von 20 g Glätte und dem nötigen Fluß (siehe Tiegelprobe S. 250ff.) im Tiegel auf Werkblei und treibt dieses ab.

7. Blicksilber (mit 95—96% Ag), Brandsilber (mit 97—99,5% Ag) und Zementsilber werden nicht mehr auf trockenem, sondern nur noch auf nassem Wege probiert (siehe S. 272ff.).

8. Kupferhaltiges Silber und Münzlegierungen. Derartige Legierungen, auch die silberreichsten, wurden vor der Einführung der nassen Probe von Gay-Lussac ausschließlich auf trockenem Wege probiert, indem man eine genau abgewogene Menge davon ($2 \times 0,5$ g) mit einer hinreichenden Menge Probierblei auf der aus reiner Knochenasche gefertigten „Münzkapelle“ in der Muffel des Münzproben- oder Feinprobenofens legierte und abtrieb.

Der unvermeidliche Silberverlust durch Kapellenzug ist für alle Silbergehalte durch sehr sorgfältige Bestimmungen der renommiertesten Münzprobierer seinerzeit ermittelt worden (siehe Korrektions-tabelle in

Kerls Probierebuch, III. Aufl., S. 106) und wird dem Resultate der nach den Regeln der Kunst ausgeführten Probe hinzugerechnet, wodurch sich dann der wirkliche Feingehalt mit ziemlicher Genauigkeit ergibt.

Vorprobe. Da der Bleizusatz (die Bleischweren) von dem Gehalte der Legierung an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen abhängig ist, stellt man zunächst den annähernden Feingehalt der Legierung durch eine Strichprobe auf dem Probiestein oder durch Abreiben von 0.1—0,2 g mit dem 18fachen Gewicht Probiereblei fest.

Auf dem Probiesteine (schwarzer Kieselschiefer, Basalt) bringt man neben den durch Abreiben der Legierung gemachten Strichen solche mit Probiernadeln (Strichnadeln) von bekanntem Feingehalte (der nach „Lötigkeit“ oder nach Tausendteilen aufgestempelt ist) an und vergleicht die Färbungen, bis eine annähernde Übereinstimmung mit dem Striche einer der Nadeln gefunden ist. Früher gab man den Feingehalt in Silberlegierungen nach „Lötigkeit“ an. Vom Feinsilber enthält die „Mark“ (zu 16 Lot) gerade 16 Lot Silber, 16lötig heißt also ebensoviel wie Feinsilber.

Zwölfelötiges Silber, die gewöhnlich zu Löffeln, Uhrkapseln usw. verarbeitete Legierung, enthält demnach $\frac{12}{16}$ Silber = $\frac{3}{4}$ seines Gewichts, 75⁰/₁₀₀ oder, nach der jetzt üblichen und gesetzlich vorgeschriebenen Bezeichnung: 750 Tausendteile Silber.

Durch die Anwesenheit von Zink in der Silberkupferlegierung wird die Strichprobe stark beeinflusst, die Schätzung fällt zu hoch aus.

Den „Strich“ benutzt man auch nach Rößler, um festzustellen, ob eine zu untersuchende Legierung überhaupt Silber enthält. Man bringt auf das auf dem Probiesteine Abgeriebene einige Tropfen reine und starke Salpetersäure und, wenn der Strich ohne weißliche Trübung verschwunden, einen Tropfen Salzsäure, der käsiges Chlorsilber ausfällt, oder doch wenigstens eine Trübung (Opalisieren) hervorbringt. Blei kann auch eine Trübung verursachen, dieselbe verschwindet jedoch beim Zusatz von etwas Wasser. Siehe auch: Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legierungen S. 275. Silberarme Legierungen ($\frac{400}{1000}$ und darunter) werden mit dem 18—20fachen Gewichte Probiereblei, 18—20 Bleischweren (in den Münzlaboratorien in Stücken, Kugeln oder Halbkugeln vorrätig gehalten) abgetrieben, Legierungen von annähernd $\frac{500}{1000}$ Teilen mit 16, 700 mit 12, 800 mit 10, 900 mit 8 und 950 mit 4 Bleischweren.

Hauptprobe. In den Münzlaboratorien werden die Proben in Muffeln ohne seitliche Durchbrechungen ausgeführt, weil in diesen die Silberverflüchtigung geringer ist. Man benutzt (wegen der besseren Temperaturregulierung) mit Vorliebe Gasöfen, z. B. den „Genfer Gas-muffelofen“, Fig. 21, S. 248.

Zwei bis vier gut abgeätmete, kleine Münzkapellen werden nach vorn gezogen, die Bleischweren aufgesetzt, der Ofen geschlossen, und wenn das Blei angetrieben ist, die in wenig Briefpapier oder Probierebleifolie zu einem „Skarnitzel“ eingewickelte Legierung (gewöhnlich 0.5 g, bei Feingehalten über $\frac{800}{1000}$ auch wohl 1 g) mit der Kluft eingetragen, und die Muffel wieder geschlossen.

Nachdem in etwa 2 Minuten die Legierung von Blei mit Silberkupfer entstanden, und die Papierasche verschwunden ist, wird geöffnet und abgetrieben (siehe S. 254). Anfangs kühlt man mit dem Kühleisen (Fig. 34, S. 255) oder durch ein T-förmiges Stück Gußeisen, welches man in die Nähe der betreffenden Kapellen schiebt. Allmählich bildet sich ein Glättrand, seltener Federglätte. Schließlich erscheinen die Glättaugen ziemlich groß, dann treten die Regenbogenfarben auf, und das Korn blickt. Die abgeblickten Proben werden zur langsamen Abkühlung und Vermeidung des Spratzens allmählich nach vorn gezogen und bald nach dem Erstarren (Einsinken der Oberfläche) herausgenommen. Darauf erfolgt das Ausstechen der Körner mit der Kornzange, seitliches Drücken, Abbürsten der Unterseite mit der Kornbürste, Auflegen auf eine schwarze Holzplatte mit Vertiefungen und Auswägen auf der Kornwaage. Ober- und Unterprobe zeigen Gewichtsunterschiede bis zu 3 Tausendteilen bei Feingehalten zwischen 980 und 725 Tausendteilen, zwischen 400 und 200 Tausendteilen erheblich größere.

Ergab die mit $2 \times 0,5$ g Legierung ausgeführte Probe z. B. das Durchschnittsgewicht von 350 mg = 700 Tausendteile, so wäre nach der oben erwähnten Korrektortabelle der französischen Münz- und Medaillenkommission der zuzurechnende Verlust = 4,75 Tausendteile, der wirkliche Gehalt der Legierung daher 704,75 Tausendteile.

Diese Feinprobe wird jetzt allgemein nur noch als „Vorprobe“ für die viel genauere maßanalytische Bestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac (siehe dieses unten) ausgeführt. Für arme und stark verunreinigte Silberlegierungen des Handels dient sie auch jetzt noch vereinzelt als definitive Probe.

b) Nasse Proben für Silberlegierungen.

Von den nassen Proben sind die Chlornatriummethode von Gay-Lussac¹⁾ und die Rhodanammonmethode von Volhard²⁾ fast ausschließlich in Anwendung.

Die weniger schnell auszuführende gewichtsanalytische Abscheidung des Chlorsilbers findet in der Praxis, wenn es sich nur um die Feststellung des Silbergehaltes handelt, nur ganz vereinzelt statt, z. B. (nach Kerl) in ostindischen Münzen, wo man wegen der vorherrschenden hohen Temperatur und der dadurch verursachten Eindunstung der Normallösungen diese nicht auf konstantem Wirkungswerte erhalten kann.

Elektrolytische Abscheidungsmethoden haben sich bisher nicht eingeführt, weil sie keine besonderen Vorzüge besitzen.

¹⁾ Vollständiger Unterricht über das Verfahren Gay-Lussacs, Silber auf nassen Wege zu probieren, bearbeitet von J. Liebig. Braunschweig 1833.

Die Silberprobiermethode, chemisch untersucht von G. J. Mulder, aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Grimm. Leipzig 1859.

²⁾ Die Silbertitrierung mit Rhodanammonium usw. Leipzig 1878. Vorher in der Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, 83; 1876, 333 (Lindemann). Journ. f. prakt. Chem. (2) 15, 191; 1877.

(L. Campredon bezeichnet diese Methode in seinem „Guide Pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur“ als Methode Charpentier, der die „Grundzüge“ des Verfahrens schon 1871 in den Comptes rendues de l'Académie des Sciences publiziert habe.)

1. Gay-Lussacs Chlornatriummethode¹⁾.

Diese Methode ist in allen Laboratorien der Münzstätten in Anwendung. Nach ihr wird das Silber aus der salpetersauren Auflösung der Legierung, welche etwas über 1000 mg reines Silber enthalten soll, zunächst mit einer nicht ganz hinreichenden Menge starker, reiner Chlornatriumlösung (100 ccm „Normalkochsalzlösung“) in der Kälte als Chlorsilber gefällt, die Flüssigkeit durch Schütteln geklärt, und das nun noch in Lösung befindliche Silber durch aufeinanderfolgende Zusätze von je 1 ccm einer zehnfach schwächeren Kochsalzlösung („Zehntel-Normalkochsalzlösung“) und jedesmal wiederholtes Klarschütteln zur vollständigen Ausfällung gebracht.

Ausführung der Methode.

Die notwendigen Lösungen sind:

1. Normalkochsalzlösung. Sie wird hergestellt durch Auflösen von je 5,4190 g chemisch reinen Chlornatrium oder ganz farblos-durchsichtigem Krystallsteinsalz mit destilliertem Wasser von 15° C zu je 1 l und Zusatz von 1—2 ccm Wasser.

(Bei größerem Bedarf stellt man sich 50 l (1 Ballon) auf einmal her und geht dabei von einer reinen, kaltgesättigten Kochsalzlösung aus, von der 100 ccm zwischen 10 und 20° C 31,84 g NaCl enthalten. Man befreit eine Auflösung des gewöhnlichen Kochsalzes von Gips und Magnesiumchlorid durch Behandlung mit Bariumchlorid und kohlen-saurem Natron, filtriert, kocht ein und krystallisiert das erhaltene Salz nochmals um.)

100 ccm dieser Lösung sollen nicht ganz 1000 mg Silber ausfällen können, damit das Fertigtitrieren mit $n/_{10}$ -Kochsalzlösung vorgenommen werden kann.

Man bringt 5—10 l der so hergestellten Normallösung in eine unten seitlich tubulierte Flasche (nach Stas), die auf einem soliden Holzbocke steht und von der aus man die von Sire angegebene, genau 100 ccm fassende Pipette (Vereinfachung der Pipette von Gay-Lussac) mittels eines Gummischlauches füllt (Fig. 35).

2. Zehntelkochsalzlösung, durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu 1 l hergestellt.

3. Zehntelsilberlösung, erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in 6 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und Verdünnen zu 1 l.

Beide Zehntellösungen werden in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.¹⁾

Der Silbergehalt der zu untersuchenden Legierung muß annähernd bekannt, durch eine Vorprobe auf trockenem Wege (siehe Münzprobe S. 263) oder durch Titration nach der Volhardschen Methode (S. 269) vorher ermittelt worden sein.

¹⁾ Eine sehr ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich in Kerl, Metallurgische Probierkunst, 2. Aufl., S. 335 u. f.; auch in C. Schiffner, Einführung in die Probierkunde, Halle (Saale), Wilh. Knapp, 1912.

In den in den Münzen selbst hergestellten Legierungen (aus Silber von genau bestimmtem Feingehalte und reinem Kupfer) kennt man bereits den Feingehalt der Legierung und kontrolliert ihn nur durch die Chlornatriummethode.

Zuerst stellt man den Titer oder Wirkungswert der Normalkochsalzlösung, die möglichst genau 15°C besitzen soll, mittels einer salpetersauren Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber fest. Vollkommen reines Silber (Probesilber) kann man von der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.“ oder der „Norddeutschen

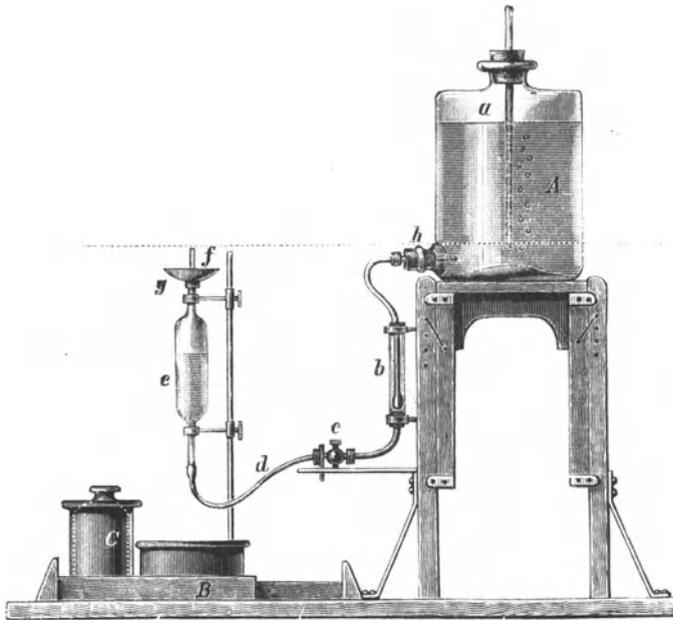


Fig. 35. Titriereinrichtung.

Affinerie, Hamburg“ beziehen, auch nach dem Verfahren von J. S. Stas (Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 1425; 1867) durch Reduktion des Metalls aus ammoniakalischer Lösung, durch schwefligsaures Ammon oder durch ammoniakalische Kupferoxydlösung usw. selbst herstellen.

Die Silberschnitzel werden in einer starkwandigen, numerierten „Schüttelflasche“ von 200 ccm Inhalt, deren Wölbung scharf im rechten Winkel abgesetzt ist, mit 6 ccm reiner HNO_3 von spez. Gew. 1,2 unter allmählichem Erhitzen im Wasserbade gelöst, zur Austreibung der salpetrigen Säure noch $\frac{1}{4}$ Stunde darin gelassen, dann herausgenommen. Nachdem man die Säuredämpfe mit einer gebogenen Glasröhre aus der erkalteten Flasche geblasen, stellt man diese in einer Blechhülse genau unter die mit Normalkochsalzlösung gefüllte und durch den oben aufgelegten Zeigefinger verschlossene Pipette (Pipette nach Sire, Fig. 35).

läßt deren Inhalt in die Flasche fließen, die man mit dem gleichfalls numerierten, gut eingeschliffenen Glasstopfen verschließt, und schüttelt jetzt die Flasche 5 Minuten lang derart, daß der Inhalt heftig gegen die Wölbung der Flasche geschleudert wird. Man umfaßt dabei die Blechhülse und drückt den Zeigefinger auf den Stopfen.

Das gut zusammengeballte Chlorsilber setzt sich schnell zu Boden; noch an der Wandung und am Stopfen Haftendes wird durch Neigen und Drehen der Flasche heruntergespült. In die vollkommen geklärte Flüssigkeit läßt man nach 1—2 Minuten 1 ccm $n/_{10}$ -Kochsalzlösung aus einer Pipette derart einfließen, daß die Pipettenspitze innen am Flaschenhalse anliegt, und spült mit einigen Tropfen Wasser nach. Wenn noch Silber in Lösung ist, sieht man in der gegen das Licht gehaltenen Flasche obenauf eine milchige Trübung, die sich beim gelinden Umschwenken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet.

Man markiert den verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$ -Kochsalzlösung durch einen Kreidestrich an der mit der Flasche gleichnumerierte Abteilung der kleinen Wandtafel, schüttelt klar, setzt wieder 1 ccm $n/_{10}$ -NaCl-Lösung zu usw., bis nach erneutem Zusatze keine Trübung mehr erfolgt. Der letzte, überschüssige Kubikzentimeter wird nicht markiert, der vorletzte nur halb gerechnet und der betreffende Strich durchkreuzt.

Gab z. B. der dritte Zusatz keine Trübung mehr, dann war der Verbrauch an Kochsalzlösung zur vollständigen Ausfällung von 1000 mg Silber = 100 ccm Normal-NaCl (= 1000 ccm $n/_{10}$ -NaCl) + 1,5 ccm $n/_{10}$ -NaCl, zusammen 1001,5 ccm $n/_{10}$ -NaCl-Lösung (Titer der Lösung).

Wenn eine Legierung nach der als Vorprobe ausgeführten trockenen Probe (Münzprobe) unter Hinzurechnung des Kapellenzuges einen Feingehalt von 734 Tausendteilen (millièmes) besitzt, so ergibt sich die Einwage für die nasse Probe aus folgender Proportion:

$$\begin{array}{r} 734 \text{ mg Ag sind in } 1000 \text{ mg der Legierung.} \\ 1000 \text{ „ „ „ „ x „ „ „ „} \\ x = \frac{1000 \times 1000}{734} = 1362 \text{ mg.} \end{array}$$

Man wägt 1363 mg ein, löst in 10—12 ccm chlorfreier Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und behandelt die Lösung genau, wie beschrieben.

Der vierte Kubikzentimeter gebe keine Trübung mehr, der Verbrauch ist also $1000 + 2,5 = 1002,5$ ccm $n/_{10}$ -NaCl. Da 1 g Silber 1001,5 ccm erfordert, enthält die Einwage (1363 mg) also 1001 mg Silber, entsprechend einem Feingehalte von 734 Tausendteilen.

Anmerkungen.

I. Apparat. Die sehr einfache und billige Pipette nach Sire ist ein vollkommener Ersatz für die Original-Gay-Lussac-Pipette mit Hähnen und Verschraubungen aus Feinsilber. Man schützt die Pipette gegen Staub und reinigt sie mit warmer Seifenlösung oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure (s. Bd. I, S. 71), wenn einzelne Tropfen

der Normallösung beim Ausfließen an der Wandung haften bleiben sollten ($\frac{1}{10}$ ccm der Normallösung = 1 mg Ag!). In den Münzlaboren benutzt man zum gleichzeitigen Einstellen mehrerer Flaschen in das kupferne Wasserbad einen besonderen Träger, zum gleichzeitigen Klarschütteln von 10—12 Proben einen mit zwei Handgriffen versehenen Schüttelapparat, der an einem federnden Wandarme angehängt und durch eine Spiralfeder am Boden befestigt ist (Fig. 36).

Hierbei müssen die einzelnen Flaschen durch Holzkeile in den betreffenden Fächern festgeklemmt und die Glasstöpsel fest eingedreht werden. Neuerdings werden (in der staatl. Münze zu Berlin) die in einem Kasten horizontal gelagerten Flaschen mit festgeklemmten Stopfen mittels eines Elektromotors durch einen Exzenter geschüttelt.

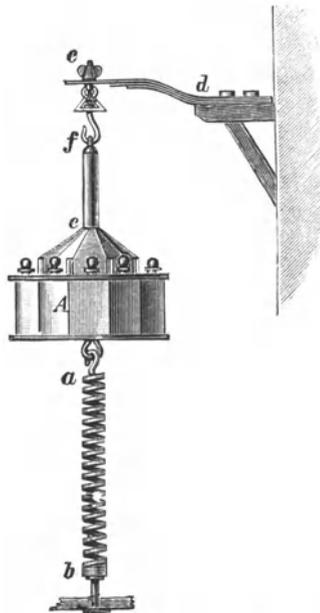


Fig. 36. Schüttelapparat.

2. Einfluß fremder Metalle usw.

Beim Auflösen der Legierung zurückbleibende schwarze Flocken können aus Gold, Platin, Kohlenstoff oder Schwefelsilber bestehen. Letzteres geht durch fortgesetztes Erwärmen und Zusatz von 1—2 ccm starker HNO_3 in Lösung. Eine Trübung durch Antimon wird durch Weinsäure beseitigt, die man auch bei Gegenwart von Wismut zusetzt. Quecksilberhaltige Legierungen werden nach De Bray in einem kleinen Graphittiegel in der Muffel allmählich bis zum Schmelzen erhitzt, der König in HNO_3 gelöst usw.

Blei und Zinn erfordern nach Kerl Auflösen des Probematerials in Schwefelsäure statt in Salpetersäure; Spuren von Blei stören in der salpetersauren Lösung nicht.

Ein Gehalt von 0,05% Zinn in der Legierung stört schon die Bestimmung, 0,5% Zinn machen sie undurchführbar. Nach L. E. Salas (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1912, 267; Chem. Ztg. Repert. 36, 364; 1912) läßt man 1 g der Probe mit 4 ccm einer 50%igen Weinsäurelösung und 10 ccm schwacher Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung in der Kälte stehen und titriert dann.

3. Verhalten des Chlorsilbers.

Aus bekanntem Grunde darf der Chlorsilberniederschlag nicht der längeren Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden.

Nach Mulders Untersuchungen ist Chlorsilber in der bei der Titration entstehenden Natriumnitratlösung etwas löslich, so daß bei der Ausfällung des Silbers mit der berechneten Menge Chlornatrium etwa 0,5 mg Silber als Chlorsilber in Lösung bleiben (Mulders neutraler Punkt), also 0,5 ccm n_{10} -NaCl-Lösung zuviel verbraucht werden, wenn davon bis zum

vollständigen Verschwinden der Trübung zugesetzt wird. Der hierin liegende Fehler ist jedoch ohne Einfluß auf das Proberesultat, weil er in gleichem Maße bei der Titerstellung mit reinem Silber und der Titration der Legierungslösung auftritt.

4. Genauigkeit der Probe.

Gewöhnlich wird der Feingehalt nur nach ganzen Tausendteilen angegeben; sehr geübte Probierer können indessen die zuletzt auftretende Trübung bis $\pm 0,1$ mg schätzen, arbeiten auch wohl mit kleineren Zusätzen als je 1 ccm n_{10} -NaCl-Lösung.

F. P. Dewey (Journ. Ind. and Eng. Chem. 5, 209; 1913; Chem. Ztg. Repert. 37, 364; 1913) beschreibt die in der Münze zu Washington übliche Art der Ausführung eingehendst und erweist den hohen Grad der Genauigkeit, der nach dem Gay-Lussac-Verfahren erreichbar ist, durch ein sehr reichhaltiges Zahlenmaterial.

2. Volhards Rhodanammonmethode (s. a. Bd. I, S. 169).

Dieses an Genauigkeit der Gay-Lussac-Methode fast ebenbürtige Verfahren beruht auf der Fällbarkeit des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine Lösung von Rhodanammon, $(\text{NH}_4)\text{CNS}$, bei Gegenwart von Ferrisulfat als Indicator für das Reaktionsende.

Das käsige, wenig lichtempfindliche Rhodansilber ist in verdünnter und kalter Salpetersäure unlöslich; der geringste Überschuß des Fällungsmittels (Rhodanammon) gibt sich durch bleibende Rotfärbung von Eisenrhodanid zu erkennen. In chemischen Laboratorien wird diese Methode mit Vorliebe ausgeführt, weil sie keinen besonderen Apparat verlangt.

Ausführung der Probe¹⁾. Notwendige Lösungen.

1. Rhodanammonlösung. Das Salz ist chemisch rein zu beziehen und geeigneter als Rhodankalium, welches häufig Chlorid enthält. 7,5—8 g werden zu 1 l gelöst. Man bestimmt den Titer der Lösung durch Titration von 50 ccm der Silberlösung (2), in einem Becherglase mit 100—200 ccm Wasser, verdünnt, nach Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung (chloridfrei!) bis zur bleibenden, schwach bräunlichroten Färbung und verdünnt dann so weit, daß 1 ccm genau 0,010 g Silber ausfällt, was durch einige Titrationskontrollen kontrolliert wird.

Durch Verdünnen von 100 ccm dieser Lösung zu 1 l stellt man sich die Zehntel-Rhodanammonlösung (1 ccm = 0,001 g Ag) her, welche zur Beendigung der Titrations benutzt wird. Der Titer dieser Lösungen ändert sich nicht.

2. Silberlösung. 10 g chemisch reines Silber (Probesilber, siehe S. 266 u. 274) werden unter Vermeidung von Verlust durch Verspritzen in einem langhalsigen Kolben in 160 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst, die salpetrige Säure vollkommen ausgetrieben, und die Lösung nach dem Erkalten zu 1 l verdünnt. 1 ccm enthält dann genau 0,010 g Silber.

3. Eine kaltgesättigte und chloridfreie Lösung von Eisenalaun von der 5 ccm bei allen Titrations zugesetzt werden.

¹⁾ R. Fresenius, Quant. chem. Analyse, 2. Aufl., Bd. II, S. 465 u. f.

Dadurch etwa entstehende Gelbfärbung der Lösung wird durch Zusatz von wenig farbloser HNO_3 beseitigt.

Von Legierungen löst man 0,5—1 g in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase mit 10—20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) durch Erwärmen auf dem Sandbade auf und wartet, bis die nitrosen Dämpfe verschwunden sind. Dann wird das Uhrglas und die Wandung des Glases mit destilliertem Wasser abgespült, 100—150 ccm Wasser und 5 ccm Eisenalaunlösung zugesetzt, ein Blatt weißes Papier untergelegt und wie bei der Titerstellung titriert.

Wenn gegen Ende der Titration die Eisenrhodanidfärbung beim flotten Umrühren nur langsam verschwindet, wird mit Zehntel-Rhodanlösung fertig titriert.

Die Volhardsche Methode gibt sehr gute Resultate. Bei ihrer Ausführung benutze man nur Meßkolben, Pipetten und Büretten, die auf ihre Richtigkeit besonders geprüft oder geeicht sind (siehe Bd. I, S. 52 u. f.).

Anmerkungen.

Die Lösungen werden kalt titriert; Salpetersäure stört nicht, wohl aber salpetrige Säure, die vorher fortgekocht wird.

Ein Goldgehalt der Probe (z. B. in Blicksilber, Brandsilber) gibt sich beim Auflösen in HNO_3 zu erkennen; das dunkelbraune oder schwarze Pulver wird durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, in einem Tiegelchen gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen (siehe Güldisch-Probe S. 296 f.).

Bei einem höheren Kupfergehalte der Legierung (über 70%) ist die Endreaktion schlecht zu erkennen. In diesem Falle setzt man zu der stark gefärbten Lösung eine genau abgemessene Quantität der Silberlösung (oben 2), oder man wägt eine entsprechende Menge Feinsilber hinzu, so daß dann das Verhältnis $\text{Cu} : \text{Ag} = 7 : 3$ nicht überschritten wird.

Quecksilber muß durch vorhergehendes Glühen aus der Legierung entfernt werden.

Palladium läßt den Silbergehalt zu hoch finden.

Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Cadmium, Blei und Wismut beeinträchtigen die Titration nicht; Kobalt und Nickel stören durch die Färbung ihrer salpetersauren Lösung in gleicher Weise wie ein hoher Kupfergehalt in der Legierung.

A. E. Knorr (Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 814; 1897) empfiehlt als Feinsilberprobe eine Kombination der Methoden von Gay-Lussac und Volhard, Fällung der Hauptmenge des Silbers durch Kochsalzlösung und Titration des Restes mit Rhodanammun.

In den Münz-Laboratorien hat man die Silber-Bestimmung nach Gay-Lussac beibehalten, weil auch bei künstlichem Lichte der Eintritt einer schwachen Trübung (von AgCl) in der vorher vollkommen klargestüttelten Flüssigkeit schärfer zu erkennen ist, als die beginnende Rotfärbung (von Eisenrhodanid) nach der vollendeten Ausfällung des Silbers.

Silberbestimmung in Barrensilber nach Volhards Methode (siehe auch S. 272).

E. A. Smith und G. Sims (Elektrotechn. Ind. 4, 94; 1907; Chem. Ztg. Repert. 31, 196; 1907) machen den Endpunkt der Titration dadurch schärfer erkennbar, daß sie auf eine bestimmte Farbenintensität einstellen. Sie benutzen eine „normale“ Rhodanammonlösung, von der 100 ccm (abzumessen mit der Sireschen Pipette; siehe Fig. 35, S. 266) 1,0003—1,0005 g Silber entsprechen, setzen dieses Quantum zur Lösung von genau 1 g chemisch reinem Silber in Gegenwart von Ferrisulfat, schütteln 2 Minuten und benutzen dann die Rotfärbung der geklärten Flüssigkeit beim Vergleiche als „Standard“. Die Färbung muß beim Zusatze von 0,5 ccm einer $n/_{10}$ -Silberlösung verschwinden.

Von Barrensilber bringt man eine wenig über 1 g Silber enthaltende Einwage mit 10 ccm Salpetersäure (D 1,2) in Lösung, treibt die salpetrige Säure vollkommen aus, setzt Ferrisulfat und 100 ccm der Normallösung zu und schüttelt 2 Minuten. Je nachdem nun ein Überschuß von Silber oder von Rhodanammon erkennbar, wird mit der entsprechenden $n/_{10}$ -Lösung bis zur Standard-Färbung titriert. Zweckmäßig sorgt man bei der Einwage für einen kleinen Silber-Überschuß und titriert mit $n/_{10}$ -Rhodanlösung fertig, wobei 1 Tropfen (0,05 mg Ag entsprechend) einen deutlichen Farbenunterschied ergibt. Beobachtet wird gegen eine weiße Fläche, ohne lange zu warten, weil die Färbung am Lichte eine allmähliche Veränderung erleidet.

3. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers.

Die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber ist schon S. 261 besprochen worden. Es sei hier ein gewichtsanalytisches Verfahren beschrieben, nach welchem das Silber (auch bei sehr geringen Gehalten) mit großer Schärfe als Jodsilber abgeschieden wird. Das von Benedikt und Gans (Chem. Ztg. 16, 4, 12; 1892) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Silbers in seinen Legierungen mit Blei wird von Hampe (Chem. Ztg. 18, 1899; 1894) nach sorgfältiger Prüfung angelegentlich empfohlen.

Das Verfahren ist folgendes: „Man löst eine dem Silbergehalte des Bleies angemessene Menge (10 g bis einige hundert Gramm) der Legierung in verdünnter chlorfreier Salpetersäure bzw. unter Zusatz von Weinsäure, wenn die Legierung Antimon enthält. Die Menge der Salpetersäure ist am besten so berechnet, daß ungefähr 10 ccm im Überschusse sind. Die stark (auf 300 ccm bis einige Liter) verdünnte, klare, eventuell filtrierte Lösung wird dann mit einer zur vollständigen Ausfällung des Silbers mehr als hinreichenden, aber nicht zu großen Menge Jodkaliumlösung versetzt und gut bedeckt erhitzt. Das Jodblei löst sich, zersetzt sich dann mit der Salpetersäure, und Jod beginnt zu entweichen. Man dampft so weit ein, bis letzteres völlig entfernt ist, und die Flüssigkeit farblos erscheint. Dann filtriert man das Jodsilber ab und wägt es aus. Dasselbe kann auch leicht in Chlorsilber übergeführt und als solches bestimmt werden.“

Benedikt untersuchte silberarme Bleie, deren Silbergehalte im Hampeschen Laboratorium (Clausthal) auf trockenem Wege mit möglicher Genauigkeit zu 0,003% und 0,0006% ermittelt waren. Er fand unter Anwendung von 147 g bzw. 239 g Substanz nach seiner Methode die Silbergehalte zu 0,0034% und 0,00054%.

Hampe kontrollierte das Verfahren noch besonders durch Ausfällung kleiner Mengen von Silber bei Gegenwart von sehr viel chemisch reinem Bleinitrat (320 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1 mg Ag als AgNO_3 , 2 l Wasser, 10 ccm HNO_3 , gefällt mit 0,5 g Jodkalium in wässriger Lösung. Resultat 0,98 mg statt 1,0 mg!).

Zur Prüfung von Probierblei, Glätte und Bleiweiß, die bei der Ausführung trockener Silberproben verwendet werden sollen, ist dies Verfahren besonders geeignet.

Untersuchung von Barrensilber¹⁾.

(Blicksilber, Brandsilber, Feinsilber, Zementsilber.)

Eine vollständige Analyse wird selten ausgeführt. Man bestimmt gewöhnlich das beim Auflösen einer größeren Quantität (10 g und darüber) in reiner Salpetersäure zurückbleibende Gold (siehe Gold S. 298), in einem Teile der Lösung das Silber (nach Gay-Lussac, Volhard oder durch Gewichtsanalyse) und prüft außerdem auf Verunreinigungen, namentlich auf Wismut, von dem schon ein sehr geringer Gehalt die mit dem betreffenden Silber hergestellten Legierungen (z. B. Münzlegierungen) außerordentlich spröde und brüchig macht.

Bei der qualitativen Prüfung durch Auflösen einiger Gramm in reiner Salpetersäure geben sich Antimon und Zinn durch eine weißliche Trübung zu erkennen, Kupfer gibt beim Übersättigen der geklärten Lösung mit Ammoniak Blaufärbung, Blei und Wismut fallen hierbei als Hydroxyde nieder.

Platin und Platinmetalle sind fast immer, meist nur in Spuren, vorhanden. Man scheidet sie durch längeres Schmelzen des durch Eindampfen der geklärten Lösung in einer Porzellanschale erhaltenen Silbernitrats ab. Palladium hat Rößler vielfach in Blicksilber angetroffen, bestimmbare Mengen färben die salpetersaure Lösung gelblich.

Schwefel bestimmt man durch Erhitzen einer größeren Einwage (Späne auf langem Porzellanschiffchen im Rohre aus Kaliglas) im Chlorstrome, Auffangen der verflüchtigten Chlorverbindung in einer Vorlage mit salzsaurem Wasser und Fällung des Schwefels als Bariumsulfat. Nach diesem Verfahren lassen sich auch Wismut, Zinn, Arsen und Antimon von Silber durch Verflüchtigung der Chloride trennen; Kupfer, Blei und Eisen bleiben zum Teil beim Chlorsilber, zum Teil im kälteren Teile des Glasrohres hinter dem Schiffchen zurück.

Selen ist von Rößler und Debray im Silber nachgewiesen worden. Zur quantitativen Bestimmung werden nach Debray ca. 100 g Silber in HNO_3 vom spez. Gew. 1,3 gelöst, von ausgeschiedenem Golde

¹⁾ Siehe auch S. 271.

dekantiert, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure gefällt, das Filtrat bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Überführung der Selensäure in selenige Säure $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch mit Salzsäure gekocht, durch Erwärmen mit wässriger schwefeliger Säure das Selen als rotes Pulver abgeschieden, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, das Filter 3—4 Stunden im Luftbade bei 100° getrocknet und zuletzt zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen.

Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten (Silberbädern).

Solche Bäder pflegen im Liter 4—20 g Silber (als Silberkaliumcyanid) und 10—50 g Cyankalium zu enthalten, außerdem cyansaures Kali, kohlen-saures Kali, Chlorkalium, wenig Kupfer, Zink und Nickel als Verunreinigungen. Cadmium wird ziemlich häufig (als Cadmiumkaliumcyanid) den Bädern zugesetzt, weil die damit hergestellte Versilberung weniger leicht anläuft als der reine Silberniederschlag.

10 ccm werden unter einem Abzuge in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm Salzsäure übergossen, die Schale $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, das Uhrglas abgenommen und abgespritzt, und der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Hierbei gibt sich ein geringer Kupfergehalt durch Braunfärbung der Salzmasse zu erkennen (wasserfreies Kupferchlorid). Man digeriert den Rückstand mit 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet das Filter im Luftbade, verkohlt es im Roseschen Tiegel, wobei schon viel Chlorsilber reduziert wird, glüht 5—10 Minuten stark im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom und verascht dann die Papierkohle.

Das im Filtrate vom Chlorsilber enthaltene Kupfer, gewöhnlich einige Milligramm, kann man durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag (CuS) auf einem kleinen Filter sammeln, mit Wasser auswaschen, dem 1 Tropfen H_2SO_4 und einige Kubikzentimeter H_2S -Wasser zugesetzt sind, trocknen und im Porzellantiegel durch Rösten (zuletzt über der großen Bunsenflamme) in Kupferoxyd überführen. $Cu \times 0,7989$ ($\log = 0,90250 - 1$) = Cu.

Bei Anwesenheit von Cadmium fallen beide Metalle als Sulfide nieder; man wäscht den Niederschlag aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale und kocht 5—10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 5 Wasser), wobei sich das Schwefelcadmium vollkommen löst (A. W. Hofmanns Methode). Das dann auf dem Filter bleibende Schwefelkupfer behandelt man wie oben; das Cadmium wird aus der stark verdünnten schwefelsauren Lösung als CdS gefällt und als $CdSO_4$ mit 53,92% ($\log = 1,73175$) Cd gewogen. (Siehe „Cadmium“.)

Den Cyankaliumgehalt der Bäder ermittelt man am schnellsten durch Titration nach Liebig mit Silberlösung.

Elektrolytische Silberbestimmungen („Elektroanalyse“ S. 48) bieten keine Vorteile, wenn sie die vorhergehende Trennung des Silbers von anderen Metallen bedingen.

Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodansilber (vgl. Bd. I, S. 170).

Chlorsilber wird mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, durch Dekantieren mit Flußwasser vollständig ausgewaschen, scharf getrocknet, mit der Hälfte seines Gewichtes calcinierter Soda und $\frac{1}{8}$ des Gewichtes Salpeter gemischt, die Mischung in mehreren Portionen in einen im Windofen stehenden, geräumigen und feuerfesten Tiegel eingetragen, bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, die Schlacke abgegossen und das Metall entweder in eine angewärmte eiserne Barrenform oder zur Gewinnung von Granalien im dünnen Strahl in bewegtes Wasser gegossen. Der Barren wird mit heißer, verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

In der Pariser Münze schmilzt man 100 Teile Chlorsilber mit 70 Teilen Kreide und 44 Teilen Holzkohlenpulver (Kerl, Metallurgische Probierkunst, 2. Aufl.). Vorhergehende Reduktion des Chlorsilbers durch Einlegen massiver Zinkstücke und Übergießen mit schwach schwefelsaurem Wasser, Auswaschen usw. ist weniger zu empfehlen, weil fast jedes Zink bleihaltig ist (Spuren bis 1,5% und darüber) und solches das schwammige Silber verunreinigt.

Nach John W. Pack (Assaying of Gold and Silver in U. S. Mint, in „Min. and Sci. Press.“, Nov. 14, 1903) stellt man sich in amerikanischen Münzlaboratorien „Prob Silber“ in folgender Weise her: Blech oder Granalien von hochhaltigem Silber werden in Salpetersäure gelöst und die filtrierte, verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt, das Chlorsilber sorgsam mit salzsaurem Wasser durch Dekantieren gewaschen und durch eingelegte Streifen von bestem Aluminium in Gegenwart von Salzsäure in Metall umgewandelt. Wenn alles Chlorsilber zerlegt, werden die Aluminium-Reste in Salzsäure gelöst, das schwammige Silber ausgewaschen, getrocknet, in einem neuen Tontiegel eingeschmolzen, kleine Barren gegossen und diese zu Streifen ausgewalzt.

Pfeiffer (Chem. Ztg. 22, 775; 1898) stellt reines Silber durch elektrolytische Zerlegung von Chlorsilber in der Tonzelle her: Ein Streifen Platinblech ist in einer Tonzelle von gut ausgewaschenem Chlorsilber umgeben, das mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet ist. Die Tonzelle und der dieselbe umgebende massive und amalgamierte Zinkzylinder stehen in einem Batterieglase in verdünnter Schwefelsäure, Zink und Platin sind leitend verbunden. Nach der Reduktion wird das schwammige Silber anhaltend ausgewaschen und kann dann eingeschmolzen oder auch sofort auf Höllenstein verarbeitet werden.

Fast genau dasselbe Verfahren hat Priwoznik schon 1879 (Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1879, 418; Balling, Fortschritte im Probierwesen 1887, 18 und 19) beschrieben. Er wendet statt des Platinblechs (Pfeiffer) 2 Silberblechstreifen an. Nach ihm bringt man in die 24 cm hohe und 8,5 cm weite Tonzelle *c* schwach schwefelsaures Wasser und stellt zwei massive Zinkstäbe (oder eine starke Zinkplatte) hinein, die durch Kupferdrähte mit zwei 12 cm breiten Silberblechstreifen verbunden sind. Letztere tauchen in das die Tonzelle in dem Batterieglase (32 cm hoch, 22 cm weit) umgebende, mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:10) übergossene Chlorsilber, welches

ca. 1 kg Silber enthält. Die Zinkstücke werden öfter gereinigt. Fig. 37 zeigt den Apparat von Priwoznik.

Nach diesem galvanischen Verfahren stellt man sich in den Münzen zu Wien, Sidney, Melbourne u. a. aus den bei der Goldscheidung durch Quartation (siehe diese S. 289) in großen Quantitäten sich ansammelnden Silbernitratlösungen wieder reines Silber, Probesilber, her.

Rhodansilber wird nach v. Jüptner durch Kochen mit dem 3—5-fachen Volumen Salzsäure und tropfenweise zugesetzter Salpetersäure (bis die anfangs auftretende rote Färbung verschwunden ist) in Chlorsilber übergeführt, dieses ausgewaschen, getrocknet und wie oben behandelt. Pufahl mischt das scharf getrocknete Rhodansilber mit seinem gleichen Gewichte einer Mischung gleicher Teile von Soda und Salpeter, glüht das Gemisch 10 Minuten mäßig im Tiegel und befreit das poröse Silber von dem Salzgemisch durch Auslaugen mit heißem Wasser.

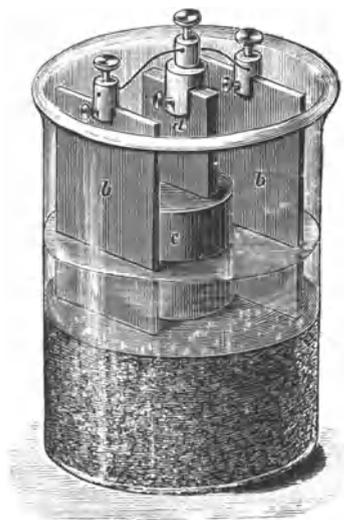


Fig. 37. Silberwiedergewinnungsapparat.

Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legierungen.

Nach Röblier prüft man den Strich, das auf dem Probersteine Abgeriebene, durch Behandlung mit 1 Tropfen Salpetersäure und Zusatz einer minimalen Menge Salzsäure zur entstandenen Lösung (S. 263).

Silberähnliche Legierungen, verdächtige Münzen usw. werden durch Abseifen gereinigt und auf einer angefeuchteten Stelle mit einem Höllensteinstifte (in Hartgummifassung im Handel vorkommend) gerieben, wobei auf Legierungen unedler Metalle sofort ein tiefschwarzer Fleck entsteht. Dieses Verfahren wird von Kassenbeamten vielfach angewendet.

Silberne und versilberte Gegenstände überziehen sich nach dem Betupfen mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) sofort mit einem kirschroten Fleck von Silberchromat, der sich nicht abspülen läßt. Hält man den Gegenstand für versilbert, so schabt man an irgend einer Stelle die oberste Schicht ab und prüft das bloßgelegte Metall, welches gewöhnlich eine sehr abweichende Farbe besitzt, ebenfalls mit der Chromsäurelösung. Auf Neusilber, Messing, Tombak usw. entsteht der rote Fleck nicht.

Selbst sehr schwache Versilberung erkennt man nach Finkener durch Betupfen einer mit Alkohol und Äther gereinigten (bzw. von einem Lacküberzuge befreiten) Stelle des Gegenstandes mit einer etwa $1\frac{1}{2}\%$ igen Lösung von gelbem Schwefelnatrium, die man durch 10 Mi-

nuten langes Kochen einer Auflösung von 30 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 10 cem Wasser mit Zusatz von 4,2 g Schwefelblumen und Verdünnen zu einem Liter hergestellt hat. Nach 10 Minuten spült man die betupfte Stelle mit Wasser ab.

Silber gibt sich hierbei durch einen ganz gleichmäßigen und stahlgrauen Fleck zu erkennen, silberähnliche Legierungen zeigen höchstens am Rande des Tropfens einen dunkelgefärbten Ring.

Da verquicktes Kupfer (selten vorkommend) sich bei dieser Prüfung nahezu wie Silber verhält, tut man gut, den betreffenden Gegenstand vorher mäßig zu erhitzen und dadurch etwa vorhandenes Quecksilber zu verflüchtigen.

Gold.

Gediegenes Gold, alle goldhaltigen Erze und Hüttenprodukte, die meisten Goldlegierungen und die Abfälle von der Verarbeitung derselben pflegen auch Silber in sehr schwankenden Verhältnissen zu enthalten. Gewöhnlich erhält man daher bei der Untersuchung dieser Substanzen beide Edelmetalle in einer Legierung vereinigt, welche der Scheidung zu unterwerfen ist.

Das Probieren der Erze usw. auf trockenem Wege ist mit wenigen Ausnahmen identisch mit dem Verfahren der trockenen Silberprobe: Ansieden oder Tiegelschmelzung und Kupellation des erhaltenen Werkbleikönigs (siehe Silberproben für Erze S. 246 u. f.). In manchen Fällen wird der nasse Weg mit dem trockenen kombiniert.

Legierungen werden nie auf trockenem Wege allein untersucht. Wegen des hohen Wertes des Goldes und des entsprechenden Einflusses der Probedifferenzen ist besondere Sorgfalt auf die Entnahme richtiger Durchschnittsproben zu verwenden. Dies wird vielfach dadurch erschwert, daß das Gold in den Erzen am häufigsten als gediegenes Metall und sehr ungleichmäßig verteilt vorkommt. Dasselbe trifft für die Abfälle von der Verarbeitung der Goldlegierungen (Krätzen) zu, welche häufig Gegenstand der Untersuchung sind. Auch Barren von Goldlegierungen sind nicht von besonders gleichmäßiger Beschaffenheit.

Die wichtigsten **Golderze** sind:

Gediegen Gold, mit 0,16—38% Silber (Elektrum), gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen enthaltend.

Goldamalgam und Goldsilberamalgam, bis 39,5% Gold bzw. 36,6% Gold und 5,0% Silber enthaltend.

Palladiumgold, mit 86% Gold, 4,1% Silber und 9,8% Palladium.

Rhodiumgold, mit 57—66% Gold und 34—43% Rhodium.

Wismutgold, mit 64,5% Goldgehalt.

Am häufigsten ist das Gold durch Tellur vererzt; solche Erze finden sich namentlich in Siebenbürgen, Colorado und Westaustralien.

Hierher gehören:

Petzit ($x\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}_2\text{Te}$) mit 18—25,6% Gold und 40,8—46,8% Silber.

Schrifterz (Sylvanit), Krennerit, Calavarit ($x\text{AuTe}_2 + \text{AgTe}_2$) mit 26,5—40,6% Gold und 2,24—11,3% Silber.

Weißtellur mit 24,9—29,6% Gold, 2,7—14,6% Silber und 2,5 bis 19,5% Blei.

Blättererz (Nagyagit) mit 5,9—7,6% Gold und 57,2—60,5% Blei.
Tellursilber (Hessit) Ag_2Te zeigt häufig einen Goldgehalt.

Ein geringer Goldgehalt findet sich in vielen Schwefelkiesen, Kupfererzen, Arsenkiesen und Arsenikalkiesen usw. So enthalten z. B. Kupferkiese vom Rammelsberg 1 Zweimillionstel, Fahluner Kupferkies 1 Millionstel Gold.

I. Proben für Erze.

a) Trockene Proben.

Da der einzuschlagende Weg sehr abhängig von der Erzbeschaffenheit ist, empfiehlt es sich, diese zunächst durch Vorproben auf mechanischem und chemischem Wege zu ermitteln.

Besonders bewährt haben sich einfache Schlämmvorrichtungen: der hölzerne Sichertrog (Fig. 38 und 39), die Batea (eiserne oder hölzerne Schüssel, Fig. 40) und auch flache Porzellanteller.

Das sehr fein zerkleinerte Material wird auf dem Sichertroge mit Wasser aufgerührt, die Trübe vorsichtig abgossen, so daß der Rückstand einen dünnen Schlamm bildet. Dann gibt man dem horizontal gehaltenen Sichertroge schwache Stöße in der Längsrichtung und gleichzeitig seitliche Bewegungen, ähnlich denen, welche der Stoßherd bei der Aufbereitung der Erze erleidet. Nach kurzer Zeit haben sich die einzelnen Erzbestandteile nach dem spezifischen Gewicht in Streifen nebeneinander gelagert. Nahezu in gleicher Weise arbeitet man mit dem Porzellanteller.

Durch Beseitigung des anscheinend metallfreien Waschproduktes, Aufgeben neuen Probematerials und Wiederholen der Prozedur kann man eine Anreicherung der spezifisch-schweren Partikel bewirken. Nicht immer ist unter diesen eine äußerste Zone von mehr oder weniger fein verteiltem Gold mit Sicherheit zu erkennen, da manche Erze (z. B. Transvaalkonglomerate) das meiste Gold in äußerst feiner Verteilung (mikroskopisch kleinen Blättchen) enthalten, von dem beim „Sichern“ viel mit dem feinsten Gesteinsschlamm fortgeht.

Sehr deutlich erkennt man aber andere, begleitende Erze, wie Schwefelkies usw., von denen man kleine Mengen mit dem Lötrohre näher untersucht. Auf Tellurgold und ähnliche Telluride (siehe oben Golderze) ist hierbei mit besonderer Sorgfalt zu prüfen; sie können im zerkleinerten Zustande leicht für Arsenkies oder Arsenikalkies gehalten werden. Die Telluride geben beim schwachen Erwärmen

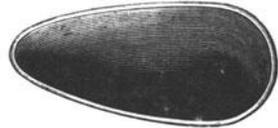


Fig. 38. Sichertrog.



Fig. 39. Sichertrog.



Fig. 40. Batea oder Pfanne.

mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase eine kirschrote Lösung von aufgelöstem Tellur; diese Färbung verschwindet beim stärkeren Erhitzen.

Hat man z. B. Tellur nachgewiesen, so ist dadurch der Weg für die Behandlung der Probe gegeben ¹⁾. Solche Erze müssen der Tiegel-schmelzung unterworfen werden, weil bei der Ansiedeprobe hohe Goldverluste durch Verflüchtigung mit dem Tellur stattfinden.

Schwefelkiesreiche (pyritische) Erze werden auf Röstscherven oder Röstkästen ausgebreitet, in der Muffel bei mäßiger Hitze abgeröstet und dann entweder im Tiegel (mit Glätte usw.) verschmolzen oder auf dem Ansiedescherven mit Blei angesotten.

Bei der Benutzung der Batea (siehe Fig. 40, S. 277) entfernt man die spezifisch leichten Bestandteile aus dem zerkleinerten Erze durch Drehen und seitliches Neigen; das Schwere bildet einen Schweif im unteren Teile der Schüssel.

Von den Goldwäschern wird beim Arbeiten mit der Schüssel gewöhnlich etwas Quecksilber zur Ansammlung des Freigoldes und etwas Soda zugesetzt.

1. Ansiedeprobe.

Hierfür gilt im allgemeinen das unter „Silber“ S. 246 u. f. über diese Probe Gesagte. Sie eignet sich besonders für goldreiche Erze ohne Tellurgehalt, goldführenden Zinnstein ²⁾, alle bleihaltigen oder kupferreichen Erze und Hüttenprodukte und für Krätzen ³⁾ (Metallabgänge), die frei von kohligen Substanzen sind.

Über die anzuwendenden Mengen von Proberblei und Borax siehe S. 249; goldhaltiger Zinnstein z. B. erfordert sein 30faches Gewicht Proberblei und 25% Borax.

Im Verlaufe der Ansiedeprobe ist man meistens genötigt zu „konzentrieren“, d. h. die Werkbleikönige von mehreren Proben vereinigt zu verschlacken usw., um schließlich bei der Kupellation ein faßbares Edelmetallkorn (wenn möglich nicht unter 0,005 g schwer) zu erhalten.

Falls von der Bestimmung des Silbergehaltes des Golderzes abgesehen werden kann, macht man vor der Kupellation einen Zusatz von einigen cg Feinsilber.

2. Tiegelprobe.

(siehe „Silber“ S. 250 u. f.).

Sie ist für sehr viele goldhaltige Substanzen geeignet, in den Vereinigten Staaten, Mexiko und Südamerika besonders beliebt, gestattet größere Einwagen (bis zu mehreren hundert Gramm) und verringert dadurch den Einfluß, welchen die unregelmäßige Verteilung des Goldes in der Probesubstanz auf das Resultat ausübt.

¹⁾ Ausführliches über die Behandlung der Tellurerze (vom Cripple Creek) findet sich in *Fultons Manual of Fire Assaying*, S. 103 u. f.

²⁾ Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, 173 (Gold in australischem Seifenzinn. Pufahl u. Baerwald).

³⁾ Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, 441 (Görz, Über Probieren von Ge-krätzen usw.).

Das Schmelzen geschieht in glattwandigen Tiegeln oder Tuten im gewöhnlichen Windofen oder einem solchen, der mit Gas-, Ligroin- oder Petroleumdämpfen befeuert wird (Öfen von Perrot, Rößler, Hoskins u. a.). Näheres über die Beschickung (Fluß- und Reduktionsmittel, Glätte¹⁾, Bleiweiß, Kornblei usw.) findet sich unter Silberproben (S. 251 u. f.).

Nach Weill²⁾ wird die Tiegelprobe in den Vereinigten Staaten vielfach im Muffelofen³⁾, wegen der gleichmäßigeren Erhitzung der Probiiergefäße, ausgeführt. 6—8 Tiegel werden in die Muffel gestellt, Einwage 20—100 g.

Nach Mitchel beträgt die Einwage für reiche Erze mit 5—10 Unzen (155,5—311 g) Goldgehalt pro amerikanische Tonne (= 2000 pounds avoirdupois) 1 Probiertonne (29,166 g), für sehr arme Erze 2—4 Probiertonnen und sehr reiche eine halbe Probiertonne. Eine erprobte Beschickung ist: Zu 1 Probiertonne Erz 1 Probiertonne Soda, 5 Glätte, 1 Boraxglas und Kochsalzdecke.

Man schmilzt bei langsam gesteigerter Hitze (durch den Fuchsschieber reguliert) im Windofen ein; wenn die Schmelze ruhig fließt, gibt man 2—3 mal je 60 g Glätte, gemischt mit 2 g Kohlenstaub, in den Tiegel und feuert zuletzt stärker. Den aus dem Ofen genommenen Tiegel stößt man einmal auf und läßt ihn erkalten, oder man gießt den Inhalt in eine angewärmte eiserne Form oder einen „Einguß“ (Fig. 31, S. 254), um den Tiegel noch 5—6 mal (?) für gleichartige Proben zu benutzen.

Schlacken vom Verschmelzen sehr reicher Erze durch die Tiegelprobe werden gepulvert, mit 20—30 g Glätte, 10—12 g Kohlenpulver und etwas Soda eingeschmolzen, der Werkbleikönig kupelliert.

Die vorerwähnte amerikanische Probiereinheit, die „Probiertonne“ (29,166 g = 29166 mg), steht in einer sehr einfachen Beziehung zur amerikanischen Tonne. Die „Tonne avoirdupois“ enthält nämlich genau 907,18 kg oder 29166 Unzen. Wiegt daher ein bei der Probe erhaltenes Edelmetallkörnchen 1 mg, erhalten aus einer Einwage von 1 Probiertonne Erz, so enthält danach das untersuchte Erz eine Unze pro Tonne; bei einer Einwage von $\frac{1}{5}$ Probiertonne entspricht 1 mg Korngewicht = einem Gehalte von 5 Unzen pro Tonne usw.

Man wägt nach amerikanischem Verfahren das Erz nach Probiertonnen und Teilen davon ein, die Edelmetallkörnchen nach dem Gramm-Gewichte aus, und zwar bis 0,1 bzw. 0,1—0,05 mg genau.

Die in England und Kanada übliche Probiertonne (32,666 g) steht in demselben Verhältnisse (wie die amerikanische Probiertonne zur Tonne) zur englischen oder schweren Tonne, die 1016,65 kg oder 32666 Unzen enthält. 1 mg Gold aus einer Probiertonne (von 32,666 g) entspricht also wieder einem Goldgehalte im Erz von 1 Unze in der Tonne (englisch).

¹⁾ Ist sorgfältig auf etwaigen Goldgehalt zu untersuchen.

²⁾ L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, applications, dosage par Leopold Weill, Ingénieur des Mines. Paris, J. B. Baillièrre et fils, 1896. (Ein höchst empfehlenswertes Buch!)

³⁾ Praktisch bewährte amerikanische Muffelöfen, für verschiedene Brennstoffe eingerichtet und bis zu drei Muffeln enthaltend, finden sich im „Manual of Fire Assaying by Ch. H. Fulton 1907“, beschrieben und abgebildet.

Erze mit höherem Gehalte an Schwefel, auch stark pyritische „concentrates“ aus den Abgängen der Pochwerks-Amalgamation, arsen- oder antimonreiche Erze werden vorher geröstet und die Röstung unter Einmischen von Holzkohlenpulver wiederholt. Man benutzt hierzu flache, tönerner Röstscherben oder Röstschalen (Frankfurter Scheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M. — Staatl. Sächsische Schamotte-Fabrik, Muldenhütten bei Freiberg i. S.) oder aus Schwarzblech gefertigte flache Kästen, die mit Ton, Rötöl oder Graphit überzogen sind. Zur Vermeidung von Goldverlusten darf die Rösttemperatur nur sehr allmählich gesteigert werden. Der frühere Vorsteher des Hamburgischen Staatshüttenlaboratoriums, Herr W. Witter, konstatierte durch sehr zahlreiche Versuche, daß so behandelte kiesige Erze keine Goldverluste beim Rösten erlitten. Nach demselben sind Erze mit geringen Gehalten von Tellur oder Quecksilber ebenso vorsichtig, zunächst längere Zeit bei ganz niedriger und dann erst bei gesteigerter Temperatur zu rösten. Wenn es sich nur um die Goldbestimmung handelt, setzt man zweckmäßig einige Zentigramm Feinsilber bei der Tiegelschmelzung zu. J. Loevy (Private Mitteilung) verschmilzt von feingepulverten, ungerösteten Transvaalerzen (Quarz-Konglomerat mit 2—5% Schwefelkies) 2 Probiertonnen (je 29,166 g) mit 150 g Fluß (2 Soda, 1 Borax, 2 Glätte), das Ganze in einer Reibschale mit 1 g Holzkohle oder 12 g Weinstein innig gemischt, unter Zusatz von 30 mg Silber im glattwandigen Tiegel im Windofen und spült nach dem Einschmelzen mit wenig Fluß in Mischung mit Holzkohle nach (siehe S. 252). Der 25—40 g wiegende Bleikönig wird bis auf 10—20 g verschlackt und dann auf einer Kapelle aus reiner Knochenasche abgetrieben; die Scheidung erfolgt nach S. 281.

Beim Verschmelzen des Röstrückstandes von Pyriten setzt man eine reichliche Menge Kohlenstaub zur Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO zu und verschlackt dieses durch reichlich zugesetzten Borax und pulverisiertes Glas. Hat man nur wenig Kohlenpulver in solchem Falle zugesetzt, so findet keine Reduktion von Blei aus der zugesetzten Glätte oder dem Bleiweiß statt. Man streut nach dem Eintritt des ruhigen Fließens etwas mit Kohle und „Fluß“ gemischte Glätte in den Tiegel, um etwa noch in der Schlacke schwebende Metallpartikelchen niederzureißen. Nach den Erfahrungen von Witter empfiehlt es sich nicht, mehr als 200 g Probesubstanz auf einmal zu verschmelzen; man erhält sonst eine geringere Ausbeute, als wenn mehrfach je 100 g der Tiegelschmelzung unterworfen werden.

3. Das Abtreiben des güldischen Bleies

(siehe „Silber“ S. 254 u. f.).

Bleikönige von Tiegelprouben mit fest anhaftender Schlacke werden zur Beseitigung derselben kurze Zeit auf Ansiedescherben oxydierend geschmolzen, entschlackt und abgebürstet. Spröde, unreine Werkbleikönige werden mit reichlichem Probierbleizusatz (doppeltes Gewicht) verschlackt und dann erst abgetrieben.

Beim Abtreiben güldischen Bleies ist gegen Ende höhere Temperatur (1050—1100° C) zu geben, als dies bei Silberproben notwendig; Federglätte soll gegen Ende des Abtreibens wieder verschwinden. Goldreiche Körnchen spratzen nicht.

Nachweisbare Goldverluste entstehen beim Abtreiben goldreicher Werkbleie durch Kapellenzug¹⁾. Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der Kapellenmasse wird dieselbe, getrennt von der nicht mit Glätte durchtränkten Knochenasche, in folgender Weise behandelt: 100 Teile Kapellenpulver werden mit 75 Teilen Flußspat, 75 Teilen Sand, 100 Teilen Soda, 50 Teilen Borax, 50 Teilen Glätte und 4 Teilen Holzkohlenpulver im Tiegel geschmolzen und der erhaltene Bleikönig abgetrieben.

4. Scheidung.

Nach dem Auswägen auf der Kornwage werden die Körnchen der Scheidung mittels Salpetersäure (oder konzentrierter H_2SO_4) unterworfen; diese ist stets vorzunehmen, da selbst eigentliche Golderze immer Silber enthalten. Eine vollkommene Scheidung wird nur erreicht, wenn Gold und Silber im Verhältnis 1:2,5 oder 1:3 und darüber legiert sind (vgl. S. 289).

Legierungen von 40 Teilen Gold und 60 Teilen Silber sind weiß, von Silber durch Ansehen nicht zu unterscheiden; eine Legierung von 70 Gold und 30 Silber ist blaß-messinggelb.

Ein weißes Korn plattet man auf einer blanken Amboßplatte mit einem nur für diesen Zweck benutzten Hammer aus, übergießt es in einem kleinen Porzellantiegel oder Schälchen (Meißener Glühschälchen) mit einigen Kubikzentimetern reiner, chlorfreier Salpetersäure (spez. Gew. 1,2—1,3), bedeckt mit einem Uhrglase und kocht. Wenn das ausgeplattete Korn hierbei zerfällt, und Gold sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, war für die Scheidung mehr als hinreichend Silber vorhanden. Man kocht bis zum Verschwinden der gelben nitrosen Dämpfe, gießt die saure Lösung vorsichtig in eine Porzellanschale ab, dekantiert mehrfach mit ausgekochtem, heißem Wasser, trocknet den Tiegel oder das Schälchen auf dem Wasserbade und erhitzt zuletzt über der Flamme allmählich bis zum Glühen. Hierbei wird das Pulver goldgelb, schwindet stark und bekommt etwas Zusammenhang. Nach dem Erkalten bringt man es direkt auf die Wagschale oder wägt es auf einem tarierten Uhrglase.

Das im Körnchen enthalten gewesene Silber ergibt sich aus der Differenz. Ein weißes Korn, das sich bei der Behandlung mit Salpetersäure bräunt oder nur oberflächlich angegriffen wird, enthält nicht die zur Scheidung hinreichende Menge Silber. Man spült es ab, trocknet es durch Erhitzen, wickelt es mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht

¹⁾ Ch. H. Fulton (loc. cit.) macht Angaben über T. K. Roses Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Verunreinigungen des Werkbleis auf den Goldverlust bei der Kupellation. Derselbe ist bei Anwesenheit reichlicher Mengen von Selen, Tellur und Thallium am höchsten, und zwar überwiegend durch Kapellenzug oder Kapellenraub, nicht durch Verflüchtigung.

Probesilber (in kleinen Stücken oder Kügelchen anzuwenden) in etwas Bleifolie, setzt das möglichst kleine „Skarnitzel“ auf eine abgeätmete Kapelle und treibt ab, was in wenigen Minuten beendet ist; ebenso verfährt man mit gelblichen oder gelben Körnchen, die jedoch gar nicht erst mit Salpetersäure behandelt werden.

Noch einfacher ist direktes Zusammenschmelzen des Kornes mit dem „Quartationssilber“ in einer kleinen Vertiefung einer Holzkohle vor dem Lötrohre. Das darauf ausgeplattete Korn wird wie oben mit Salpetersäure gekocht usw. Will man mit Schwefelsäure (konzentrierte H_2SO_4) scheiden, wobei dichteres, gelbes Gold erhalten wird, so ist wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats ein zweites Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen; hierbei kann jedoch Platin und eine Spur Blei im Gold zurückbleiben, während kleine Mengen von Platin beim Auskochen der Legierung mit Salpetersäure sich mit dem Silber auflösen. $PbSO_4$ extrahiert man mit Ammoniumacetat-Lösung. Über die Löslichkeit von Silber-Platin-Legierungen siehe S. 295.

Von Silberproben (Erzproben) herrührende Körnchen werden gewöhnlich in größerer Zahl gemeinschaftlich in einem auf dem Goldscheidestative stehenden Goldkochkolben (siehe Röllchenprobe S. 291 u. f.) mit Salpetersäure ausgekocht, das zurückbleibende Gold nach dem wiederholten Dekantieren mit heißem, destilliertem Wasser in einem kleinen, glattwandigen Tontiegel (Goldtiegel) gesammelt und wie bei der „Güldischprobe“ für goldhaltiges Silber (siehe S. 296) weiter behandelt.

Wenn Gold und Silber im Verhältnisse $1:2\frac{1}{2}$ —3 im Korn bzw. in dem ausgeplatteten Korn enthalten sind, findet durch zweimaliges Auskochen mit Salpetersäure eine vollkommene Scheidung statt, und das Korn behält seine ursprüngliche Form bei. Natürlich besitzt das sehr poröse Gold nur geringen Zusammenhang, bietet aber den Vorteil, daß beim Auswaschen durch Dekantieren (oder Auskochen mit destilliertem Wasser) und beim Ansammeln im Goldtiegelchen weniger leicht Verluste entstehen als bei staubförmig zurückgebliebenem Golde.

Für Erzsucher (prospectors) ist die quantitative Plattnersche Lötrohrprobe¹⁾ (Goldprobe) von besonderer Wichtigkeit. Sie besteht in einer Tiegelprobe oder Ansiedeprobe, Konzentrieren und Abtreiben des Werkbleies. Da hierbei nur minimale Mengen Probesubstanz (je 100 mg) angewendet werden können, wird dieselbe durch Waschen mit der Batea oder auf dem Sichertroge (siehe S. 277) vorher möglichst angereichert. Die winzigen Goldkörnchen werden mit dem Plattnerschen Maßstabe (Plattnersche Lehre) gemessen. Aus dem Plattnerschen Verfahren ist das in größerem Maßstabe auszuführende Verfahren von Dr. Georg Koenig²⁾ von der Michigan-Bergschule

¹⁾ Plattners Probierkunst mit dem Lötrohre. VI. Aufl., bearbeitet von Prof. Dr. Kolbeck. Leipzig, J. A. Barth, 1897.

²⁾ Einen ausführlichen Bericht (mit 2 Abbildungen des Ofens) über den im Februar 1898 in Atlantic City gehaltenen Vortrag des Erfinders brachte die Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, 335 u. f. Verf. hat bei der persönlichen Vorführung durch Prof. Koenig in seinem Laboratorium zu Houghton eine sehr gute Meinung von dem Ofen gewonnen, der leider nur von Amerika bezogen werden kann.

hervorgegangen, der in seinem „neuen Gold- und Silberprobierofen ohne Muffel“ mit gutem Erfolge Erze probiert. Der mit einem Hoskins- (Gasolin-) Brenner geheizte kleine Ofen dient für Tiegelschmelzungen, Ansieden und Abtreiben. Nach den Angaben des Erfinders ist der Verlauf der Proben 4—6 mal rascher als in der Muffel; die Verluste durch Kapellenzug sind nicht größer als beim gewöhnlichen Abtreiben.

b) Kombinierte trockene und nasse Proben für Erze.

Plattners Chlorationsverfahren.

Nach Plattner behandelt man goldarme Quarze und vollkommen abgeröstete (totgeröstete) kiesige Erze in Mengen bis zu 500 g im schwach angefeuchteten Zustande etwa 1 Stunde hindurch mit salzsäurefreiem Chlor in einem hohen, unten seitlich tubulierten Glaszylinder, laugt das entstandene Goldchlorid mit heißem Wasser aus, kocht das freie Chlor fort, fällt das Gold durch Erwärmen mit Eisenvitriol und etwas Salzsäure, sammelt es auf einem Filter, das man nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel verascht, tränkt Gold und Filterasche mit 5 g Probierblei auf einem Ansiedescherben ein und kupelliert das güldische Blei.

In dem betreffenden Glaszylinder ist unten eine Schicht von grobzerstoßenem Quarz (oder Porzellanscherben usw.) anzubringen, darüber (als Filter dienend) etwas feineres Quarzpulver und obenauf das locker eingefüllte und schwach angefeuchtete Erz. Das gereinigte Chlor wird von unten, durch den Tubus, während 1 Stunde in langsamem Strome eingeleitet.

Im Erz enthaltenes Silber umhüllt als Chlorsilber Goldpartikelchen und schützt sie vor der Einwirkung des Chlors. Balling (Probierkunde. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1879, 347) erhielt aus siebenbürgischen Erzen, trotz wiederholter abwechselnder Behandlung mit heißer Kochsalzlösung und Chlorgas, nur bis zu 92% des tatsächlichen Goldgehaltes.

Verfasser erhielt mit solchen Erzen bessere Resultate nach dem S. 258 beschriebenen kombinierten nassen und trockenen Verfahren für Silbererze mit Goldgehalt. Im übrigen gibt das Plattnersche Verfahren bei nahezu silberfreien Erzen vorzügliche Resultate.

Sonstige Goldextraktionsmethoden.

Zur Ermittlung der für die Goldgewinnung im großen geeigneten Methode behandelt man nach Goering (seinerzeit Homestake Assay Office, Dakota) von oxydischen bzw. totgerösteten Erzen 100 bis 500 g mit Wasser durchfeuchtetes Probemehl in einer starken, gut verschließbaren Flasche mit 7—35 g frischem Chlorkalk und 30—150 ccm gewöhnlicher Salzsäure oder mit gesättigtem Bromwasser, schüttelt die mit einem dicken Tuche umwickelte Flasche wiederholt, läßt sie über Nacht stehen, filtriert und bestimmt das in Lösung gegangene und das im Rückstande verbliebene Gold nach bekannten Methoden.

Die Versuche werden gleichzeitig mit rohen und gerösteten Erzen von verschiedenen Korngrößen angestellt.

In ganz analoger Weise prüft man, ob das Erz durch wässrige Cyankaliumlösung extrahiert werden kann. Man läßt stärkere (1%ig) bzw. schwache Cyankaliumlösung kürzere bzw. längere Zeit (24 Stunden) einwirken, filtriert, bringt die Lösung mit Zusatz reiner Glätte auf dem Wasserbade zur Trockne, verschmilzt die Masse mit gewöhnlichem Fluß im Tiegel auf Werkblei und kupelliert dasselbe. Abdampfen der Cyangold-Cyankaliumlösung in einem Schälchen aus Probierbleiblech, Trocknen, Tiegelschmelzung usw. ist weniger zu empfehlen. Die gelaugten Rückstände werden ebenfalls probiert.

Von tonigen Sanden und ähnlichen Materialien läßt sich die goldhaltige Lauge nicht durch Filtration trennen. Man bringt die durchfeuchtete Masse auf doppelt gelegte Leinwand, schlägt diese zusammen und preßt mittels einer kleinen, eisernen, gut lackierten Handpresse ab; den Kuchen weicht man in schwacher Cyankaliumlösung auf und wiederholt das Abpressen am nächsten Tage mit Benutzung derselben Preßtücher.

Zur Feststellung des Goldgehaltes der Lösungen während der verschiedenen Phasen der Extraktion vor und nach der Ausfällung des Goldes, die für die Kontrolle des Betriebsganges des Cyanidverfahrens unerlässlich ist, dient nach Nugel (Abschnitt „Gold“ in der Enzyklopädie der Technischen Chemie von Prof. Dr. Fritz Ullmann in Charlottenburg, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin, 6, 313; 1919) ausschließlich die auch von ihm in der Praxis erprobte, einfache und genaue, sogenannte Chiddy-Methode: zu einer größeren Probe (mehrere hundert Kubikzentimeter) der zu untersuchenden Lösung fügt man nach dem Erhitzen zum Kochen einige Kubikzentimeter einer klaren, gesättigten Bleiacetatlösung und 0,5 g Zinkstaub und erhitzt einige Minuten. Hierauf setzt man 15 ccm Salzsäure zu und erwärmt weiter, bis das Aufhören der Gasentwicklung die völlige Auflösung des Zinks anzeigt. Alles Gold hat sich in dem abgeschiedenen Blei-Schwamm angesammelt, der sich leicht von der Lösung trennen läßt und nach der Entfernung des Wassers durch Zusammenpressen in etwas Bleifolie gewickelt und auf einer heißen Kapelle (in der stets beheizten Muffel) abgetrieben wird. Am selben Orte teilt Nugel die von ihm in der Praxis eingeführte Feststellung des Gehaltes der Lösungen an Gesamtcyanid (HCN, KCN und Doppelcyaniden, insbesondere $K_2Zn(CN)_4$) durch Titrationsen mit, die zur Kontrolle der Cyanidlaugen während der Durchführung des Verfahrens dienen.

Nachweis geringer Goldmengen.

Nach Skey schüttelt man das totgeröstete Erz mit alkoholischer Jodlösung, läßt die Lösung von einigen Streifen schwedischen Filtrierpapiers aufsaugen, trocknet und verascht das Papier. Ein Goldgehalt läßt sich an der Purpurfarbe der Asche erkennen.

Behandlung mit Bromwasser, Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen und Zusatz von etwas Zinnchlorür, wodurch Goldpurpur gefällt wird, ist ebenfalls ein scharfer Nachweis.

Die colorimetrische Goldprobe von Carnot beruht auf dem Auftreten einer rosenroten bis purpurroten Färbung beim Hinzufügen von etwas Zinkstaub zu einer schwach salzsauren, goldhaltigen Lösung, die außerdem etwas Arsensäure und Eisenchlorür enthält. Man benutzt Musterflüssigkeiten, deren Goldgehalt zwischen 1 mg in 100 und 1 mg in 1000 ccm liegt. Nähere Angaben über diese Methode und seine colorimetrische Zinnchlorürmethode macht T. K. Rose¹⁾ in seinem ausgezeichneten Werke über die Metallurgie des Goldes.

Auch Schmelck (Chem. Ztg. 22, 271; 1898) benutzt das Verhalten von Goldlösungen zu Zinnchlorür zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung minimalster Goldmengen.

Nach Mayençon (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1887, 403) ist der elektrolytische Nachweis, Abscheidung des Goldes auf einem Platindrahte, außerordentlich scharf.

Döring (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1900, Nr. 5, 7 und 9) empfiehlt zum Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen das folgende Verfahren: „100 g des sehr fein zerriebenen Erzes werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit 1–2 ccm eines Gemisches aus etwa gleichen Raumteilen Brom und Äther ganz schwach, aber gleichmäßig durchfeuchtet, indem man das Erzpulver mindestens 2 Stunden lang mit dem Extraktionsmittel unter häufigem Umschütteln in Berührung läßt. Während dieser Zeit muß das Innere der Flasche beständig von rotbraunem Bromdampf erfüllt sein. Hierauf gibt man 50 ccm Wasser zu und digeriert unter gelegentlichem Schütteln abermals 2 Stunden lang. Nunmehr filtriert man und dampft das klare Filtrat bis auf ca. ein Fünftel seines Volumens ein; dann fügt man etwas Bromwasser hinzu, um später die Bildung einer zur Purpurerzeugung erforderlichen geringen Menge von Zinnchlorid zu ermöglichen, versetzt die Flüssigkeit schließlich in einer engen Probierröhre mit Zinnchlorürlösung und beobachtet die eintretenden Farberscheinungen. Eine 0,1% Gold enthaltende Lösung wird augenblicklich dunkelbraunviolett gefärbt und ist dann, selbst in dünnen Schichten, völlig undurchsichtig. In der Lösung mit 0,01% Gold entsteht sofort eine braunviolette Färbung der Flüssigkeit, letztere erscheint, durch eine 14 cm dicke Schicht betrachtet, ganz undurchsichtig. Bei der 0,001% Gold enthaltenden Lösung beobachtet man sofort eine schwach violette Farbe, welche nach einigen Minuten an Intensität zunimmt; die Flüssigkeit bleibt auch in einer 14 cm dicken Schicht durchsichtig. In der Lösung mit 0,0005% Goldgehalt bewirkt der Zinnchlorürzusatz nach einigen Minuten eine namentlich in dickerer Schicht bemerkbare, schwach violettrote Farbe, welche nach und nach intensiver wird. Die 0,0001% enthaltende Lösung wird auf ca. ein Fünftel ihres Volumens eingedampft und dann mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Durch Zinnchlorür erhält man nach einigen Minuten eine sehr schwache, in einer 14 cm dicken Schicht aber deutlich sichtbare, rosenrote Färbung. Eine Lösung mit 0,00005% Gold, ebenso behandelt wie die

¹⁾ The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose. London, Ch. Griffin & Co., 1898, S. 27 u. S. 458. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, 110.

vorige, zeigt nach dem Zinnchlorürzusatz in einer 14 cm dicken Schicht sehr schwache, aber immer noch bemerkbare Rosafärbung. (Bei den verdünnteren Lösungen lassen sich die geschilderten Färbungen namentlich dann mit großer Sicherheit erkennen, wenn man zum Vergleiche durch ein 14 cm dicke Schicht reinen, in einem Reagensglase befindlichen Wassers blickt.) Das so geschilderte Verfahren eignet sich zur Erkennung von Gold a) in reinen quarzigen Erzen; b) in unreineren, besonders eisenschüssigen, quarzigen Erzen; c) in pyritischen sowie antimon- und arsenhaltigen Erzen; diese sind jedoch, sofern irgend erhebliche Mengen von Schwefelkies, Antimon oder Arsen vorhanden sind, vor der Extraktion abzurösten; d) mit gleich gutem Erfolge dürfte sich diese Methode anwenden lassen zur Untersuchung auf Gold in Erzen, welche Sulfide anderer Schwermetalle enthalten, z. B. Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies; in diesen Fällen erscheint es ebenfalls geboten, der Extraktion eine Rötung vorangehen zu lassen. Aus Kupferkies enthaltenden Erzen verursacht das in gewisser Menge in den Extrakt gehende Kupferbromid durch den Zinnchlorürzusatz eine Fällung von weißem Kupferbromür als schweres, krystallinisches Pulver, das indessen seiner weißen Farbe wegen die Goldpurpur-Reaktion nicht wesentlich beeinträchtigt. Nicht mit Sicherheit anwendbar ist das Verfahren auf Erze, welche Tellur enthalten, da das Äther-Brom-Gemisch sowohl auf Tellur als auch auf tellurige Säure und Tellurgold lösend einwirkt. In tellurhaltigen Goldlösungen bewirkt aber Zinnchlorür sogleich eine schwarze Fällung von Tellur, welche die gleichzeitig erfolgende Goldpurpurbildung vollkommen verdecken kann.“ Das Döringsche Verfahren ermöglicht es, sogar in Erzen mit einem Gehalt von 0,5 g pro Tonne noch das Gold nachzuweisen.

Gold in Goldbädern für galvanische Vergoldung.

In Goldbädern, welche außer Kalium-Goldcyanür viel Cyankalium enthalten, bestimmt man den Goldgehalt in folgender Weise: 50 ccm werden in einer geräumigen ($\frac{1}{2}$ l haltenden), mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale unter dem Digestorium (!) mit 30 ccm gewöhnlicher 25%iger Salzsäure versetzt, die Schale anfangs bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen, eingedampft bis auf ca. 20 ccm, 1 g Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zugesetzt, noch $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, durch ein (starkes oder doppeltes) Filter filtriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, das an der Schale Haftende mit etwas feuchtem Fließpapier losgerieben und auf das Filter gebracht, das Filter getrocknet, im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit 5 g Kornblei eingetränkt, das güldische Blei kupelliert. Wenn das erhaltene Goldkorn nicht sattgelb gefärbt ist, etwas Silber enthält, ist es nach S. 282 zu scheiden.

Statt den schwarzen „Goldpurpur“ zu verbleien, kann man ihn auch nach dem starken Glühen im Porzellantiegel mit 5 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Salpetersäure (anfangs mit einem Uhrglase bedeckt) auf dem Wasserbade erwärmen, die Lösung abdampfen, mit salzsaurem

Wasser aufnehmen, abfiltrieren und (wegen des meist vorhandenen Kupfers) das Gold mit Eisenvitriol, nicht mit Oxalsäure, ausfällen. Man filtriert durch ein doppeltes aschenfreies Filter, wäscht aus, trocknet, verascht im Porzellantiegel und wägt das reine Gold.

Den Cyankaliumgehalt der Bäder bestimmt man durch Titration mit Silberlösung nach Liebig oder man verdünnt 1 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt Silbernitratlösung im Überschuß zu (0,1–0,2 g Silber enthaltend), rührt um, versetzt mit 5 ccm NHO_3 (spez. Gew. 1,2) und läßt einige Stunden stehen. Dann wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter mit Inhalt im Porzellantiegel erhitzt, die Filterkohle verascht, schließlich stark geglüht und das goldhaltige Silber gewogen. Man bringt das in 1 ccm des Bades enthaltene Gold in Abzug. $\text{Ag} \times 0,6036$ ($\log = 0,78077 - 1$) = KCN.

Gewöhnlich enthalten die Goldbäder 1–3 g Gold und 5–20 g Cyankalium in 1 l. Wenn Goldchlorid statt des Cyandoppelsalzes zur Herstellung des Bades diente, fällt diese KCN-Bestimmung etwas zu hoch aus, weil Chlorsilber in den Cyansilberniederschlag geht.

Gold und Platin lassen sich nach Silva aus Lösungen, welche außerdem die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen enthalten, durch Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Chloralhydrat und Erwärmen rein und metallisch ausfällen.

II. Gold und Goldlegierungen.

Gegenstand der Untersuchung sind hauptsächlich hochhaltiges, „bankfähiges“ Gold mit wenig Silber, Kupfer, eventuell auch Platinmetallen; Legierungen von Gold und Kupfer (Münzlegierungen), Gold und Silber, Gold mit Silber und Kupfer. Außerdem Amalgame, goldhaltiges Platin und Goldplatinlegierungen (siehe Platin S. 315), goldhaltiges Blei, Wismut und Antimon.

Goldanalyse.

Die bei weitem größte Menge alles produzierten Goldes dient zur Herstellung von Goldmünzen, und in diesen bestimmt man den Gold- oder Feingehalt nach der international angenommenen dokimastischen Probe (Röllchen-Probe), bei der ein unvermeidlicher Verlust von etwa $\frac{1}{10}\%$ an Gold durch einen Rückhalt von Silber in annähernd gleicher Menge (im Feingold) zum Ausgleich kommt oder kompensiert wird. Eine eigentliche Analyse zur Ausmünzung eingelieferten oder angekauften Goldes (überwiegend Barren von einigen Kilogramm Gewicht, welche den ermittelten „Fein-Gehalt“ aufgestempelt tragen) findet in den Münzstätten oder „Münzen“ gewöhnlich nicht statt; gröbere Verunreinigungen ergeben sich bei der Ausführung der Röllchenprobe. Sehr auffällig ist, daß gerade das weiche und dehnbare Blei im Gold große Sprödigkeit verursacht, die sich auch, allerdings abgeschwächt, in den mit solchem Gold hergestellten Münzen unerfreulich zeigt. So fand Verfasser in einem besonders spröden Gold, das er unter Anwendung von fast 500 g Ma-

terial im Auftrage der Kgl. Münze zu Berlin im Jahre 1890 untersuchte, 0,025% Blei, während Mylius (1911) in einem geschmeidigen, chinesischen Gold nur 0,007% Blei nach seiner Äthermethode ermittelte. Ein vorzügliches Verfahren der Bestimmung des Goldgehalts und aller das Gold begleitenden Metalle im Handelsgold und in Goldmünzen, ferner ein einfaches Verfahren zur Herstellung von sehr reinem „Probegold“ (S. 294) u. a. m. veröffentlichte F. Mylius in seiner Abhandlung: „Quantitative Goldanalyse mit Äther“. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt: Zeitschr. f. anorg. Chem. 70, 203; 1911). Die für die Ausführung des Verfahrens bestimmten und vom Autor empfohlenen Geräte (ein Lösungskolben, Heberkolben, Scheidekolben, Destillationskolben und ein Quarzkolben mit eingeschlossenem Gasleitungsrohr zum Erhitzen fester Salze im Chlorstrom) sind in der Abhandlung abgebildet und beschrieben.

Festes Goldchlorid löst sich als AuCl_3 in Äther, in Gegenwart von Salzsäure geht es als HAuCl_4 bei wiederholtem Ausschütteln quantitativ in die ätherische Lösung über. Wenn die direkte Fällung des Goldes aus der Lösung des Metalls oder der Goldlegierung nicht zugänglich ist, kann man nach Mylius nach folgendem Schema verfahren: **A.** Man löst die Legierung (unreines Gold ist als Legierung anzusehen) in der hinreichenden Menge von schwachem Königswasser und filtriert vom etwa abgeschiedenen Chlorsilber ab, das später als Metall gewogen wird. **B.** Die zum Ausschütteln mit Äther bestimmte, salzsaure Lösung enthält zweckmäßig 5–10% Metall und 5–10% Gesamtchlorwasserstoff. Das Ausschütteln wird 4–5 mal wiederholt. Bei Anwendung von 1 g Metall in 20 ccm Lösung wären z. B. $20 + 10 + 10 + 10 = 50$ ccm zu benützen. **C.** Die Ätherauszüge werden vereinigt und der Äther nach Zusatz von 10 ccm Wasser abdestilliert. **D.** Man erwärmt die im Kolben befindliche Goldlösung einige Minuten mit wässriger SO_2 , filtriert das gefällte Gold ab, wäscht es mit Wasser aus und wägt es nach schwachem Glühen im Tiegel.

Die unvermeidlichen Fehler, in Prozent des Goldes ausgedrückt, schwanken bei Einwagen von 0,3–4 g Metall zwischen 0 und 0,13%; sie werden bei großen Einwagen (ca. 40 g, für Präzisionsbestimmungen) bis auf 0,0005% verringert. — In 10 g Kupfer läßt sich noch 0,1 mg Gold durch Ausschütteln mit Äther nachweisen. Für die Bestimmung der, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhandenen Elemente Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Zinn usw. durch Abdestillieren der flüchtigen Chloride aus dem Quarzkolben ist eine Einwage von mindestens 100 g erforderlich.

Für die exakte Ausführung der Goldanalyse nach Mylius ist die Originalabhandlung unentbehrlich.

Technische Schnellbestimmung des Goldgehaltes in Barren- und Gold mit höchstens 100 Tausendteilen Silber. 0,5 g feine Späne werden im bedeckten Becherglase in 15 ccm Königswasser aus schwachen Säuren (1:4) unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung nahezu vollständig abgedunstet, mit 20 ccm Wasser aufgenommen, vom abgeschiedenen AgCl abfiltriert und dieses gut ausgewaschen. In das Filtrat leitet man

einige Minuten SO_2 , erwärmt mäßig, filtriert das metallische Gold durch ein aschenfreies Filter ab, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, verascht und glüht mäßig im Porzellantiegel. Bei reichlichem Silbergehalt (dessen Bestimmung gewöhnlich nicht verlangt wird) versäume man nicht, das grobe Chlorsilber im Lösungsgefäß, von dem man die Goldlösung dekantiert hatte, unter Zerdrücken mit einem dicken Glasstabe in Ammoniak zu lösen und auf etwa nicht zersetzte Partikel der Goldlegierung zu fahnden, die dann natürlich für sich mit einigen Tropfen Königswasser usw. behandelt werden müßten. Bei Anwendung feiner Späne wird die Legierung vollständig zerlegt. Die Methode liefert exakte Resultate und hat sich vielfach bewährt.

Scheidung mittels Salpetersäure, Quartation mit Silber.

Aus Erzproben erhaltene Edelmetallkörnchen werden nach dem S. 282 beschriebenen Verfahren geschieden. Auch Goldlegierungen (Gold mit Silber und Kupfer) scheidet man allgemein durch Salpetersäure.

Ist das Gold mit viel Silber legiert (güldisches Silber), oder enthält die Legierung außerdem viel Kupfer oder sonstige unedle Metalle, so bleibt das Gold bei der Behandlung der Legierung mit heißer Salpetersäure als Pulver, Staubgold, zurück (siehe Güldischprobe S. 296).

In goldreichen Legierungen ermittelt man den annähernden Goldgehalt durch Vorproben, stellt sich dann eine Goldsilberlegierung her, in der Gold und Silber im Verhältnisse 1 : 2,5 oder 1 : 3 enthalten sind (daher die Bezeichnung „Quartation“ oder „Scheidung durch die Quart“), walzt daraus einen Blechstreifen, den man zu einem Röllchen oder einer Locke lose zusammenrollt, kocht diese im Goldscheidekolben mit reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers, kocht das poröse Gold mit destilliertem Wasser aus, bringt es in einen kleinen und glattwandigen Tontiegel, trocknet, glüht und wägt das reine Gold.

Wenn der Goldgehalt in der (selbsthergestellten) Legierung bekannt ist und nur kontrolliert werden soll, wie in den Goldkupfermünzlegierungen, wird die Silbergoldlegierung für die Quartation durch direktes Abtreiben mit der berechneten Menge Silber und dem nötigen Gewichte Proberblei auf der Münzkapelle im Muffelofen hergestellt.

a) Vorproben.

1. Für kupferfreie Legierungen.

Strichprobe. Man vergleicht den Strich der Legierung auf dem Probersteine mit dem von Strichnadeln von bekanntem Feingehalte.

Starke Salpetersäure darf den Strich nicht vollständig auflösen, es muß Gold zurückbleiben (Unterschied von goldähnlichen Legierungen).

Oder man vergleicht die Farbe des aus der ursprünglichen Gold-Silber-Kupferlegierung durch Abtreiben mit Proberblei erhaltenen Gold-Silberkornes (siehe 2, kupferhaltige Legierungen) mit der von selbsthergestellten Musterkörnern aus Gold-Silberlegierungen von 600, 700,

800, 900 und 1000 Tausendstel Goldgehalt, die in weißem Karton eingebettet und von einem schwarzen Rande umzogen sind.

Zu solchem Vergleiche dienen auch nach Goldschmidt (Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 142; 1878 und Berg- und Hüttenm. Ztg. 1878, 208) Plättchen von Gold-Silberlegierungen, welche in größerer Zahl (mit allmählich steigendem Goldgehalte) auf einer Porzellanplatte aufgeklebt sind.

In einer Legierung mit 56% Silber ist der Goldgehalt nicht mehr durch die Farbe zu erkennen, sie ist weiß; 2% Silber ändern die tiefgelbe Goldfarbe schon in messinggelb um.

Tiefgelbe Legierungen erfordern das $2\frac{1}{2}$ –3fache, hellgelbe das doppelte und weiße das gleiche Gewicht Silberzusatz oder Quartations-silber. Schätzt man z. B. durch den Vergleich mit den Musterkörnern den Goldgehalt der Legierung als zwischen 7 und 800 Tausendstel liegend, so ergibt sich die für die gewöhnliche Einwage (250 mg) nötige Menge Quartationssilber aus folgendem: Zwischen 7 und 8 liegend wird als 7 gerechnet. Demnach sind in 250 mg der Legierung $0,7 \times 250 = 175$ mg Gold und 75 mg Silber enthalten. 175 mg Gold erfordern $3 \times 175 = 525$ mg Quartationssilber, 75 mg Silber sind schon in der Legierung enthalten und werden in Abzug gebracht, es sind also 450 mg Probesilber einzuwägen und mit der Legierung abzutreiben.

Sollte die Schätzung zu niedrig ausgefallen sein, die Legierung genau 800 Tausendteile Gold enthalten, so würde selbst in diesem Falle die Einwage von 450 mg Quartationssilber noch zur vollkommenen Scheidung ausreichen, da Gold und Silber dann im Verhältnisse 200:(450 + 50) = 1:2,5 stehen.

Man wendet jetzt fast allgemein das $2\frac{1}{2}$ fache Gewicht des Goldes an Quartationssilber an¹⁾.

Aus weißen Legierungen mit nicht erkennbarem Goldgehalte, die man mit dem gleichen Gewichte Silber legiert hat, erhält man nur dann zusammenhängendes Gold bei der Quartation, wenn der Goldgehalt der Legierung nicht erheblich unter 500 Tausendstel beträgt. Andernfalls bleibt pulveriges Gold zurück, das mehr Sorgfalt beim Dekantieren und Ansammeln verlangt.

2. Für kupferhaltige Legierungen.

Für silberfreie Legierungen ist die Strichprobe, der Vergleich mit Nadeln aus Gold-Kupferlegierungen mit bekanntem Feingehalte anwendbar. Schon geringe Gehalte von Silber, Zink usw. in der Gold-Kupferlegierung beeinflussen aber die Farbe der Legierung sehr erheblich.

Die gewöhnliche Vorprobe besteht in einem Abtreiben von 100 bis 250 mg der Legierung mit dem 16–32fachen Gewichte Probierblei (je nach der Höhe des Kupfergehaltes) auf der Münzkapelle wie bei der Silberfeinprobe S. 263, jedoch bei etwas höherer Temperatur, weil Kupfer bei Gegenwart von Gold schwerer vollkommen oxydiert wird. Aus dem

¹⁾ Nach John W. Paek, „Assaying of Gold and Silver in U. S. Mint“, in Min. and Sci. Press, Nov. 14, 1903, nimmt die Münze in San Francisco 2 Tl. Silber auf 1 Tl. Gold. — Die Londoner Münze nahm früher 2,75 Teile Silber, jetzt 2.

Gewichtsverluste ergibt sich der Gehalt an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen, durch Vergleichen des Kornes mit den Musterkörnern ermittelt man (wie oben) die Menge des Quartationssilbers, welches bei der Hauptprobe zusammen mit der Legierung abgetrieben wird.

b) Die Hauptprobe.

Röllchenprobe¹⁾.

(Nach dem Wiener Münzvertrage von 1857.)

Diese besonders von Kandelhardt ausgebildete Methode setzt die annähernde Bestimmung des Gold-, Silber-, Kupfergehaltes durch die Vorprobe voraus.

Von den ausgeplatteten Granalien oder Aushieben (Ober- und Unterprobe von Barren) wägt man auf der Münzwaage zweimal genau je 250 mg ab, dazu das Quartationssilber in der berechneten Menge, macht daraus mit Briefpapier oder Probierbleifolie 2 möglichst kleine Skarnitzel, legt diese und dazu die nötigen Bleischweren (in Form von Kugeln oder Halbkugeln) auf ein kleines Probenblech und geht damit an den stark geheizten Münzofen, in dem abgeätmete Münzkapellen in größerer Anzahl stehen.

Man stellt 2 Kapellen in der Mitte der Muffel nebeneinander, trägt das Blei ein, läßt dasselbe in der geschlossenen Muffel antreiben, setzt dann vorsichtig die Skarnitzel ein, schließt, öffnet nach dem Antreiben und verfährt ganz wie bei der Silberfeinprobe. Federglätte soll nicht auftreten. Des höheren Schmelzpunktes des Goldes wegen muß stärkere Hitze als für Silberproben angewendet werden.

Das Innehalten der „richtigen“ Temperatur beim Abtreiben ist von großem Einflusse auf den Ausfall der Proben.

James Prinsep, Oberwardein der Münze zu Benares, verwendete schon 1828 Legierungen aus Silbergold und Goldplatin zur Kontrolle der Ofentemperatur. Erst seit der Einführung des thermoelektrischen Pyrometers von Le Chatelier (vgl. Bd. I, S. 258f.) konnten durch genaue Versuche „Normaltemperaturen“ für das Probieren der Goldlegierungen von verschiedenen Feingehalten ermittelt werden.

T. Kirke Rose von der Königlichen Münze zu London, Verfasser der *Metallurgy of Gold*, hat hierüber zuerst umfassende Versuche ausgeführt und darüber²⁾ im *Journ. Chem. Soc.* 64, 707; 1893 berichtet. Nach ihm soll die mittlere Temperatur der Muffel beim Abtreiben 1060 bis 1065° C betragen; je 5° C darüber bedingen einen Goldverlust von 0,01 pro mille.

W. Witter (*Chem. Ztg.* 23, 522; 1899), Hamburg, hat sich eingehend mit Untersuchungen betreffend den Einfluß der Temperatur

¹⁾ Kerl, *Metallurgische Probierkunst*, II. Aufl., S. 367 ff. Über die wissenschaftlichen Grundlagen des Goldprobierverfahrens, seine Erfahrungen damit und besonders auch über die Fehlerquellen hat L. Schneider in der *Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen* 54, 81, 96; 1906 eingehend berichtet.

²⁾ Siehe auch *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1894, 16 und Rose, *Metallurgy of Gold*, London 1898, S. 472 u. f.

auf die Genauigkeit der Goldprobe beschäftigt. Er ermittelte als geeignetste Temperatur für das Abtreiben von Münzgold (900 Gold, 100 Kupfer) 930°C , reines Gold $950\text{--}960^{\circ}$ und Gold mit geringem Platingehalte $1000\text{--}1010^{\circ}\text{C}$.

Die abgeblickten Proben werden nach vorn gezogen und nach dem Erstarren der Legierung, wobei ein schwaches Einsinken der Wölbung auftritt, herausgenommen. Man sticht die Körner mit der Kornzange aus, bürstet sie unten ab und wiederholt dies unter abwechselndem starken seitlichen Drücken der Körner mit der Kornzange, bis die Unterseite vollständig von Kapellenmasse befreit ist.

Hierauf folgt das Ausplatteten auf dem Amboß mit dem polierten Stahlhammer, Ausglühen des ausgeplatteten Kornes auf einem flachen Tonscherben in der Muffel bis zur Rotglut, Strecken durch Auswalzen, wobei keine Kantenrisse auftreten dürfen, Ausglühen der Lamelle, Stempeln mit Zahlen, Zusammenrollen über einen dicken Glasstab und Lockern des fest aufgerollten Löckchens.

Bei einer Einwage von 250 mg Barrengold und 562,5 mg Quartations-silber, abgetrieben mit 4 g Blei (Berliner Münze), hat die Lamelle ca. 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke.

Die nachstehenden Abbildungen Fig. 41a—e (aus Rose, Met. of Gold, III. Edit. S. 475) stellen Korn, Lamelle, Röllchen und geglähtes Goldröllchen in natürlicher Größe dar, erhalten aus der in der Londoner Münze üblichen Einwage von 500 mg Gold usw.

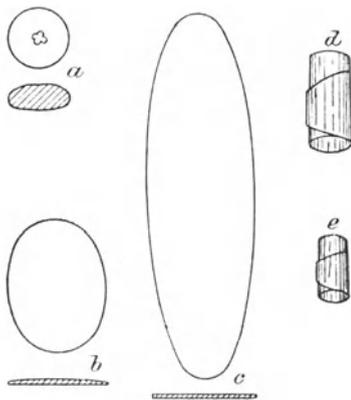


Fig. 41.

Die so vorbereiteten Röllchen werden nunmehr jedes für sich oder auch 2 zusammen, im Goldkochkolben mit Salpetersäure ausgekocht.

Solche langgestreckten Kolben aus gut gekühltem Kaliglas (oder Jenenser Glas) sind etwa 200 mm lang, in der Bauchung 50 mm und am Ende des Halses 20 mm weit. Sie werden mit 20 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), die vollkommen frei von Chlor, salpetriger Säure und Selensäure ist, beschickt, auf einem Goldscheidestativ (Fig. 42) über einem Kranzbrenner nahezu bis zum Sieden der Salpetersäure erhitzt, die Röllchen eingetragen, dann wird gekocht und das Kochen noch 10 Minuten nach dem Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure fortgesetzt.

Man nimmt dann die Kolben mit einer federnden, mit Kork gefütterten Holzklemme von dem Stativ, gießt die saure Silberlösung vorsichtig in ein Porzellangefäß ab, dekantiert einmal mit heißem destilliertem Wasser, gießt ca. 20 ccm heiße, reine Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) hinein und kocht damit 15—20 Minuten, um noch im Gold enthaltenes Silber möglichst vollständig in Lösung zu bringen; dies gelingt bis auf

einen Rückhalt von 0,1–0,14%. Zur Vermeidung des „Stoßens“ der sich konzentrierenden Salpetersäure gibt man beim zweiten Auskochen ein Stückchen Holzkohle, eine verkohlte Erbse, Linse oder ein verkohltes Pfefferkorn in den Kolben.

Es wird wieder dekantiert und dies zweimal mit heißem, destilliertem Wasser wiederholt, wobei man den schräg gehaltenen Kolben aus einer Glaskanne mit langem Halse jedesmal bis oben füllt.

Alsdann füllt man den Kolben nochmals mit heißem Wasser, stülpt einen kleinen, glattwandigen Goldglühtiegel (Fig. 43) darüber und kippt langsam um. Das sehr zerbrechliche dunkelbraune Goldröllchen sinkt in den Tiegel; man lüftet den Kolben allmählich, wobei Luftblasen für das ausfließende Wasser in den Kolben treten, zieht ihn nach der Seite fort und läßt das Wasser in ein Becherglas fließen. Aus dem Tiegel gießt man schnell möglichst viel Wasser ab, entfernt den Rest durch einen Streifen Fließpapier, ohne dabei das Gold zu

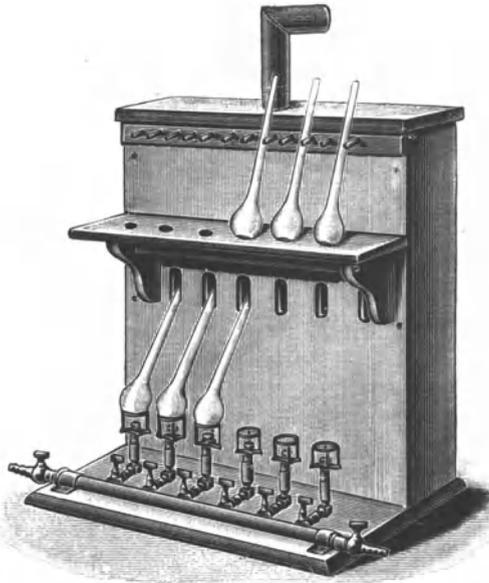


Fig. 42. Goldscheidestativ.

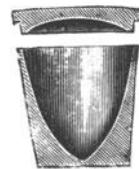


Fig. 43. Goldglühtiegel.

berühren, bedeckt den Tiegel, trocknet ihn 5 Minuten vorn an der Muffel und erhitzt ihn dann in der Muffel selbst in 1–2 Minuten zur hellen Rotglut. Hierdurch schrumpft das Gold etwa auf $\frac{1}{3}$ des Volumens des ausgekochten Röllchens zusammen, wird goldgelb, metallisch glänzend und bekommt Zusammenhang. Die aufgestempelte Zahl ist deutlich zu erkennen. Man schüttet die Röllchen in halbkugelförmige Porzellanschälchen und wägt sie bis auf 0,1 bzw. 0,05 mg genau aus. Von Ober- und Unterprobe wird der Durchschnittsgehalt als Gehalt des betreffenden Barrens angenommen.

Die Röllchenprobe gibt nach Rose bei sorgfältiger Ausführung ein so genaues Resultat, daß die unvermeidlichen Fehler $\pm 0,02$ pro 1000 nicht übersteigen; dies wird auch durch die sehr sorgfältigen Untersuchungen von W. Witter (Chem. Ztg. 23, 522; 1899) bestätigt. Es gleicht der ständige Silberrückhalt von 1,2–1,4 pro mille in den Röll-

chen die unvermeidlichen Goldverluste durch Kapellenzug und Verflüchtigung ziemlich genau aus.

Um größere Goldverluste (entstanden durch zu heißes Abtreiben, Auflösung von Gold usw.) sofort zu erkennen, macht man nicht selten Gegenproben (Scheckproben) mit ganz reinem Gold, Probegold, das man mit ebenso viel Silber und Proberblei wie die Probe selbst und gleichzeitig mit derselben abtreibt usw.

Solches „Probegold“ wurde in der Londoner Münze von Roberts - Austen (Vierter Jahresbericht der Londoner Münze, 1873, 46) nach folgendem Verfahren hergestellt: Von sehr hochhaltigem Golde herrührende Löckchen wurden in Königswasser gelöst, der Überschuß davon durch Abdampfen entfernt und Platin durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol zur konzentrierten Lösung ausgefällt. Die abfiltrierte Goldlösung wurde nach starkem Verdünnen mit destilliertem Wasser (15 g Gold in 4,5 l Flüssigkeit) zur Abscheidung des Chlorsilbers 3 Wochen stehen gelassen, abgehebert, das Gold aus 45 l Lösung innerhalb vier Tagen durch vielfache kleine Zusätze reiner Oxalsäure und mäßiges Erwärmen als schwammiges Metall abgeschieden, wiederholt mit Salzsäure, destilliertem Wasser und Ammoniak digeriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Tontiegel mit Kaliumbisulfat und Borax geschmolzen und in eine Steinform gegossen. Cabell Whitehead (Eng. and Min. Journ. 1899, 68, 785 und Chem. Ztg. 24, Rep. 30; 1900) dampft die Goldchloridlösung zur Trockne ab und löst den Rückstand unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Bromwasserstoffsäure in Wasser auf und verdünnt die Lösung von 10 g Gold zu 1,5 l. Aus der vollkommen geklärten, abgeheberten Lösung wird Gold durch Einleiten von SO_2 gefällt, nochmals gelöst und wie vorher behandelt, gewaschen, getrocknet und mit Borax und Salpeter eingeschmolzen.

Von Scheideanstalten in den Handel gebrachtes „Probegold“ war nicht immer einwandfrei. So fand F. Mylius (siehe quantitative Goldanalyse mit Äther, S. 288) 1911 in dem von der Berliner Münze bezogenen „Probegold“ nach seiner Methode, bei Anwendung von 63 g, 0,012% Ag, 0,0015% Cu, 0,0033% Fe, zusammen 0,017% Verunreinigungen, entsprechend einem wirklichen Goldgehalte von 99,983%. — Nach Mylius können die gesamten Verunreinigungen im Probegold auf den geringen Betrag von einem tausendstel Prozent (!) herabgedrückt werden. Man löst bankfähiges Handelsgold in Königswasser, dampft die Lösung ab, wiederholt dies mit Salzsäure, nimmt mit Wasser und wenig Salzsäure auf und bringt das Chlorsilber durch mehrtägliches Stehenlassen der stark verdünnten Lösung zur Abscheidung. Das eingeeugte Filtrat hiervon wird in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt (siehe Rothes Methode, Eisen, S. 136), wobei alles Gold in die ätherische Lösung geht. Aus dieser wird nach Zusatz von etwas Wasser der Äther abdestilliert, das Chlorid in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zugeben eines kleinen Überschusses von wässriger schwefliger Säure und Erwärmen alles Gold im reinsten Zustande abgeschieden. Man wäscht es aus, trocknet, glüht es im Porzellantiegel oder schmilzt es in einem glattwandigen Tontiegel (Fig. 43) und walzt es aus.

Eine wesentliche Verbesserung der Münzprobe rührt vom Münzwardein Bock (Chem.-Ztg. **21**, 973; 1897; **22**, 358; 1898; **23**, 522; 1899) in Hamburg her. Er vermeidet die mit Goldverlusten verbundene Kupellation, indem er die Probe hochhaltigen „bankfähigen“ Goldes in einem kleinen Graphittiegel mit dem nötigen Silber legiert, das Korn ausplattet, nochmals einschmilzt, das dann hergestellte Röllchen in gewöhnlicher Weise zweimal mit Salpetersäure auskocht und den geringen Silberrückhalt elektrolytisch, unter Benutzung sehr verdünnter Salpetersäure (1 Volumen HNO_3 von 1,2 spez. Gew.: 5 Volumen H_2O) als Elektrolyten, durch 10 Minuten lange Einwirkung eines Stromes von höchstens 1 Ampere pro Quadratdezimeter, bezogen auf die negative Elektrode, eine Platinschale, in Lösung bringt.

Die Prüfung dieses Verfahrens im Hamburgischen Staatshüttenlaboratorium (durch Witter und Bock) gab vorzügliche Resultate. Leider eignet es sich nicht für sprödes Gold, das sich auch in der Legierung mit Silber gewöhnlich weder strecken noch walzen läßt, dagegen ist es sehr brauchbar für geschmeidiges Gold und geschmeidige Gold-Silber-Kupferlegierungen.

Einfluß der Platinmetalle auf die Münzprobe.

Platin und Platinmetalle sind im Münzgolde häufig enthalten und recht unerwünscht; Gold mit einem höheren Gehalte davon wird nicht von den „Münzen“ gekauft und wird vorher geschieden.

Geringe Mengen Platin im Golde geben sich beim Abtreiben ohne Zusatz von Silber an der rauhen, krystallinischen Oberfläche des Kornes, ein größerer Platiningehalt durch graue Farbe des Kornes zu erkennen. Man trennt das Platin vom Gold durch Kupellieren des aus der Probe erhaltenen Röllchens mit dem achtfachen Gewichte Silber und Blei, Auskochen mit HNO_3 , Wägen des Staubgoldes, Wiederholen des Legierens mit Silber, Auskochens usw., bis Gold von konstantem Gewicht erhalten wird. (Cl. Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure. Zeitschr. f. anal. Chem. **13**, 369; 1874.)

Über elektrolytische Trennung und Schnelltrennung des Goldes von Platin siehe S. 47.

Sehr geringe Gehalte an Platin im Gold werden beim Probieren leicht übersehen; will man darauf fahnden, so muß die Quartation mit Schwefelsäure vorgenommen (S. 282), das Gold in Königswasser gelöst (Abscheidung von Ag als AgCl) und das Platin aus der Lösung als Platinsalmiak abgeschieden werden.

Nach Vanino und Seemann bewirkt man die Trennung des Goldes vom Platin durch Fällen des ersteren aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mittels H_2O_2 ; aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Platin in der Siedehitze durch H_2S als Sulfid, das durch Rösten im Porzellantiegel in das Metall umgewandelt wird.

Nach Priwoznik (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, 325) geht Platin bis zu 2% vom Goldgewicht mit dem Silber in die salpetersaure farblose

Lösung, die durch Spuren von Palladium weingelb, durch mehr davon bräunlich bis rotbraun gefärbt wird.

Beim direkten Abtreiben mit dem Zusatze von Quartationssilber geben sich nach Priwoznik selbst 20% Platin nicht an der Beschaffenheit des Kornes zu erkennen, wohl aber am Aussehen des aus einer solchen Legierung erhaltenen fertigen Goldröllchens.

Nach John Spiller (Journ. Chem. Soc. 71, 118; 1897 und Chem. Ztg. 21, 477; 1897) ist heiße Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 das beste Lösungsmittel für Platinsilber; sie löst mit dem Silber 0,75 bis 1,25% Platin auf. Schwache Säure (spez. Gew. 1,2) löst nur 0,25% Platin; stärkste Säure ist ungeeignet, veranlaßt Abscheidung von Platinschwarz.

Palladium kann nach Priwoznik keine Veranlassung zu groben Fehlern bei Goldproben geben, da sich selbst eine Legierung aus 102 Teilen Palladium und 1250 Teilen Silber in starker Salpetersäure vollkommen und mit rotbrauner Farbe auflöst.

Iridium im Gold gibt beim Abtreiben (mit Silber und Blei) rauhe schwarzgefleckte Körner, aus welchen rauhe, blasige, dunkelgrau bis schwarz gefleckte Goldröllchen erfolgen, welche in den aufgeplatzten Blasen Iridium erkennen lassen.

Iridium und Osmiumiridium werden gewöhnlich in den Scheideanstalten vor dem Affinieren (mit Schwefelsäure) des mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte Silber legierten Goldes dadurch aus der Legierung entfernt, daß man sie nach dem Umrühren $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden im Tiegel stehen läßt. Iridium und Osmiumiridium gehen auf den Boden.

Rhodium läßt den Goldgehalt zu hoch finden. Iridium und Rhodium bleiben fast vollständig ungelöst, wenn man die betreffenden Goldröllchen mit verdünntem Königswasser behandelt.

Ruthenium gibt dem abgetriebenen Korne große Neigung zum Spratzen. Nach dem Erkalten ist es an den nicht gespratzten Stellen grauschwarz angelauten und blau und grün schillernd.

Osmium geht als Überosmiumsäure beim Abtreiben fort.

Güldischprobe oder Staubprobe

für Gold-Silber-Kupferlegierungen und goldhaltiges Silber.

Man treibt $2 \times 0,5$ g der Legierung mit dem 16—32fachen Gewichte Probierblei ab, ermittelt durch den Verlust den Gehalt der Legierung an unedlen Metallen, legiert das Korn, wenn nötig, mit Silber und scheidet durch Auskochen mit Salpetersäure usw.

In kupferreichen Gold-Silberlegierungen bestimmt man nach C. Whitehead und Titus Ulke (Chem. Ztg. 22, Rep. 69; 1898) in den amerikanischen Münzen und in großen New-Yorker Handelslaboratorien die Edelmetalle in folgender Weise: 10 g der Probe werden mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) durch Kochen gelöst, die Lösung zu 300 ccm verdünnt, das Gold auf einem Filter gesammelt, dieses getrocknet, 2,5 g Kornblei auf das Filter geschüttet, zusammengerollt, das kleine Paket in schon auf einem Ansiedescherben einge-

schmolzenes Blei (5 g) eingetaucht, nach kurzem Ansieden ausgegossen, der König entschlackt und abgetrieben.

Das heiße Filtrat vom Gold wird mit einer hinreichenden Menge Kochsalz versetzt und dann durch Druckluft heftig aufgerührt. Bei mehr als 0,06% Silber in der Legierung ballt sich das Chlorsilber in 30 Minuten gut zusammen. Wegen der Goldspuren wird durch ein doppeltes Filter abfiltriert und 2,5 g Kornblei in das Filter gegeben.

Man trocknet es auf einem Ansiedescherben oberhalb der Muffel, läßt dann das Papier in der Muffel veraschen, gibt 15 g Blei und 0,5 g Borax hinzu und siedet bei niedriger Temperatur an. Der auf ein Gewicht von etwa 4 g verringerte Werkbleikönig wird abgetrieben, und das gewogene Korn geschieden.

Randolph van Liew (Eng. and Min. Journ. 1900, 69, 469 und 498; Chem. Ztg. 24, Rep. 147; 1900) sucht den Goldverlust bei der Lösung von edelmetallhaltigem Kupfer in Salpetersäure durch Abkühlung zu verringern. 1 Probiertonne (29,166 g) Späne werden mit 350 ccm Wasser und 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; die Lösung ist erst in 24 Stunden beendet. Dann wird Luft durch die Lösung geblasen, 2–4 ccm Normalkochsalzlösung zugesetzt, der Niederschlag nach 12 Stunden auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. In das getrocknete Filter werden 4–6 g Probierblei gegeben, das Filter auf einem Ansiedescherben außerhalb der Muffel verascht und das Ansieden mit Zusatz von 3–4 g Glätte und 3–4 g Boraxglas ausgeführt. Darauf Kupellation und Scheidung. Während die Goldverluste beim Auflösen des Materials in heißer Salpetersäure 28,9–51,9% betragen, werden sie nach diesem Verfahren auf 0,85 bis 1,98% verringert. Siehe auch „Silber“ S. 259.

Nach C. Offerhaus „Analytische Schnellmethoden amerikani-scher Kupferhütten“ (Metall und Erz 1917, 276) wird Gold und Silber durch Ansieden von 10 Einwagen von je $\frac{1}{20}$ assayton (1 A. T. = 29,166 g) mit dem 30fachen Gewicht Probierblei, Verschlacken und Kupellieren bestimmt. Scheidung der gewogenen Körnchen mit verdünnter HNO_3 , 1:9.

Verlustlose Goldbestimmung durch Lösen der vorher analysierten Kupferspäne in heißer, konzentrierter H_2SO_4 usw. 1 Probiertonne der nach der Schachbrettmethode von allen Barren entnommenen und gut durchmischten Späne wird in einem 750-ccm-Becherglas mit 10 ccm einer Mercurinitratlösung (die in 500 ccm 100 g Hg enthält) geschüttelt, bis das Kupfer vollständig amalgamiert ist. Dann werden 80 ccm konzentrierte H_2SO_4 zugegeben und bis zur erfolgten Lösung erhitzt, was nur 20 Minuten erfordert. Nach der Abkühlung werden zunächst 100 ccm kaltes Wasser zugesetzt, gemischt und mit weiteren 450 ccm heißen Wassers und Erwärmen alles CuSO_4 gelöst. (Abscheidung von CuS hat beim Erhitzen des Cu mit konzentrierter H_2SO_4 nicht stattgefunden.) Man filtriert durch ein 12,5-cm-Doppel-filter, wäscht mit heißem Wasser, wischt das Becherglas mit Filtrier-papier aus und bringt dieses auf das Filter. Das nasse Filter wird auf

einem 2,5zölligen Ansiedescherven (der vorher durch darin eingeschmolzene Glätte glasiert war) verascht, 30 g Probierblei zugesetzt, verschlackt und der etwa 12 g wägende Regulus abgetrieben. Die Scheidung erfolgt mit verdünnter HNO_3 , 1 : 5.

Von Blicksilber löst man nach Lindemann (Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 361; 1877) 10 g in einem langgestreckten Kolben in 80—100 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2), dekantiert die Silberlösung in einen Literkolben, kocht das Staubgold nochmals mit Salpetersäure, dekantiert wieder, wäscht wiederholt mit heißem, destilliertem Wasser, vereinigt alle Waschwässer in dem Literkolben, sammelt das Gold im Tontiegelchen, trocknet, glüht und wägt.

Die Silberlösung kühlt man auf Zimmertemperatur ab, verdünnt genau auf 1 l, nimmt davon 100 ccm (entsprechend 1 g Einwage) und titriert das Silber darin mit Rhodanamon nach Volhard (siehe „Silber“ S. 269).

Zinn- und zinkhaltige Goldlegierungen werden nach Oelmichen (Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 133; 1895) mit der 20fachen Menge Probierblei und $\frac{1}{4}$ der Einwage Borax 3 Minuten lang angesotten, das Werkblei abgetrieben usw.

Quartation mit Cadmium nach Balling.

(Österr. Zeitschr. 1879, Nr. 50; 1881, Nr. 3.)

Diese viel angewendete Methode läßt sich ohne Abtreiben in der Muffel ausführen und gestattet außerdem eine genaue Bestimmung des Silbers in ein und derselben Probe.

Nach Kraus (Dinglers Journ. 236, 323; 1880 und Berg- und Hüttenm. Ztg. 1880, 219) gibt sie in der folgenden Modifikation richtige Resultate: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel über der Gas- oder Spiritusflamme etwa 3 g Cyankalium ein, trägt 250 mg der Legierung (Münzgold) und das $2\frac{1}{2}$ fache Gewicht Cadmium ein, schwenkt nach dem Einschmelzen desselben um, wobei eine silberweiße und wie Quecksilber bewegliche Legierung entsteht. Nach dem Erkalten spült man das Cyankalium mit Wasser fort, bringt das Korn (bei doppelter Einwage beide Körner) in einen Goldscheidekolben, übergießt mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), setzt eine verkohlte Erbse oder Linse hinzu und erhitzt andauernd, bei Feingold-Einwage bis zu 1 Stunde. Alsdann wird dekantiert, einmal mit heißem Wasser gewaschen, 10 Minuten mit stärkerer Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ausgekocht, dekantiert, mit heißem Wasser gewaschen und 5 Min. mit Wasser ausgekocht, abgegossen, der Kolben mit Wasser gefüllt, das Gold (beide Körner) in einem Goldglühtiegel (Tontiegelchen) gesammelt, getrocknet, geglüht und die Körner einzeln oder zusammen gewogen.

Hat man die abgegossenen Säuren und die Waschwässer gesammelt, so kann man daraus (nach dem Eindampfen) das Silber als Chlorsilber fällen oder den Silbergehalt durch Titration nach Volhard ermitteln. Die Cadmiumlegierung ist spröde, läßt sich nicht ausplatteln, deshalb

ist langes Auskochen des Kornes mit HNO_3 notwendig, ebenso zuletzt Auskochen mit Wasser zur Entfernung eines Rückhaltes von Cadmiumnitrat.

Goldbestimmung in verschiedenen Legierungen.

Kupferreiche Legierungen probiert man am besten auf nassem Wege (siehe S. 297). Solche mit geringem Kupfergehalte treibt man nach Kerl mit Zusatz von Silber (etwa dem 3fachen des vermutlichen Goldgehaltes) ab, weil sonst etwas Kupfer im Goldkorne bleibt.

Aus Goldamalgam destilliert man nach Kerl das Quecksilber ab (Kaliglasretorte) und siedet den Rückstand von schwammigem Gold bei ganz langsam steigender Temperatur mit dem 8fachen Gewichte Probierblei an.

Blei- und Wismutgoldlegierungen werden direkt abgetrieben, arme vorher konzentriert.

Goldhaltiges Antimon wird nach Smith (Chem. News 67, 195; 1893) in folgender Weise probiert: 500 grains (je 0,0648 g) gepulvertes Antimon werden im Tiegel mit 1000 grains Glätte, 200 grains Salpeter und 200 grains Soda im Windofen $\frac{1}{4}$ Stunde in dunkler Rotglut geschmolzen, die Schmelze in einen Einguß entleert, der König abgetrieben. Die Schlacke von der Tiegelschmelzung wird mit 500 grains Glätte und 20 grains Holzkohlenpulver eingeschmolzen, der Bleikönig ebenfalls abgetrieben.

Weißgold. Unter dieser Bezeichnung werden neuerdings dem Platin ähnlich aussehende Legierungen von Gold (735–755 Tausendteile) mit Palladium (60–110 Tausendteile), Rhodium (7–12 Tausendteile), Platin (2–3 Tausendteile), Kupfer (20–42 Tausendteile), Nickel (19–108 Tausendteile), Eisen (4–5 Tausendteile), in einer hellgrauen Probe außerdem 70 Tausendteile Cadmium und 61 Tausendteile Zink enthaltend, zur Fassung von Juwelen, Herstellung feiner Ketten usw. als Ersatz für Platin in den Handel gebracht, die auch in bezug auf Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, sowie Schwarzwerden im Gebrauch dem Platin nahestehen. L. Schneider (siehe „Handels-Platin“) teilt in der zitierten Abhandlung nachstehenden Analysengang mit: 1000 „me“ (0,5 g) der Legierung werden in einem Gemisch von 5 ccm konzentrierter HNO_3 und 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, dann kurze Zeit gekocht, mit 50 ccm Wasser verdünnt und, wenn keine Abscheidung von Chlorsilber erfolgt, sogleich mit 5 ccm einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak versetzt. Unter mehrmaligem Umschwenken wird zum Kochen erhitzt, dann abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, und das Filter samt Gold in einem Quarztiegel verascht und gewogen. Das vollständig ausgefallene Gold enthält eine geringe Menge Palladium; Lösung und Fällung (wie oben) werden deshalb wiederholt.

Die beiden Filtrate werden auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit 1–2 Tropfen schwacher Salzsäure und Wasser aufgenommen, zu 300 ccm verdünnt und flott H_2S eingeleitet. Hierbei fallen

die Sulfide der Platinmetalle, des Kupfers, Cadmiums und des Zinks vollständig aus. Im Filtrate kann man (nach dem Eindampfen zur Verjagung des H_2S und Oxydieren mit einigen Tropfen Bromwasser) das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd und im Filtrate hiervon das Nickel nach Brunck-Tschugaëff (siehe S. 493) mit Dimethylglyoxim fällen und als solches oder als NiO wägen. Die Sulfide der Platinmetalle und des Cu, Cd und Zn werden samt Filter in einem Quarztiegel in der Muffel erhitzt und in mäßiger Rotglut kurze Zeit abgeröstet. Nach dem Glühen verbleibt das Platin metallisch, das Palladium und das Rhodium an wechselnde Mengen Sauerstoff gebunden, Kupfer, Cadmium und Zink als Oxyde zurück. Bei der Behandlung des Rückstandes mit erwärmter, verdünnter Salpetersäure (1 Säure: 2 Wasser) bleibt Rhodium (eventuell Iridium) ungelöst zurück. Die Lösung dampft man unter Zugabe von 0,5 g Kaliumchlorid zur Trockne, bis zum Vertreiben der freien Säure, gibt dann 5 ccm Wasser, endlich 100 ccm 95%igen Weingeist hinzu und läßt einige Stunden bedeckt stehen. Palladium scheidet sich mit dem Platin als ziegelrotes, krystallinisches K_2PdCl_4 ab, das ebenfalls in starkem Weingeist fast unlöslich ist. Zur Abscheidung von Pd und Pt als Metalle löst man den mit Weingeist ausgewaschenen Niederschlag in heißem Wasser, säuert mit wenig Salzsäure an, leitet H_2S ein und glüht schließlich die abfiltrierten, ausgewaschenen und getrockneten Sulfide bei reichlichem Luftzutritt. Nach dem Wägen beider Metalle löst man das Gemisch in wenig Königswasser und trennt die Chloride in der durch mehrfachen Abdampfen mit Salzsäure von freier HNO_3 befreiten Lösung, nach dem Abdampfen mit einem Überschuß einer 10%igen Chlorammonlösung mittels 30%iger Salmiaklösung, in welcher das Palladiumammonchlorid löslich ist. Die Behandlung des Platinsalmiaks ist S. 310 beschrieben; man wägt das Platin als solches. Dampf man das, alles Palladium enthaltende Filtrat mit Zusatz von etwas HNO_3 ab, so scheidet sich die hochrote, krystallinische Palladi-Verbindung $PdCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ aus, die nach dem Erkalten mit starker Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet und durch vorsichtiges Glühen in Palladium übergeführt wird. Es wird ebenfalls als Metall gewogen.

Nach W. Schmidt (Zeitschr. f. anorg. Chem. 80, 335; 1913) läßt sich Palladium in schwach saurer Palladosalzlösung in der Siedehitze mit einer kalt gesättigten Lösung von α -Nitroso- β -Naphthol in 50%iger Essigsäure quantitativ als voluminöser, rotbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NO_2)_2Pd$ ausfällen, der nach dem Auswaschen mit heißem Wasser im Quarztiegel (wegen des schwer verbrennenden Paracyans am besten in der Muffel) eingäschert und in wägbares Palladium umgewandelt wird. Platin und die übrigen Platinmetalle werden durch das Reagens nach Schmidt nicht gefällt.

Im vorliegenden Falle wird das Platin zweckmäßig zunächst (wie oben) als Platinsalmiak abgeschieden und das Palladium im Filtrat nach dem älteren Verfahren (von Cohn und Fleißner) bestimmt. Will man das Verfahren von W. Schmidt zur Trennung des Pd vom Pt benützen, dann wird das Filtrat vom Pd-Niederschlage mit Salzsäure eingedampft und das Platin nach dem Zusatze von Natriumformiat-Lösung und

sehr zeitraubendes Erhitzen in unerwünscht fein verteilter Form als Platin-Schwarz abgeschieden.

Aus dem Filtrate von der Ausfällung der Doppelchloride des Pd und Pt mit Chlorkalium (siehe oben) verdampft man nach dem Zusätze von etwa 30 ccm Wasser den Alkohol, macht stark salzsauer, fällt das Kupfer mit H_2S als Sulfid (das durch Rösten in CuO übergeführt und als solches gewogen wird) und trennt Cadmium und Zink im Filtrat nach S. 485 „Cadmium“. Dieses wird zweckmäßig als $CdSO_4$, das Zink, nach Überführung des ZnS -Niederschlages durch Rösten in ZnO , als solches gewogen.

Sonstige Legierungen von Gold mit Platin und Platinmetallen siehe unter „Platin“ S. 315.

Elektrolytische Goldbestimmungen (S. 47) werden selten ausgeführt.

Goldähnliche Legierungen geben nach R. Weber auf der mit Alkohol und Äther gereinigten Oberfläche beim Betupfen mit einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorid einen schwarzen Fleck; Goldlegierungen und selbst sehr schwach vergoldete Metalle werden hierbei nicht verändert. Lösungen von Höllenstein und Goldchlorid wirken wie Kupferchlorid. Auf dem Probiersteine verschwindet das Abgeriebene, der Strich, von goldähnlichen Legierungen beim Betupfen mit starker Salpetersäure.

Sehr schwache Vergoldung gibt sich noch zu erkennen, wenn man nach R. Finkener ein 0,1–1,5 g wiegendes, mit Alkohol und Äther abgespritztes Stück der betreffenden Legierung in einem Becherglase mit 0,5–10 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) übergießt. Es zeigen sich dann sehr bald Goldfitterchen auf dem Boden und auf der Lösung schwimmend.

Behandelt man einen feuervergoldeten Gegenstand in derselben Säure, so erscheinen die mehr zusammenhängenden stärkeren Goldfitter auf der Unterseite rau und dunkler gefärbt.

Platin.

Platinerze, das Metall selbst, die Platinmetalle und ihre Legierungen kamen früher selten zur Untersuchung in chemisch-technischen Laboratorien.

Zum Zwecke der Gehalts- und Wertermittlung wurden sie hauptsächlich in den Laboratorien der Platinfirmen (in Petersburg, Hanau, Frankfurt a. M., Paris, London, New-York) und der Scheideanstalten analysiert, zu denen ja auch die schadhaft gewordenen Platinapparate der Schwefelsäurefabriken, der Laboratorien, die Kontaktmassen usw. zum Zwecke der Umarbeitung zurückgelangen.

Seitdem jedoch sehr bedeutende Mengen von Platin als solches und noch mehr in Form von Legierungen (mit Iridium, Palladium, Ruthenium, Kupfer und Eisen) von den Juwelieren zur Fassung von Edelsteinen verarbeitet werden, ferner der Wert des Platins und noch mehr der des Iridiums (wegen neuerer Verwendung des reinen Metalls in der Uhren-

fabrikation) eine enorme Steigerung erfahren hat, werden jetzt viel häufiger Analysen dieser Fabrikate und Fabrikationsabfälle verlangt.

Die genaue Trennung der einzelnen Platinmetalle voneinander ist bekanntlich immer noch mit Schwierigkeiten verknüpft.

Rohmaterialien für die Darstellung des Platins und der Platinmetalle sind:

1. das natürliche, gediegene Platin, welches durch Waschprozesse aus dem Seifengebirge gewonnen wird und gewöhnlich von Gold, Osmium-Iridium und vielen spezifisch schweren Mineralien (Chromenstein, Titaneisen, Magnetit, Zirkon, Spinell usw.) begleitet ist;

2. der Sperrylith, PtAs_2 , mit wenig Rhodium und Antimon, kommt nur in Kanada zusammen mit Nickelerzen vor;

3. die bei der Affination von Gold-Silber-Legierungen und die bei der elektrolytischen Scheidung und Reinigung des Goldes erhaltenen Platinmetalle;

4. in den 30er bis 50er Jahren des 19. Jahrhunderts geprägte und kurze Zeit in Verkehr gewesene russische Platinmünzen in 3-, 6- und 12-Rubelstücken.

Das Rohplatin (Waschplatin) enthält nach Kerl (Muspratts Chemie, 4. Aufl., VII (1898), S. 260) durchschnittlich 80–86% Platin, 1–8% Iridium, 1–8% Osmium-Iridium, 0,25–2,0% Palladium, 0,4–3% Rhodium und Ruthenium, 5–13% Eisen und Kupfer und 1–4% Sand. Im uralischen Platinerz beträgt der Gehalt an Iridium, Rhodium und Palladium zusammen meist 4–5% und der hauptsächlich aus Osmium-Iridium bestehende Rückstand vom Lösen mit Königswasser ca. 8%.

Gute Erze besitzen gewöhnlich das spez. Gew. 16–17; größere, von Chromenstein usw. durchwaschene Stücke sind erheblich leichter. Verfasser ermittelte das spezifische Gewicht eines derartigen Stückes Eisenplatin von Nischne-Tagilsk zu 12,304.

Platinerz-Analyse. A. Classen (Ausgewählte Methoden der anal. Chem., I, 259–328; 1901) gibt eine eingehende Beschreibung der Trennungsmethoden der Platinmetalle und der Analyse von Platinerz, Platinrückständen und Platinlegierungen.

Von neueren Veröffentlichungen seien hervorgehoben: J. Hoifman (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], 40, 22; 1915), ausführliche Beschreibung der quantitativen Analyse von Platinerzen. Ferner: Louis Dupare, unter Mitwirkung von C. H. Holtz, S. Thuringer und M. Wunder (Helv. chim. Acta 2, 234; Referat im Chem. Zentralbl. 1919, IV, 715) „Über eine neue Methode zur Analyse der Platinerzminerale und über die chemische Zusammensetzung der Platinvorkommen des Urals“.

Probiermethoden für Erze. (Ausführliches in Muspratt-Stohmanns Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.) Ursprünglich wurden die Erze nur auf nassem Wege probiert und auch verarbeitet, jetzt bestehen beide Prozesse in einer Kombination trockener und nasser Methoden.

a) Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege nach Deville und Debray¹⁾.

1. Sandgehalt (Quarz, Chromit, Titaneisen usw.). Man schmilzt mehrere Durchschnittsproben von je 2 g mit 7–10 g Feinsilber unter einer Decke von 10 g Borax in kleinen, glattwandigen Tontiegeln (Goldglühtiegeln) erheblich über Silberschmelzhitze ein, rührt den Borax mehrfach mit einem tönernen Pfeifenstiele um, läßt erkalten und trennt Borax und Tiegelmasse vollständig von dem Regulus, wenn nötig, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure.

Die Differenz der Gewichte von Erz + Silber und dem Gewichte des Regulus gibt das Gewicht des Sandes.

2. Goldgehalt. Eine Durchschnittsprobe von 10 g wird einige Stunden hindurch mit mehrfach erneuten kleinen Quecksilberzusätzen gekocht und mit heißem Quecksilber ausgewaschen. Man filtriert die vereinigten Quecksilberportionen durch ein Papierfilter mit durchlocheter Spitze, destilliert das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte ab, glüht den Rückstand von schwammigem Gold stark und wägt ihn. Man findet so den Goldgehalt ziemlich genau, meist unbedeutend zu niedrig.

Nach W. Dupré löst sich in Platinschalen elektrolytisch gefälltes Gold leicht in einer mit Chromsäure gesättigten Kochsalzlösung auf, ohne daß Platin dabei angegriffen wird, was Classen²⁾ bestätigt. Dieses Lösungsmittel für Gold dürfte demnach auch für die Bestimmung des Goldgehaltes in Platinerzen geeignet sein, der sich der Auflösung durch Quecksilber entzogen hat.

3. Platiningehalt. 50 g Erz, gemischt mit 75 g Probierblei und 50 g reinem Bleiglanz, werden in einem hessischen Tiegel eingeschmolzen, eine Decke von 15 g Borax gegeben, mit einem tönernen Pfeifenrohre so lange umgerührt, bis alle Körner gelöst sind, allmählich auf Silberschmelzhitze gebracht, 50 g Glätte eingetragen und kurze Zeit noch stärker erhitzt. Die Platinmetalle (außer Osmium-Iridium) legieren sich mit dem Blei, Osmium-Iridium sammelt sich auf dem Boden an. Das durch die Einwirkung des geschmolzenen Schwefelbleies (Bleiglanz) entstandene Schwefelkupfer und Schwefeleisen wird durch die zuletzt zugegebene Glätte oxydiert und die Oxyde verschlackt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, läßt man den Tiegel erkalten, entschlackt den ca. 200 g wiegenden König und sägt den untersten Teil (etwa $\frac{1}{10}$ vom Ganzen) ab und wägt das Abgesägte. Die Hauptmenge der spröden Bleilegierung nebst den Sägespänen wird gewogen, gepulvert und ein Neuntel davon auf der Kapelle abgetrieben. Hierbei verbleibt ein sehr bedeutender Bleirückhalt von mindestens 6–7% beim Platin.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 56, 385. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, 256. Wunder und Thuringer (Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 660; 1913; Chem.-Ztg. Repert. 1913, 678) teilen eine Abänderung der Methode mit.

²⁾ Classen, Quant. Analyse der Elektrolyse, 4. Aufl., Berlin 1897, S. 189. In der 6. Aufl. 1920, 162, wird diese, auf 70–80° erwärmte Mischung zur Auflösung von auf Platin niedergeschlagenem Palladium empfohlen, obschon hier HNO₃ als Lösungsmittel anwendbar ist und sofort eine reine Metalllösung liefert.

den man nach Deville und Debray im kleinen Kalkofen durch oxydierendes Schmelzen mittels der überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Knallgasflamme vollständig entfernt. Um dies zu umgehen, kann man das bleihaltige Platin mit dem 5–6fachen, genau gewogenen Gewichte Silber und Zusatz von Probierblei bei hoher Temperatur in der Muffel abtreiben. Die Gewichtszunahme des Silbers gibt den Platingehalt von einem Neuntel der Masse an, mit 9 multipliziert den der ganzen oberen Partie der Bleiplatinlegierung.

(Die zu dünnem Blech ausgewalzte Silber-Platinlegierung kann durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure von 64° Bé, die nach Steinmann kein Platin auflöst, geschieden werden.)

Der abgesägte untere Teil, etwa ein Zehntel des großen Blei-Platinregulus wird zerstoßen, mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und ebensoviel Wasser zur Auflösung des Bleies längere Zeit erwärmt, der aus Osmium-Iridiumkörnchen und -blättchen und Platinschwarz bestehende Rückstand mit heißem salpetersauren Wasser und zuletzt mit reinem heißen Wasser durch Dekantieren vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dann löst man das Platin daraus mit heißem Königswasser auf, wäscht, trocknet und wägt das unveränderte Osmium-Iridium. Man findet so den Gesamtgehalt an Platin (nebst Platinmetallen) und an Osmium-Iridium.

Das im Erz enthaltene reine Platin beträgt 4–5% weniger als gefunden, da das Platin im russischen Platinerze sehr konstant mit 4–5% der übrigen Platinmetalle legiert ist, während der Gehalt an Osmium-Iridium erhebliche Schwankungen aufweist.

b) Nasse Proben für Erze.

In der Petersburger Münze werden 5–10 g goldfreies Erz mit mehrfach erneutem Königswasser [1 Volumen HNO_3 (spez. Gew. 1,34) und 3 Volumen Salzsäure (spez. Gew. 1,18)] 8–10 Stunden hindurch in einer Porzellanschale digeriert, bis keine gelbe Lösung mehr entsteht. Die durch Eindampfen etwas konzentrierte Lösung von Pt, Ir, Pd, Rh usw. wird mit konzentrierter Salmiaklösung versetzt, der durch Iridium rotgefärbte Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und schwach gegläht. Durch lange fortgesetztes Digerieren des Ir-haltigen Platinschwammes mit stark verdünntem Königswasser (1:4–5) bei 40° C geht nur Platin in Lösung. Aus der Differenz zwischen dem Gewichte des Ir-haltigen Platinschwammes und des Iridiums erfährt man das ausgebrachte reine Platin.

Nach dem Verfahren von Heß (Dingl. Journ. 133, 270; 1854) schmilzt man das Erz mit dem vierfachen Gewichte Zink, behandelt die sehr fein gepulverte Legierung anfangs mit schwacher, dann mit stärkerer Schwefelsäure zur Lösung des Zinks, löst darauf Kupfer und Blei durch Salpetersäure und behandelt den ausgewaschenen Rückstand mit Königswasser. Die Ausfällung des Platins usw. geschieht wie oben.

Miller (School of Mines Quart. [Columbia University, New-York] 17, 26; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, 235; Muspratt, 4. Aufl. VII, S. 270 und 271) siedet Platinerze mit Probierblei an, löst das Blei aus der Legierung durch fortgesetztes Erwärmen mit schwacher Salpetersäure von spez. Gew. 1,05, oxydiert den Rückstand durch Rösten und kocht ihn nochmals 10 Minuten mit Salpetersäure. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird als Platin (Rohplatin) gewogen. Enthält er Gold, so löst man dasselbe durch Erwärmen mit stark verdünntem Königswasser (1:5), filtriert die Platin-Goldlösung ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit stark verdünnter Salzsäure auf, fällt das Gold durch Oxalsäure, filtriert, wäscht es aus, trocknet es und treibt es mit wenig Blei ab. Die Differenz der Gewichte des Rohplatins und des Rückstandes von der Behandlung mit Königswasser + dem Goldgewicht gibt das Gewicht des in Lösung gegangenen Platins.

Aus dem bereits mit schwachem Königswasser behandelten Rückstande löst man darauf das Iridium durch Erhitzen mit starkem Königswasser auf, wobei nur Osmium-Iridium zurückbleibt.

Aus goldhaltigen Erzen erhaltene Lösungen dampft man mit Salmiakzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert das Chlorammongoldchlorid mit absolutem Alkohol und fällt aus der vom Alkohol befreiten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Gold durch Eisenvitriol. Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol wird getrocknet, der Salmiak verjagt, geglüht, das Platin daraus mit verdünntem Königswasser gelöst usw.

Platin in platinhaltigen Kupfererzen (der Rambler-Grube in Wyoming) bestimmt C. Dart (Metallurg. Chem. Eng. 10, 219; 1912; Chem.-Ztg. Report. 36, 388; 1912) in folgender Weise. Achtmal je 1 Probier- tonne (29,166 g) Erz werden mit dem 20fachen Gewicht von Probierblei angesotten, und der erhaltene König so oft mit Probierbleizusatz verschlackt, bis die Reguli ganz weich geworden sind. Man treibt darauf einzeln ab, vereinigt je 4 der Edelmetallkörnchen mit ihrem 10fachen Gewicht an Silber, treibt wieder mit Probierblei ab und behandelt die Könige mit Salpetersäure, wobei alles Platin und Palladium in Lösung geht und nur Gold zurückbleibt, das gesammelt und gewogen wird. Aus der Nitratlösung fällt man das Silber mit Salzsäure, filtriert davon ab, macht das Filtrat ammoniakalisch, säuert mit Ameisensäure an, kocht eine halbe Stunde und wägt das abgeschiedene Gemisch von Platin + Palladium. Aus der Lösung des Gemisches in Königswasser wird das Platin nach dem Abdampfen, Aufnehmen mit wenig Wasser und Salzsäure, Sättigen der Lösung mit Chlorammon und reichlichem Zusatz von Alkohol als Platinsalmiak gefällt, der nach 24 Stunden abfiltriert und durch vorsichtiges Glühen in Platin übergeführt wird.

Aus seinen Lösungen fällt man das Platin (nach Nordenskjöld und Quennessen) am besten mit Magnesium; das geglühte Metall wird mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von Magnesia behandelt.

Platinfällung als Sulfid aus schwach salzsaurer Lösung, die in 200 ccm bis 0,5 g Platin enthält, geht nach V. N. Ivanov (Ref. in der

Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, II, 245; 1918) mittels eines flotten Stromes von H_2S sehr rasch vor sich, wenn man 5 g in 100 ccm Wasser gelöstes Chlormagnesium zusetzt und die Lösung nach der Sättigung mit H_2S bis zum Verschwinden des Geruchs kocht. Das Platinsulfid wird zweimal dekantiert, auf dem Filter mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und im Tiegel verascht. Der MgCl_2 -Zusatz zerstört die kolloidale Lösung des Sulfides.

Platinierter Asbest wird mit Königswasser ausgekocht, die verdünnte Lösung nach dem Filtrieren abgedampft, dies zweimal mit Salzsäure wiederholt, der Rückstand mit wenig Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit H_2S gesättigt und wie oben gekocht usw. Zusatz von MgCl_2 ist nicht erforderlich, weil genügend Magnesia aus dem Asbest (wenn Serpentin-Asbest) aufgenommen wurde.

Untersuchung von platinverdächtigen Gesteinen

auf kombinierten, trockenem und nassem Wege.

Wegen der nachgewiesenen, sehr ungleichmäßigen Verteilung des Platins in solchen Gesteinen (Grauwacken, Sandstein usw.) werden möglichst große Proben (50 kg und darüber) im Steinbrecher zerkleinert, lufttrocken gemacht, in der Kugelmühle feingemahlen, das Pulver gut und wiederholt durchgeschaufelt und schließlich, am besten mit einem größeren Modell des Probenteilers von Jones (S. 238), eine verjüngte Probe im Gewichte von einigen Kilogramm hergestellt. Hiervon werden mindestens 4 Proben von je 200–500 g entnommen und zunächst, zur Zerstörung der meist anwesenden Kiese (Pyrit, Nickelkies), geröstet. An der Färbung des Röstgutes erkennt man den Eisengehalt (bei reichlichem Eisengehalt ist bei dem vorzunehmenden verschlackenden und verbleienden Schmelzen ein entsprechend höherer Zusatz von Holzkohlenpulver zu machen). Man stellt nun aus den Einwagen von je 2–500 g durch langsames Verrühren mit dem dreifachen Gewicht calcinierter Soda (Ammoniak-Soda), 50–100 g Bleiweiß oder Bleiacetat und 10–20 g Holzkohlenpulver in einer Porzellanreibschale eine innige Mischung her, die darauf in 3–6 Portionen, unter wiederholter Zugabe von entwässertem Borax, im geräumigen hessischen Tiegel im Koks- oder Gas-Windofen niedergeschmolzen, mit einem dicken Eisendraht wiederholt umgerührt und eine Viertelstunde im ruhigen Schmelzfluß erhalten wird. (Um späteres Reißen des Tiegels im Ofen zu vermeiden, wird er vorher über einem Kranzbrenner getrocknet und angewärmt; die Großalmeroder Tiegel sind, besonders die gepreßten, den von den Battersea Works hergestellten vollkommen ebenbürtig und viel billiger.) Die aus dem Ofen genommenen Tiegel werden nach dem Erkalten zerschlagen, die Schlacke und Tiegelreste für etwa vorzunehmendes, nochmaliges Schmelzen aufbewahrt und die Bleikönige bis zum Gewicht von etwa 10 g auf Ansiedescherben geeigneter Größe in der Muffel verschlackt. Besteht Interesse für die Feststellung des meist ganz geringen Silber-Gehaltes, dann wird zunächst einer der Könige abgetrieben und der Versuch gemacht, das Silberkörnchen mit der Kornzange

zu fassen und zu wägen. (Nicht von Silber oder Gold begleitetes Platin bleibt als graue, poröse Masse, bestehend aus Platin und Blei auf der Kapelle und läßt sich nicht quantitativ erfassen.) Das gewogene, meist weiße Edelmetallkörnchen wird zusammen mit seinem achtfachen Gewicht an Probesilber (in Körnchen vorrätig gehalten) in etwas Bleifolie (aus Proberblei) gewickelt und damit auf derselben Kapelle abgetrieben; den übrigen Werkblei-Königen setzt man die den Einwagen (2–500 g) entsprechenden Mengen Probesilber zu und treibt auf gut abgeätmeten Kapellen, zuletzt in hoher Temperatur, ab und sucht Spratzen zu vermeiden (siehe „Silber“). Die durch Abbürsten gesäuberten Körnchen werden in kleinen, mit Uhrgläsern bedeckten Porzellantiegeln mit je 10 ccm chlorfreier HNO_3 (D·1,4) auf dem kochenden Wasserbade behandelt, wobei Silber und alles Platin (auch Palladium) in Lösung geht; etwa vorhandenes Gold wird durch Abgießen der Nitratlösung isoliert, gewaschen, getrocknet, geglüht und auf der auf 0,01 mg empfindlichen Kornwage gewogen. Es muß bei der Betrachtung mit der Lupe reingelb aussehen, andernfalls hat es einen geringen Gehalt an Iridium. Die abgegossene Nitratlösung wird zur Fällung des Silbers mit wenig Salzsäure versetzt, gut umgerührt, vom Chlorsilber-Niederschlag mit Benutzung eines Glaswolle- oder Asbestfilters in eine flache Porzellanschale (10 ccm Durchmesser etwa) filtriert, das Filtrat abgedampft und dies dreimal mit je 5–10 ccm reiner, schwacher Salzsäure wiederholt, um auch die letzten Spuren HNO_3 zu entfernen. Darauf erwärmt man den Rückstand mit 10 ccm 10%iger Salzsäure, kühlt ab und spült mit ebensolcher Säure (Filtrieren ist gewöhnlich nicht nötig; ein Hauch von AgCl haftet an der Wandung der Schale) in einem 100-ccm-Meßkolben mit Glasstopfen und etwa 10 cm langem Hals, um das, gewöhnlich nur in minimaler Menge vorhandene Platin colorimetrisch mittels Zinnchlorür, nach der von Lothar Wöhler (Chem. Ztg. 31, 938; 1907) angegebenen Reaktion nachzuweisen und zu bestimmen. (Von den 100-ccm-Kolben mit etwa 10 cm langem Hals hält man eine Anzahl vorrätig, deren Halsweite (lichter Durchmesser) gut übereinstimmt, was man leicht mit Wasser nachmessen kann.)

Colorimetrische Platinbestimmung.

Höchst verdünnte Lösungen von Platinchlorid in Salzsäure, z. B. 1 mg Platin in 100 ccm, geben beim Zusatz einiger Tropfen starker SnCl_2 -Lösung und Umschütteln eine intensiv rotbraune Färbung, von kolloidalem Platin herrührend, die beim Ausschütteln mit Essigäther, auch Äther usw. in diesen übergeht. (Palladium verhält sich ähnlich, doch ist die Färbung anfangs rot und geht in braun, schließlich grün über.) Organische Substanzen, Papierfäserchen, auch Staub können eine gelbliche Färbung hervorrufen und zu Trugschlüssen führen!

Ausführung. Man setzt zu der salzsauren, alles Platin enthaltenden Lösung einige Tropfen starke SnCl_2 -Lösung aus einer gut schließenden Tropfflasche, dazu (nach R. Gans) 1 Tropfen reine Eisenchloridlösung,

schwenkt um und füllt bis zum Halsansatz mit 5%iger reiner Salzsäure nach. Dann setzt man 10 ccm Äthylacetat (Essigäther) hinzu und schüttelt kräftig durch. Der nicht von der verdünnten Salzsäure aufgenommene Essigäther scheidet sich schnell oben ab und zeigt gelbliche, bräunliche oder rotbraune Färbung, je nach dem Platingehalt der Probe. Durch vorsichtig wiederholtes Durchschütteln kann man das Volumen des Äthers verringern, zweckmäßig bis zu einer Marke, welche 2 ccm abgrenzt. In den 100-ccm-Kölbchen mit gleicher Halsweite bereitet man sich (wenn überhaupt eine Färbung in der Probelösung eingetreten war) dadurch ätherische Vergleichslösungen, daß man sie ebenfalls mit 5%iger Salzsäure usw. bis zum Kolbenhals beschickt und verschiedene Zusätze von vorrätig gehaltener Platinchloridlösung macht, z. B. von einer solchen, die im Kubikzentimeter mindestens 1 mg Platin enthält und unverändert aufbewahrt werden kann. Man beschrifte z. B. zuerst ein Vergleichskölbchen mit 0,1 ccm der Platinlösung, entsprechend 0,1 mg Platin, setze SnCl_2 und 10 ccm Äthylacetat hinzu, schüttle durch und verringere das Volumen des Äthers durch Wiederholung auf 2 ccm, wie dies bei der Probe geschehen ist. Durch den Augenschein ergibt sich, ob die Probe mehr oder weniger als 0,1 mg Platin (in den 2 ccm) enthält. Mit Hilfe stets neu bereiteter Vergleichslösung (Platinzusätze zum Inhalt desselben Kolbens sind nicht zulässig!) erreicht man bei einiger Übung sehr bald Übereinstimmung mit der Färbung des 2 ccm Äthylacetat in dem Probekölbchen. Die Färlung hält sich kaum einen Tag unverändert. Wenn 200 g des platinverdächtigen Gesteins angewendet wurden, ergibt die sehr deutliche bräunliche Färbung von 0,1 mg Platin einen Platingehalt von 0,5 g pro Tonne (1000 kg). In deutschen „Platinerzen“, mit denen sich Verfasser längere Zeit beschäftigte, waren in keinem Falle wägbare Platinausbeuten bei der Untersuchung zu erhalten; das Metall wurde daher stets colorimetrisch und nach dem vorbeschriebenen Verfahren bestimmt. (Natürlich muß man sich bei derartigen Untersuchungen sehr davor hüten, durch Fahrlässigkeit Platin in die Proben gelangen zu lassen; so ist z. B. die Kugelmühle vor jeder Benützung durch Vermahlen von etwa 1 kg Glasbruch zu reinigen.)

Alkalijodide färben die Platinchlorwasserstoffsäure in stark verdünnter wässriger Lösung intensiv kirschrot (nicht braun, wie in den meisten Lehrbüchern angegeben), in sehr starker Verdünnung rosenrot, durch gelöstes $\text{K}_2(\text{PtJ}_6)$, und so kann man auch mittels Jodkalium sehr geringe Mengen von Platin nachweisen und colorimetrisch bestimmen. Da aber Spuren von Eisen bei der Ausführung der Bestimmung (aus Staub und der käuflichen Salzsäure) in die Probe geraten und durch Eisenchlorid frei gemachtes Jod die Färbung beeinflusst, verdient die Zinnchlorürmethode unbedingt den Vorzug.

Über elektrolytische Abscheidung des Platins siehe „Elektroanalyse“ S. 44.

Das Verhalten des Platins und der Platinmetalle bei der Goldprobe (Röllchenprobe) ist S. 295 erörtert worden.

Handelsplatin.

Ganz reines Platin, wie es nach dem von Mylius und Foerster (Ber. 25, 665; 1892) gefundenen Wege auch industriell, z. B. von W. C. Heraeus, Hanau, für wissenschaftliche Zwecke hergestellt wird, ist sehr weich, äußerst dehnbar, verliert aber leicht die Form und ist stark der Abnutzung unterworfen. Man legiert daher das Metall (soweit es nicht schon Iridium von der Herstellung enthält) fast immer mit einigen Prozenten Iridium, und zwar in früherer Zeit, als man für dieses im Platinerz stets vorkommende Metall noch wenig Verwendung hatte, gewöhnlich mit 5%, ohne jeden Aufschlag. Aus solchen Legierungen hergestellte Schalen, Tiegel usw. für den Gebrauch in den Laboratorien und in der chemischen Industrie stehen am häufigsten in Anwendung. Manche Gegenstände, z. B. Drahtnetzkatoden für Schnellektrolyse, werden neuerdings aus Legierungen mit 20% und darüber Iridiumgehalt (mit entsprechendem Preis-Zuschlag für das Iridium) hergestellt, besitzen hohe Festigkeit und sind auch chemisch widerstandsfähiger als reines Platin.

Im Juweliergewerbe legt man keinen besonderen Wert auf die Widerstandsfähigkeit des Platins gegen starke Säuren und seine Schwerschmelzbarkeit, hier genügt gute Metallfarbe, Haltbarkeit, ohne sich zu oxydieren und abzufärben. Die graue Farbe des reinen Platins wird durch Legieren mit dem fast weißen Palladium bedeutend heller; zur Härtung sucht man an Stelle des sehr kostspielig gewordenen Iridiums billigere Metalle zu verwenden.

Untersuchungen von Handelsplatin sind im k. k. Generalprobieramt in Wien in großer Anzahl ausgeführt worden; aus der Abhandlung des Direktors dieses Instituts, Leopold Schneider („Chemisch-analytische Untersuchungen über das Platin des Handels“, Jahrbuch der k. k. montanistischen Hochschulen. 1913, IV; auch als Separat-Abdruck, Wien 1914, Manzsche k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung, Kohlmarkt 20, erschienen) ist der nachstehende Gang der Analyse entnommen. 0,5 g des möglichst dünn ausgeplatteten Materials werden in 25 ccm Königswasser (5 ccm starke HNO₃, 20 ccm ebensolche Salzsäure) unter mäßigem Erwärmen gelöst; die Lösung ist in einigen Stunden beendet. Platin und Palladium lösen sich schon in verdünntem Königswasser, aber auch Iridium, Rhodium und Ruthenium, welche jedes für sich selbst durch Digerieren mit starkem Königswasser in Lösung gehen, werden in der Legierung mit Platin, und zwar in den Mengenverhältnissen, in denen sie im Handelsplatin vorkommen, durch Erwärmen mit Königswasser gelöst. Die Auflösung wird jedoch durch ihre Gegenwart etwas verzögert. Platin mit 30% Iridiumgehalt soll in Königswasser unlöslich sein. Die Farbe reiner Platinlösung ist lichtgelbbraun, durch Ir, Cu und Fe wird die Färbung verdunkelt, während 4% Pd die Lösung nicht merklich dunkler färben.

Die Lösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis nahezu zur Trockne eingedampft. Ist Palladium vorhanden, so ist es als Chlorid in die Lösung gegangen. Durch das Abdampfen wird es jedoch teilweise reduziert und es bildet sich eine bräunliche, in Wasser

unlösliche Kruste am Rande der konzentrierten Lösung. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht diese wieder in Lösung. Läßt die eben genannte Erscheinung eine größere Beimengung von Palladium erkennen, so wiederholt man das Eindampfen unter neuerlicher Zugabe von Salzsäure. Man verdünnt schließlich mit etwas Wasser und beobachtet, ob nicht ein weißer Niederschlag von Chlorsilber die Lösung trübt. Die eventuell abfiltrierte Lösung wird mit einer wässrigen Lösung von 1 g Salmiak versetzt und neuerdings auf dem Wasserbade eingedampft, endlich so lange erwärmt, bis die verbleibende Salzmasse nicht mehr nach Salzsäure riecht, sodann digeriert man den Rückstand kurze Zeit mit 5 ccm Wasser, setzt 100 ccm 95⁰/₁₀₀igen Weingeist hinzu und läßt nach dem Verrühren 24 Stunden stehen. Salmiak ist im Überschuß vorhanden und scheidet sich mit dem Ir-haltigen Platinsalmiak zum Teil in dünnen Krystallblättchen aus. Man filtriert und wäscht mit 95⁰/₁₀₀-igem Alkohol aus. Im Rückstand verbleiben das Platin (Spuren bis 0,1 mg bleiben in Lösung), ferner das Iridium und das Ruthenium als die entsprechenden Chlorammon-Doppelverbindungen. Auch das Eisen verbleibt zum größten Teil im Rückstand. Palladium und Rhodium, welche durch das Abdampfen der salzsauren Lösung teilweise in niedere Chlorierungsstufen übergegangen sind und deren Verbindungen mit NH₄Cl in Weingeist ziemlich leicht löslich sind, verbleiben zum größten Teile in Lösung. Anwesendes Palladium färbt das alkoholische Filtrat gelblich, 5 mg färben deutlich gelb.

Der Platinsalmiak wird samt dem noch feuchten Filter in einem Quarzglasiegel vorsichtig und allmählich erhitzt, schließlich stark geglüht und der Platinschwamm gewogen. Die Zersetzung usw. geschieht am besten in der Muffel, und zwar erhitzt man den Quarziegel mit Inhalt eine halbe Stunde vor der Muffel stehend, sodann rückt man den Tiegel auf den vordersten Rand der glühend heißen Muffel und beläßt ihn dort eine halbe Stunde, wobei das verkohlte Filter abglüht, endlich stellt man den Tiegel in den heißesten Teil der Muffel und glüht 10 Minuten lang, läßt erkalten und wägt den Tiegel samt Platinschwamm nach einer Stunde, nach erlangter Gewichtskonstanz. (Sein Gewicht ist infolge der größeren Oberflächenattraktion etwas größer als das der gleichen Menge Platindraht; bei 0,5 g Platin erhält man 0,25–0,5 mg Mehrgewicht.) Das unbedingt gleichmäßige und allmähliche Erhitzen bis zur vollständigen Zersetzung der Doppelchloride gelingt nur mit Hilfe der Muffel ohne Verlust! Das Filtrat vom Platinsalmiak enthält neben einer sehr geringen Menge in Lösung gebliebenen Platins alles Palladium und Rhodium, ferner die verunreinigenden Schwermetalle Kupfer und Eisen, eventuell Nickel usw. Ein großer Teil des Eisens ist jedoch mit dem Platinsalmiak zurückgeblieben. In das Filtrat leitet man H₂S ein, wodurch neben dem fast nie fehlenden Kupfer auch die in der Lösung befindlichen Platinmetalle gefällt werden, Platin selbst nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, dann aber vollständig. Der Niederschlag wird geröstet und gewogen. Beim Behandeln mit verdünntem Königswasser (10 Tropfen HNO₃, 40 Tropfen Salzsäure, mit Wasser zu 2 ccm verdünnt) bleibt Rhodium unlöslich zurück. (Das

Metall geht beim Glühen an der Luft in RhO über, mit 86,54 ($\log = 1,93724$) % Rh-Gehalt. Beim Erhitzen und Schmelzen mit KHSO_4 gibt es eine rote Schmelze, die von 0,8 mg Rh mit 1 g KHSO_4 deutlich rot, mit 2,5 mg Rh und 1 g KHSO_4 in der Hitze intensiv rot, nach dem Erkalten orangerot gefärbt ist. Im Filtrat von dem auf einem kleinen Filter gesammelten Rhodium wird das sonst nie fehlende Kupfer nach dem Übersättigen mit Ammoniak colorimetrisch bestimmt; darauf macht man die Lösung schwach salzsauer und fällt das Palladium durch vorsichtige Zugabe von KI-Lösung, unter Vermeidung eines größeren Überschusses, als PdI_2 , das beim Glühen das Metall liefert. Dieses nimmt beim Glühen an der Luft wechselnde Mengen Sauerstoff auf und bildet einen dunkel gefärbten Schwamm, der aber beim Glühen über dem Gebläse in lichtgraues, rein metallisches Palladium übergeht.

Haben sich erhebliche Mengen Palladium oder Rhodium vorgefunden (jedes Platin des Handels enthält Palladium!), dann ist auch etwas Pd in dem anfangs erhaltenen Pt-Ir-Salmiak verblieben und es muß die Trennung wiederholt werden. Daher wird die bei der Trennung von Platin und Iridium (siehe oben) durch stark verdünntes Königswasser erhaltene Platinlösung abgedampft, nochmals mit Zusatz von 1 g gelöstem Salmiak abgedampft und (wie oben) mit 5 ccm Wasser und 100 ccm 95%igem Weingeist behandelt. Das aus diesem Platinsalmiak gewonnene schwammige Platin wird in stark verdünntem Königswasser gelöst, wobei kein oder doch nur ein ganz minimaler Iridiumrückstand hinterbleibt. Das alkoholische Filtrat vom Platinsalmiak wird nach dem Verjagen des Alkohols mit H_2S behandelt usw. wie oben. (In einem Falle lieferte z. B. das Filtrat vom ersten, Ir-haltigen Platinsalmiak 18 mg, das von der zweiten Platinfällung weitere 4 mg Palladium.) Bei der Behandlung des zuerst (siehe oben) erhaltenen Platinschwammes mit stark verdünntem Königswasser waren Iridium und Ruthenium ungelöst geblieben und gemeinsam gewogen worden. Zu ihrer Trennung schmilzt man das Gemenge 1 Stunde lang mit Ätzkali und wenig Salpeter. Bei Gegenwart von Ruthenium gibt die Schmelze mit kaltem Wasser eine schön orangefarbene Lösung von ruthensaurem Kali, die sich zur colorimetrischen Bestimmung des Rutheniums eignet. 0,5 mg Ruthenium geben mit 0,5 g Schmelze und Auflösen in 10 ccm Wasser eine sehr deutlich gelb gefärbte Lösung, die, wenn genügend Alkali vorhanden, tagelang unverändert bleibt. 9 mg Ruthenium in der Schmelze färben 100 ccm wässrige Lösung stark gelb. Iridium verbleibt hierbei als schwarzer Rückstand (Iridiumoxyd IrO_2). Dieser löst sich in konzentrierter Salzsäure mit veilchenblauer Farbe. Allmählich geht die Farbe in Dunkelgrün und beim Erwärmen in Rotbraun über. Das in den zuerst erhaltenen Platinschwamm gegangene Eisen wird durch Schmelzen mit KHSO_4 in dem Quarztiegel über dem Gebläse und Auflösen der Schmelze in Wasser in Lösung gebracht und aus dieser durch Ammoniak gefällt, schließlich als Fe_2O_3 gewogen. Den Rest Eisen bestimmt man, wie auch etwa vorhandenes Nickel in dem Filtrat vom H_2S -Niederschlag (von Cu und Pd) durch

Behandeln des von H_2S befreiten und oxydierten Filtrats mit Ammoniak, Abfiltrieren des Eisenhydroxyds und Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim. Zur Kontrolle der Bestimmung von Eisen und Nickel wird zweckmäßig eine besondere Einwage von 0,5 oder 1 g in Königswasser gelöst, der Abdampfungsrückstand wiederholt mit Salzsäure eingedampft, mit schwacher Salzsäure aufgenommen, die Platinmetalle aus der verdünnten und erhitzten Lösung zusammen mit Kupfer durch H_2S gefällt und im eingedampften Filtrat hiervon Fe und Ni bestimmt.

Platinproben des Handels.

Bezeichnung der Handelsware	In 1000 Teilen sind enthalten						
	Platin	Iridium	Palladium	Rhodium	Ruthenium	Kupfer	Eisen
a) Uhrkettenglieder, 1,5 mm stark.	969	1,5	21	Sp.	Sp.	7	1
b) Karabiner, 3 mm stark	975	7,6	8	Sp.	Sp.	8	1
c) Kettenglieder, dünne	941	3	28	5	Sp.	20	3
d) Platinspiralen, feine.	944	6,5	20	1,5	Sp.	24	4
e) Platinblech, für Ju- weliere	940	8	30	1,5	Sp.	16	4
f) Platinschroten der Juwelierfirma A. E. Köchert	936	10	52	1	Sp.	Sp.	Sp.
g) Platinblech des Ju- weliers Jul. Bachl. . .	953	28	—	—	14	1	4
h) Platindraht für Ju- weliere	927	67	—	—	—	1	4
i) Alter Platindeckel . .	978	9,5	7	1	Sp.	2,5	2
k) Pariser Platintiegel (S. Stern, 1877) . . .	979—987	5,6—14	—	—	—	2,2—6,7	3
l) Platintiegel von W. C. Heraeus, Hanau „Wagners Jahrbuch“, 1872)	969	25,6	Sp.	2	0,2	—	2

Platinschwamm

von der elektrolytischen Goldscheidung herrührend

(von L. Schneider, l. c.).

„Aus der Mutterlauge nach der elektrolytischen Goldscheidung wird das Platin (usw.) durch Salmiak gefällt, gewaschen und schließlich ausgeglüht. Derartig gewonnenes Platin ist verunreinigt durch Reste der Mutterlauge und durch Eisen, welches mit dem Platinsalmiak mitfällt. Da Platinschwamm sehr schwierig völlig rein auszuwaschen ist, so fehlen die ge-

nannten Verunreinigungen aus der Mutterlauge nie, und zwar sind diese durch das mehr oder weniger leichte Eindringen des Waschwassers in den Schwamm, darin ungleich verteilt, so daß es schwer wird, eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen. In den dem Generalprobieramt (zu Wien) vorgelegten Proben war ausnahmslos der Eisengehalt die vorwiegendste Verunreinigung, was besonders zu beachten ist, weil die analytische Trennung des Eisens vom Platin besonderer Beachtung bedarf. Ein direktes Auslösen des Eisens durch Auskochen mit Salzsäure gelingt nicht. Von einer Platinschwammprobe, welche 11 Tausendstel Eisen enthielt, konnten durch mehrere Stunden langes Auskochen mit Salzsäure nur Spuren Eisen ausgezogen werden. Besser gelingt das Auslaugen des Eisens, wenn man den Platinschwamm mit Kaliumbisulfat schmilzt und dann mit Wasser sorgfältig auslaugt. Um einen richtigen Durchschnitt aus dem Probematerial zu erhalten, entnimmt man an verschiedenen Stellen des Schwammes Stichproben, löst die gewogene Menge dieses in Königswasser auf und dampft auf dem Wasserbade ab. Nach dem Verdünnen wird das etwa abgeschiedene Silberchlorid abfiltriert und von der gemessenen Lösung ein aliquoter Teil zur analytischen Bestimmung des Platins und der Platinmetalle nach der vorher beschriebenen Methode verwendet. Einer besonderen Beobachtung bedarf hierbei der Eisengehalt. Um das Eisen aus dem durch die Analyse erhaltenen Platinschwamm völlig auszulösen, wird er mit mehreren Gramm KHSO_4 in einem Quarztiegel überdeckt, anfangs gelinde, schließlich über dem Gebläse bis zur lebhaften Rotglut erhitzt, und das Ferrisulfat mit dem Kaliumsulfat durch heißes Wasser (und etwas H_2SO_4) ausgezogen. Nur so gelingt es, durch einmalige Schmelzung sämtliches Eisen aus dem Schwamm zu lösen. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei dieser Art der Auslösung des Eisens auch etwa vorhandenes Palladium zum Teil in Lösung geht, und das Gewicht des Platinschwammes nach dem Schmelzen und Auslaugen auch um diese Palladiummenge verringert wird. Handelt es sich daher bloß um die Bestimmung des Platins samt den Platinmetallen, so wird man nur das durch das Schmelzen mit KHSO_4 in Lösung gegangene und gewogene Fe_2O_3 von dem vor dieser Schmelzung bestimmten Gewichte des Platinschwammes in Abzug bringen.“

Handelsplatin und nominell reines Platin.

Durch ihre Abhandlung „Über die Platinanalyse“ (Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt. Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 1; 1914) haben F. Mylius und A. Mazzucchelli höchst wertvolle Beiträge zur Erkennung der Platinmetalle nebeneinander, ihrer quantitativen Bestimmung und ihrer Trennung geliefert, die im Original studiert werden müssen. Von dem vielseitigen Inhalt der Arbeit seien besonders hervorgehoben: Die analytische Erkennung der Platinmetalle (qualitative Reaktionen der Gramm-Literlösungen der Chloride, nebst tabellarischer Übersicht; Übersicht der Trennungen; Gang zur Auffindung von Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, je 1 mg in einer Chloridlösung).

Quantitative Analyse unreinen Platins (Vorprüfung; Platinerz; Quantum zur Analyse), ferner Prüfung und Verbesserung der Methoden zur Trennung der Platinmetalle voneinander, ein besonderes und im einzelnen beschriebenes Verfahren für die qualitative Analyse des technischen Platins, schließlich ein Verfahren für die analytische Feststellung der Verunreinigungen im nominell „reinen“ Platin, im Anschluß an den von Finkener vorgeschlagenen und von Mylius und Foerster (Ber. 25, 665; 1892) erprobten Weg zur Reinigung des Metalls. — Auf diesem letzterwähnten Wege hat W. C. Heraeus, Hanau, Platin mit nur 0,01% an Verunreinigungen industriell hergestellt.

Untersuchung der Abfälle von der Platinverarbeitung

(nach Leopold Schneider, l. c.).

Die Verwertung der Abfälle, deren Menge bis über ein Drittel des Rohmaterials beträgt, ist für die Juweliere von großer materieller Wichtigkeit. Es ist nahezu unmöglich, von dem sehr ungleichartigen Material (Schrotung, Feilung und Gekrätz) eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen. Dasselbe besteht erfahrungsgemäß aus reinen Platinabfällen in Form von Blech, Ring- und Kettenstückchen, Draht oder Spiralen gemischt mit plattierter Ware aus Gold- oder Silberlegierungen, ferner Feilung und Kehrlicht, endlich auch Beimengungen unedler Metallbestandteile, Stahlspiralen und -federn, verschiedenen Kittabfällen usw.

Einschmelzung der zur Zerstörung der organischen Verunreinigungen vorher gebrannten Massen liefert Barren oder Zaine, in denen Pt, Au und Ag sehr ungleichmäßig verteilt sind. Nur wenn das Platin mit reichlichen Silbermengen, etwa dem 8—10fachen Gewicht legiert ist, kann man durch Einschmelzen und Granulieren (in bewegtem Wasser) Probematerial von gleichmäßiger Zusammensetzung erhalten. Nach den im Generalprobieramt gesammelten Erfahrungen erhält man durch Zusammenschmelzen der Abfälle mit dem dreifachen Gewicht Blei leicht schmelzbare und dünnflüssige Legierungen, die nach dem Umrühren mit einem Eisenstab und Ausgießen in dickwandige eiserne Formen Zaine mit gleichmäßiger Verteilung des Platins usw. liefern.

Größere Mengen Kupfer stören hierbei, da das Blei nur etwa 6% Cu auflöst.

Platinfeilung und Platinschroten werden in Mengen von je 100 g abgeglüht und mit 300 g Blei, etwas Glätte und Borax im Tontiegel im Windofen eingeschmolzen, die Legierung mit einem Eisenstabe gut durchgerührt und sofort in eine eingefettete, dickwandige Metallform gegossen. Wegen der völlig gleichmäßigen Verteilung der Edelmetalle genügt es, von einem Ende des Zains eine Probe abzuschlagen und für die Analyse zu verwenden. Gekrätz wird nach dem Abglühen gestampft und gesiebt, und größere Metallkörnchen für sich geschmolzen. Reichlich vorhandene kleinere Teile von Edelmetallen werden unter Zugabe von Quarzsand auf der Hartgußplatte feingerieben, um sie damit für die Verbleiung vorzubereiten. 200 g Gekrätz (bei reichem Gekrätz weniger) werden mit 500 g Glätte, 100 g grobgepulvertem Glas, 100 g Borax,

100 g calcinierter Soda und 10 g Mehl im Tontiegel niedergeschmolzen, dann rührt man den dünnflüssigen Inhalt gut durch, nimmt den Tiegel aus dem Feuer, stellt ihn auf eine dicke, eiserne Platte, taucht nach etwa 10 Minuten vorsichtig in Wasser, zerschlägt den ganz abgekühlten Tiegel, entschlackt die Bleilegierung, bestimmt ihr Gewicht und entnimmt durch Abschlagen mit dem Meißel Proben für die Untersuchung auf dokimastischem Wege (S. 303f.). Ein aliquoter Teil des Werkbleis, in dem etwa 100 mg Platin vermutet werden können, wird mit 1000 mg Probesilber (goldfreies Feinsilber, elektrolytisch gefällt, eingeschmolzen, granuliert) sehr heiß abgetrieben, das gewogene Korn ausgeplattet, wiederholt mit Schwefelsäure von 64° Bé ausgekocht, Platin + Gold auf einem kleinen Filter gesammelt, nach dem Veraschen gewogen und in bekannter Weise geschieden.

Platinlegierungen.

Bestimmung von Gold, Silber und Platin in Legierungen und Erzen nach Trenkner, von der staatlichen Münze in Berlin (Metallurgie 9, 103; 1912). Durch eine Vorprobe wird der annähernde Gehalt von Au + Pt ermittelt, indem man zunächst 500 Gewichtsteile oder „millièmes“ (1000 millièmes = 500 mg) mit größerem Proberbleizusatz, der je nach der Menge der vorhandenen unedlen Metalle auf 3–15 g zu bemessen ist, in der Muffel bei einer Temperatur von 900–950° abtreibt. Das stets noch Reste von unedlen Metallen, namentlich von Blei enthaltende Korn wird mit heißer (nicht siedender) konzentrierter H_2SO_4 behandelt, dadurch das Silber entfernt und das zurückbleibende Gold + Platin gewogen. Bei der Hauptprobe werden wieder 500 Gewichtsteile (doppelt) eingewogen, soviel reines Silber zugesetzt, daß das Verhältnis von Pt + Au: Ag = annähernd 1:10 ist, und mit der erforderlichen Bleimenge abgetrieben. Man wägt das Korn, ermittelt den Verlust an Silber aus einer gleichzeitig abgetriebenen Legierung ähnlicher Zusammensetzung und rechnet ihn dem Gewicht des Korns hinzu. (Der Silberverlust kann 5–35 Gewichtsteile betragen; er ist abhängig von der Höhe der Temperatur, der angewendeten Bleimenge, der Silbermenge, der Zusammensetzung der zu untersuchenden Legierung und der Art der Coupelle oder Kapelle.) Es ergibt sich so aus dem Gewichte des Korns, nach Abzug der zugesetzten Silbermenge, der Gold-Platin - Silbergehalt. (Bei dem Abtreiben mit größerem Silberzusatz erhält man ein ganz bleifreies Korn, auch tritt hierbei kein merkbarer Verlust an Gold und Platin ein!). Man trennt mit heißer, nicht siedender H_2SO_4 , dekantiert und wiederholt die Behandlung, wäscht den Rückstand dreimal im Kölbchen mit heißem Wasser aus, filtriert die Waschwässer und die vorsichtig mit Wasser verdünnte, saure Ag_2SO_4 -Lösung durch ein aschenfreies Filter, sammelt den Rückstand durch Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kolbens in einem Porzellantiegel, trocknet und glüht ihn mit dem Filter gelinde, vorn in der Muffel. Der zusammenhängend gebliebene Rückstand (Au + Pt) wird in möglichst wenig Königswasser gelöst, der größte Teil der Säure

verdampft, die Lösung mit Wasser verdünnt, vom Chlorsilber abfiltriert und so etwa 150 ccm der Au und Pt enthaltenden Flüssigkeit erhalten. Das Gold und das Platin fällt man darauf nacheinander mittels Hydrazinchlorhydrat (oder Sulfat). Zunächst das Gold aus der auf 18–20° gehaltenen Lösung durch Zusatz von 15–20 ccm Salzsäure (D. 1,19) und ungefähr 1 g Hydrazinchlorhydrat, durch einstündiges Stehenlassen und zeitweiliges Umrühren, damit sich das ausfallende Gold zusammenballt. Nach dem Filtrieren, Veraschen und Glühen wird das (oft etwas platinhaltige) Gold aus dem kleinen Porzellantiegel in das Wägeschälchen gebracht und gewogen. Es wird darauf mit wenig Blei und der 5–8fachen Menge Silber abgetrieben und das erhaltene Korn, wie bei der Güldischprobe mit Salpetersäure gekocht. Alles Silber und etwa vorhandenes Platin gehen in Lösung, das reine Gold wird gewogen; die Gewichts Differenz ist Platin, das der Hauptmenge zugerechnet wird. Um dieses zu fällen, wird das Filtrat vom Gold zur Entfernung des größeren Teils der Salzsäure abgedampft, verdünnt und das Platin (nach P. Jannasch) durch Übersättigen mit Ammoniak und 10 Minuten langes Sieden metallisch und quantitativ ausgefällt, wozu der vorhandene Überschuß von Hydrazinchlorhydrat in allen Fällen genügt. Nach den mitgeteilten Beleganalysen, ausgeführt mit Einwagen der reinen Metalle (Au, Pt, Ag und Cu), ergibt sich die Brauchbarkeit und die Genauigkeit der Methode.

Aus Erzen und Gekrätzen durch die Ansiede- oder die Tiegelprobe erhaltene Werkbleikönige werden abgetrieben und die Körnchen wie oben behandelt.

Silber-Platinlegierungen (nach L. Schneider, loc. cit.). Solche mit etwa 300 Tausendteilen Platingehalt besitzen ziemliche Festigkeit und laufen nicht an, wie Silber; sie finden deshalb in der Juwelierindustrie vielfach Anwendung. Solche mit 200 Tausendteilen sollen schon minderwertig sein, doch kommen sogar Legierungen mit nur 100⁰/₀₀ Platin in den Handel.

Vorprobe: 500 mg werden mit 2 g Blei heiß abgetrieben (wobei etwa vorhandene kleine Mengen unedler Metalle entfernt werden), das Korn ausgeplattet, zweimal mit Schwefelsäure von 64° Bé (nach Steinmann) ausgekocht, das auf einem kleinen Filter gesammelte Platin nach dem Veraschen gewogen, und ein etwaiger Goldgehalt in bekannter Weise bestimmt und in Abzug gebracht. — Hauptprobe: 500 mg Legierung werden mit 100 mg Probegold und 500 mg Feinsilber mittels 2 g Blei in der Muffel heiß abgetrieben, das Korn wird ausgewalzt und die Scheidung mit H₂SO₄ wie oben ausgeführt. Man fand z. B. beim Abtreiben einer Silberplatinlegierung (500 mg mit 2 g Blei) und Behandlung mit Schwefelsäure 116,2 mg Platin, dagegen beim Abtreiben derselben Legierung mit Zusatz von 100 mg Gold und 500 mg Silber 119,6 mg Platin.

Platinreichere Legierungen mit Silber und Kupfer dienen zur Herstellung nicht rostender Schreibfedern; sie werden wie vorstehend untersucht.

Platin in Anodenschlamm

von der Schwarzkupfer-Elektrolyse.

Die Bestimmung des Gehalts an Platinmetallen deckt sich mit dem Gange der Gewinnung derselben nach dem amerikanischen Patent 1315660, der Nichols Copper Co. (Chem. Metall. Eng. **21**, 642; 1919; Metall und Erz **1920**, 430).

Nach William C. Ferguson (Nichols Copper Co.) wird der sulfatisierend geröstete Anodenschlamm zunächst mit Wasser, darauf mit verdünnter H_2SO_4 gelaugt und aus der hauptsächlich CuSO_4 und Ag_2SO_4 enthaltenden Lösung das Silber als Chlorid gefällt. Der Rückstand wird mit Königswasser behandelt und das im Ungelösten enthaltene AgCl mit Natriumthiosulfat ausgezogen. Aus der mit Königswasser erhaltenen Lösung wird das Gold durch Ferrosulfat gefällt, das Filtrat sättigt man mit SO_2 und erwärmt es bis auf 95°C , bis sich Tellur in merklichen Mengen abscheidet. Der sämtliche Platin, Palladium und etwa Cuprochlorid enthaltende Niederschlag wird abfiltriert und unter Zugabe von etwas festem Natriumnitrat (nach der Zerlegung des Cu_2Cl_2) mit H_2SO_4 abgeraucht, wobei das Palladium in Nitrat übergeführt und löslich wird, während Platin und etwas Gold beim Aufnehmen des erkalteten Rückstandes mit Wasser zurückbleiben und abfiltriert werden. Aus der Lösung fällt man das Palladium mit FeSO_4 , frei von Te und Cu, aber mit Spuren von Pt und Au. Die Trennung von Platin und Gold wird nach dem Eindampfen der Lösung in Königswasser mit NH_4Cl bewirkt.

Palladium läßt sich in saurer Lösung (nach H. Erdmann und Makowka, Ber. **37**, 2694; 1904) von Gold, Platin, Iridium und Rhodium durch Einleiten von Acetylen trennen; es wird dadurch sofort und in Form eines leicht filtrierbaren Niederschlages gefällt, der beim Glühen reines Metall liefert.

Quecksilber.

Das wichtigste **Quecksilbererz** ist der Zinnober, der im reinsten Zustand 86,20% Quecksilber enthält. Nicht selten findet sich in ihm metallisches Quecksilber in Tröpfchen eingebettet.

Eine eigentümliche Zinnobervarietät ist der Idrialit (**Quecksilberbranderz**) von Idria, ein Gemenge von Zinnober mit Idrialin (einem Kohlenwasserstoffe von der Formel C_6H_4 , bis zu 75% im Idrialit enthalten), Schwefelkies, Ton und Gips. Auch das **Quecksilberlebererz** und das **Stahlerz** von Idria enthalten außer Zinnober Idrialin, Bitumen und kohlige Substanzen in sehr schwankenden Mengen.

Die meisten sonstigen **Quecksilbermineralien** (**Quecksilberhornerz** oder **Kalomel**, **Selenquecksilber**, die Silberamalgame mit sehr abweichenden **Quecksilbergehalten**) kommen nicht in größeren Mengen vor und sind nicht Gegenstand chemisch-technischer Untersuchungen. Besonders zu erwähnen ist, daß in manchen ungarischen und tiroler **Fahlerzen** bis zu 17% Quecksilber vorkommen.

Am häufigsten wendet man bei der Untersuchung von Quecksilbererzen die schnell auszuführende Eschkasche Goldamalgameprobe an, die sehr befriedigende Resultate gibt. Destillationsproben, bei denen das Quecksilber als solches aufgefangen wird, sind fast nur als Betriebsproben in Anwendung, rein analytische Proben auf nassem Wege gar nicht, doch wird der Quecksilbergehalt der Erze vereinzelt auf elektrolytischem Wege bestimmt.

a) Destillationsproben auf Quecksilber.

Durchschnittsproben im Gewichte bis zu 2 kg werden, mit dem halben bis dem ganzen Gewichte von schwarzem Fluß gemischt, in Steinzeugretorten oder eisernen Retorten oder Röhren bis zur hellen Rotglut erhitzt und die Quecksilberdämpfe durch Wasserkühlung verdichtet.

Recht gute Resultate gibt die im kleineren Maßstabe auszuführende Quecksilberbestimmung durch Destillation nach dem Verfahren von Heinrich Rose (Rose - Finkener, Handbuch der anal. Chem. II, S. 187 u. f.). Die Quecksilberverbindungen (Zinnober, Kalomel, Sublimat, Sulfate usw.) werden in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre durch mäßiges Glühen mit reinem Ätzkalk zerlegt, die Quecksilberdämpfe durch Kohlendioxyd aus dem Rohre getrieben und durch Abkühlung verdichtet:

In das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungrohr (30 bis 45 cm lang, 10–15 mm weit) bringt man zunächst eine 25–50 mm starke Schicht von grob gepulvertem Magnesit (besser als Kreide oder NaHCO_3), darauf die Mischung von Erz mit gebranntem Kalk, eine Schicht Ätzkalk und einen losen Asbestpfropfen. Das Ende des Rohres zieht man vor der Glasbläserlampe dünn aus und biegt es im stumpfen Winkel nach unten. Durch vorsichtiges Aufstoßen der horizontal gehaltenen Röhre wird die lose eingefüllte Beschickung verdichtet und Raum für das später entwickelte Kohlendioxyd geschaffen. Man legt das Rohr in den etwas geneigten Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vor der Mischung von Kalk und Erz liegenden Ätzkalk allmählich bis zum Glühen, darauf die Mischung selbst und den Magnesit. Das ausgezogene Rohrende taucht in ein Kölbchen unter Wasser, hier sammelt sich das meiste Quecksilber an; durch Abschneiden des Rohrendes und Herunterspülen der darin sitzenden Tröpfchen vereinigt man letztere mit der Hauptmenge des Quecksilbers. Dasselbe wird in einen tarierten Porzellantiegel geschüttet, das Wasser abgegossen, der Rest mit Fließpapier entfernt, der Tiegel kurze Zeit im Luftbade (besser einige Stunden im Exsiccator neben Schwefelsäure) getrocknet und mit dem Quecksilber gewogen.

Diese Methode muß angewendet werden, wenn die Probesubstanz erhebliche Mengen von Quecksilbersalzen (Cl-Verbindungen, Sulfate) enthält, weil diese sich bei der Ausführung der allgemein üblichen Eschkaschen Methode zum Teil unersetzt verflüchtigen. Quecksilberhaltige Fahlerze destilliert man mit dem gleichen Gewichte von Eisenbohrspänen aus Glasretorten ab, usw. Gerösteten Erzen setzt man außerdem die gleiche Menge Glätte zu.

b) Eschkasche Golddeckel- oder Goldamalgamprobe.

Diese vorzügliche Methode ist besonders in Idria ausgebildet worden. Als Apparat benutzt man einen Porzellantiegel von der Meißener Form (etwa 45 mm hoch, oben 48 mm, unten 22 mm weit, 50 ccm Inhalt) mit plangeschliffenem Rande und einen dazu passenden ca. 10 g schweren Deckel aus Feingold von der Form der Platintiegeldeckel, jedoch mit einer Vertiefung von 6–8 mm (Fig. 44).

Nach Cl. Winkler sind Deckel aus Feinsilber ebenso brauchbar, doch läßt sich ein minimaler Quecksilberbeschlag auf solchen nicht mit Sicherheit erkennen.

Von Erzen mit einem Quecksilbergehalte bis zu 1% wendet man 10 g an, von solchem mit 1,5–10% 5 g, von sehr reichen 0,5–2 g. Durch eine Vorprobe mit 1 g Substanz bestimmt man den annähernden Gehalt. Man mischt das Erz im Tiegel mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile (besser ist das Ferrum limatum der Apotheker), gibt eine 5–10 mm hohe Decke von Eisenfeile, legt den gewogenen Gold- oder Silberdeckel auf, drückt ihn durch vorsichtiges Auflegen einer ebenen Metallplatte fest an den Tiegelrand an, füllt die Vertiefung des Deckels mit destilliertem Wasser und erhitzt den Tiegelboden 10–15 Minuten lang stark durch eine Gas- oder Spiritusflamme. Verstellt den Tiegel in einen Ring aus Asbestpappe, wodurch der obere Teil des Tiegels und der Deckel gegen unnötiges Erhitzen geschützt werden. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, gießt das Wasser aus, spült den Deckel oben und unten mit Alkohol ab, trocknet ihn auf einem Uhrglase 2–3 Minuten über einem kochenden Wasserbade und wägt ihn nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf einem tarierten Tiegel oder Uhrglase. Durch allmähliches Erhitzen über der kleinen Bunsenflamme (unter dem Digestorium vorzunehmen) wird dann das Quecksilber verflüchtigt.

Bei zu großer Einwage haftet entsprechend viel Quecksilber am Deckel, der dann vorsichtig abzuspolen ist. Da in diesem Falle auch der Deckel leidet, er ist nach dem Verdampfen des Quecksilbers sehr rau und liegt später nicht mehr fest auf dem Tiegelrande auf, so führt man mit Erzen von unbekanntem Gehalte zweckmäßig eine Vorprobe aus.

Geringe Quecksilberverluste sind bei dieser Probe unvermeidlich. In Idria werden nach Balling folgende Ausgleichsdifferenzen hinzugerechnet:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
0,0– 0,4 ‰	0,04 ‰
0,4– 0,7 „	0,06 „
0,7– 1,0 „	0,08 „
1,0– 3,0 „	0,15 „
3,0– 5,0 „	0,20 „
5,0–10,0 „	0,25 „
10,0–20,0 „	0,35 „
20,0–30,0 „	0,45 „
30,0 und darüber	0,50 „

Bitumenhaltige Erze geben, wenn sie nur durch Eisen zerlegt werden, teerartige Destillationsprodukte, welche sich auf und in dem Quecksilber ansammeln und nicht durch bloßes Abspülen des Deckels entfernt werden können. Setzt man der Erzeisenmischung Mennige hinzu (Eschka), so erfolgt zwar eine vollständige Verbrennung des Bitumens, zugleich aber eine geringe Bleiverflüchtigung und oberflächliche Oxydation des Quecksilbers.

Zur Vermeidung der hieraus entstehenden Fehler führt man nach Kroupa (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1890, 150) in Idria die Eschkasche Probe in folgender Abänderung aus: Man mischt reichere und reiche Erze mit feingesiebt und gut ausgeglühtem Hammerschlag, gibt eine Decke von solchem und obenauf Zinkoxyd. Ärmere und arme Erze werden mit geglühtem Bariumcarbonat gemischt, die Mischung mit Hammerschlag und Zinkweiß bedeckt.

Die Einwage beträgt für arme Erze 10 g, reichere 2 g, Stupp 0,5 g; den Hammerschlag (10 g) mischt man mit einem Glasstabe ein, bedeckt dann die Mischung mit 10 g Hammerschlag und gibt obenauf etwa 3 g Zinkweiß.

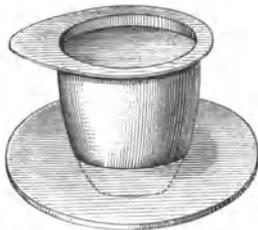


Fig. 44. Tiegel mit Golddeckel.

Biewend (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1902, 441; Chem.-Ztg. 27, 400; 1903) hat die Eschkasche Probe wesentlich verbessert. Er empfiehlt, nur so viel Substanz einzuwägen, daß der Quecksilbergehalt 0,2 g nicht überschreitet. Statt des Eisenpulvers wendet Biewend Kupferfeile an; das Gemisch wird zur besseren Abhaltung der strahlenden Wärme von dem Goldamalgam mit gebrannter Magnesia bedeckt.

Die Austreibung des Quecksilbers wird in zwei Abschnitten bewirkt. Zunächst wird die Hauptmenge des Quecksilbers bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert, nach dem Erkalten des Tiegels ein zweiter Golddeckel aufgelegt und nun zur Rotglut erhitzt. Zum Schutze des Deckels gegen die Wärme der Flamme ist der Tiegel in den Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt, wie dies vom Verf. empfohlen. Nach Biewend betragen die Verluste selbst bei reinem Zinnober nicht über 0,2%. Übrigens soll Jordan in Clausthal schon 40 Jahre früher als Eschka das Quecksilber in der gleichen Weise bestimmt haben.

Ehrmann und Slaus-Kantschieder (Chem. Ztg. 26, 201; 1902) fanden, daß die Eschka-Methode nicht brauchbar für stark pyritische Erze ist. Sie untersuchten solche dalmatinischen Erze durch Erhitzen im Chlorstrom (Fresenius, Quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 493) und beschreiben außerdem eine etwas abgekürzte Methode auf nassem Wege.

In Amalgamen (Gold-A., Silber-A.) bestimmt man den Quecksilbergehalt gewöhnlich durch Abdestillieren aus Glasretorten oder Eisenretorten und Wägen des zurückbleibenden Edelmetalls nach dem Abtreiben auf der Kapelle aus der Differenz.

Die in der Zahnheilkunde benutzten Amalgame (Kupfer-A. usw.) werden, ca. 1 g Substanz, in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom ganz allmählich bis zum Glühen erhitzt, und der Quecksilbergehalt aus dem Glühverluste ermittelt.

In Cadmium-Amalgamen und Antifrikationsmetallen bestimmt man das Quecksilber besser direkt, durch Fällung aus der Auflösung als Chlorür, mittels phosphoriger Säure, die man durch Schütteln einiger Tropfen Phosphortrichlorid mit Wasser frisch bereitet. Zinn und Antimon werden vorher durch Behandlung der Legierung mit starker HNO_3 (spez. Gew. 1,4), 20 ccm auf 1 g Substanz, Verdünnen mit Wasser und 5 Minuten Kochen abgeschieden.

Elektrolytische Bestimmungsmethoden (S. 57) haben Eingang in die Praxis gefunden.

Kroupa fand (1906) bei der Prüfung der verschiedenen, für die Bestimmung des Quecksilbergehaltes in Erzen vorgeschlagenen elektrolytischen Methoden, daß alle in bezug auf Schnelligkeit der Ausführung von der Eschkaschen Methode (S. 319 u. f.) übertroffen werden, und keine dieser an Genauigkeit überlegen ist.

Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen.

Wenn, mit heißer Lauge von Fett und Staub befreites Quecksilber keine blanke, konvexe Oberfläche zeigt, am Glase „schmiert“, und beim Umschwenken (1 ccm) in einer größeren Porzellanschale Fäden von Metall und dunkel gefärbte Striche entstehen, ist es durch andere Metalle (? Sn, Pb, Zn, Cu, Bi, Cd) verunreinigt.

Man destilliert etwa 20 g aus einer Glasretorte bis auf etwa 1 g ab und untersucht den Rückstand. Beim Auflösen in heißer HNO_3 (spez. Gew. 1,2) etwa sich abscheidende Zinnsäure wird nach dem Kochen mit Wasserzusatz abfiltriert, das Filtrat zur Abscheidung des Bleies mit H_2SO_4 abgedampft und aus dem Filtrate davon Quecksilber, Kupfer und Wismut durch H_2S gefällt. Heiße Salpetersäure löst Cu und Bi aus dem Niederschlage auf; Kupfer erkennt man an der Blaufärbung der Lösung beim Übersättigen mit Ammoniak, Wismut an der weißen Fällung von basischem Nitrat, wenn man die im Reagensglase stark eingekochte Lösung mit viel Wasser verdünnt.

Im Filtrate von dem Hg-, Cu-, Bi-Niederschlage kann Zink, eventuell Cadmium und Eisen nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse des Quecksilbers ist ziemlich langwierig; sie geschieht am besten nach dem Verfahren von Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 343; 1863).

Man löst 100 g Substanz in reiner, mäßig starker, überschüssiger Salpetersäure in einem Kolben auf und erhält die Lösung einige Zeit im Sieden, um anfangs entstandenes Oxydulnitrat vollkommen in das Oxydsalz überzuführen. Ein hierbei etwa bleibender Rückstand (Zinnsäure, Antimonoxyde, Bleiantimonat, ? Gold) wird abfiltriert, zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelleber geschmolzen, aus dem Filtrate vom Schwefelblei Sn und Sb als Schwefelmetalle ausgefällt, in einer

Asbestfiltrerröhre gesammelt, getrocknet und im Chlorstromer erhitzt. In dem mit etwas Salzsäure und Weinsäure versetzten Wasser der Vorlage sammeln sich hierbei die Chloride von Sn und Sb an, werden aus der Lösung durch H_2S gefällt, und der Niederschlag zunächst aufbewahrt. Auf dem Asbest des Filtrerröhrchens kann Gold zurückgeblieben sein; man behandelt mit Königswasser und prüft die eingedampfte Lösung mit Eisenvitriol.

Die saure Lösung des Quecksilbernitrats wird in eine Porzellanschale gebracht, mit 56 g (30 ccm) reiner H_2SO_4 , die vorher mit 120 ccm Wasser verdünnt wurden, versetzt, die Mischung zur Trockne gebracht und schließlich bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Nach dem Erkalten weicht man den Rückstand mit Wasser auf (wobei viel Sulfat in Lösung geht, aber auch reichlich basisches Sulfat ungelöst bleibt) und spült alles in eine 3–4 l fassende Stöpselflasche. Die Sulfate der verunreinigenden Metalle sind teils in der Lösung, teils im Niederschlage enthalten.

Zu dem Flascheninhalte setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann einen reichlichen Überschuß von Schwefelammon, schüttelt und digeriert 24 Stunden hindurch in mäßiger Wärme und unter häufigem Umschütteln. Wenn dann die über dem dichten schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht gelb gefärbt erscheint, fehlt es an Schwefelammon; man setzt in diesem Falle gelbes Schwefelammon hinzu und digeriert noch einige Stunden. Den voluminösen schwarzen Niederschlag bringt man auf ein großes Filter und wäscht ihn mit $(NH_4)_2S$ -haltigem Wasser aus.

Aus dem Filtrate fällt man durch Ansäuern mit Salzsäure und Digerieren Sn, Sb und As, läßt 2 Tage stehen, hebert die geklärte Flüssigkeit ab und bringt den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag, vereinigt mit den anfangs (aus dem in Salpetersäure Unlöslichen) erhaltenen Schwefelmetallen auf ein Filter, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, extrahiert den Schwefel mit reinem Schwefelkohlenstoff und behandelt den Rückstand auf dem Filter mit heißem gelbem Schwefelammon (wobei Spuren von Hg und Cu auf dem Filter bleiben), fällt Sn, Sb und As durch Ansäuern als Schwefelmetalle aus und trennt sie voneinander (Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., I, S. 165).

Zur Extraktion von Cu, Ag, Bi, Pb, Zn, Cd aus dem Schwefelquecksilberniederschlage spritzt man denselben mit möglichst wenig Wasser vom Filter in einen Kolben von 0,5 l Inhalt, setzt 50 ccm reine Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 1 g Ammonnitrat hinzu und erhält eine Stunde hindurch im gelinden Kochen. Durch Filtrieren und Auswaschen des nicht angegriffenen Schwefelquecksilbers erhält man sämtliche oben aufgeführten Metalle als Nitrate in Lösung. Diese wird fast vollständig eingedampft, der Rückstand etwas verdünnt und vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit überschüssiger reiner H_2SO_4 abgedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, und das Bleisulfat abfiltriert. Aus dem Filtrate hiervon, fällt man nach Zusatz von wenig Salzsäure Kupfer, Wismut und

Cadmium durch Schwefelwasserstoff und trennt sie nach Fresenius, Quant. Anal. II, S. 478,7; in Lösung bleiben Zink und Eisen, die man in einem fast ganz mit der Lösung angefüllten Kolben durch Zusatz von Ammoniak, Chlorammon und Schwefelammon und längeres Stehenlassen als Schwefelmetalle abscheidet.

Eine genaue Bestimmung des etwaigen Gehaltes an Eisen im Quecksilber setzt voraus, daß man mit vollkommen eisenfreien Reagenzien und eisenfreiem Filtrierpapier gearbeitet hat. Das extrahierte Schwefelquecksilber wird dadurch auf seine Reinheit geprüft, daß man eine Probe davon nach dem Trocknen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel (unter dem Abzuge) verflüchtigt; es darf kein Glührückstand im Tiegel bleiben.

Sauerstoffhaltiges Quecksilber gibt das gelöste Oxyd ab, wenn man es in einer Flasche häufig mit stark verdünnter Salzsäure schüttelt. Aus dem in Lösung gegangenen Quecksilber ergibt sich die Menge des im Quecksilber gelöst gewesenen Quecksilberoxyds.

A n h a n g.

Reinigung des Quecksilbers (s. a. Bd. I, S. 184).

Durch Staub, Fett usw. mechanisch verunreinigtes Quecksilber reinigt man, indem man es im dünnen Strahl in einen hohen Glaszylinder fließen läßt, der mit heißer verdünnter Natronlauge angefüllt ist. Nach dem Abspülen mit Wasser trocknet man es mit einem Handtuche in einer geräumigen Porzellanschale, gießt es zuletzt durch ein Filter mit durchlochter Spitze und hält den Rest von etwa 1 ccm auf dem Filter zurück.

Bestehen die Verunreinigungen des Quecksilbers in gelösten Metallen (Blei, Zink, Kupfer, Zinn etc.), dann reinigt man am besten auf chemischem Wege, durch Behandlung mit Säuren usw.

Häufiges Schütteln derart verunreinigten Quecksilbers mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat bringt die verunreinigenden Metalle in Lösung, auch Chromsäure — Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) ist von guter Wirkung.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren von R. Finkener, eine Abänderung desjenigen von Ulex, bestehend in einer Reinigung durch Eisenchlorid.

Man übergießt ca. 5 kg verunreinigtes Quecksilber in einer sehr starkwandigen 2-l-Stöpselflasche mit 250 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 75 ccm einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid, Liquor ferri sesquichlorati der Apotheken. Durch kräftiges Schütteln (das während 3—6 Tagen häufig wiederholt wird) findet eine Zerteilung des Quecksilbers in zahllose Tröpfchen statt, welche mit einer Schicht von Chlorür (Kalomel) überzogen sind und sich deshalb nicht vereinigen. Die gelbe Eisenchloridlösung geht in eine blaßgrüne Chlorürlösung über.

Nach mehreren Tagen spült man den Inhalt der Flasche in eine große und starke Porzellanschale von ca. 5 l Inhalt, wäscht 4mal mit

je 2 l heißem und salzsaurem Wasser durch Aufrühren und Dekantieren aus (zur Entfernung von PbCl_2 usw.), stellt dann die Schale auf ein kochendes Wasserbad, gießt die konzentrierte salzsaure Lösung von 200 g frischem Zinnchlorür zu dem Quecksilber, erwärmt unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, bis alles Quecksilber zusammen-gelaufen ist, wäscht das Quecksilber in der Schale durch fließendes Wasser, trocknet es mit sauberen Handtüchern und gießt es durch ein durchstoßenes Papierfilter in die starkwandige Porzellan-Vorratsflasche.

War das Quecksilber sehr stark verunreinigt, so wird ein entsprechend größerer Eisenchloridzusatz angewendet.

Über die Reinigung erhitzten Quecksilbers mit Luft (vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 359 u. 443; 1921).

Kupfer.

Für die Untersuchung kupferhaltiger Substanzen (Erze, Rohprodukte, das Metall und seine Legierungen) stehen fast ausschließlich nasse Proben in Anwendung. Die trockenen Proben sind umständlich, zeitraubend und zumeist ungenau. Nur beim Probieren von Erzen mit gediegenem Kupfer, wie es auf den Hüttenwerken am Oberen See (mit Einwagen von 25–50 g) üblich, erhält man genaue Resultate.

Die Untersuchungsmethoden für den nassen Weg sind sehr zahlreich; man unterscheidet gewichtsanalytische, maßanalytische und colorimetrische. Natürlich ist die Beschaffenheit der Substanz, die anzuwendende Zeit und die geforderte Genauigkeit auch hier entscheidend für die Auswahl der Methode. Erze, Zwischen- und Rohprodukte werden nach sehr verschiedenen Methoden der drei erwähnten Gruppen untersucht, das Metall des Handels und seine Legierungen dagegen fast nur auf gewichtsanalytischem Wege.

Gegenstand der Untersuchung sind:

Kupfererze:

Gediegen Kupfer, meist sehr rein, in großen Massen am Lake Superior, Neu-Mexiko und Chile vorkommend.

Oxydische Kupfererze: Rotkupfererz (Cuprit) Cu_2O , mit 88,7% Kupfer. Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{CuH}_2\text{O}_2$, mit 57,4% Kupfer. Lasur, $2 \text{CuCO}_3 + \text{CuH}_2\text{O}_2$, mit 55,2% Kupfer. Kieselkupfer, wasserhaltige Silicate mit 35–40% Kupfergehalt. Atacamit, $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}_2\text{H}_2$, mit 59,4% Kupfer. Außerdem zahlreiche Phosphate, Arseniate und Sulfate.

Geschwefelte Erze: Kupferkies, CuFeS_2 , 34,6% Kupfer enthaltend. Buntkupferkies, annähernd Cu_3FeS_3 , mit 43–63,4% Kupfer. Kupferglanz, Cu_2S , 79,9% Kupfer. Kupferindig, CuS , mit 66,5% Kupfer. Enargit ($4 \text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$) mit 48,4% Kupfer.

Fahlerze, Sulfosalze mit As_2S_3 und Sb_2S_3 als Sulfosäuren, Cu_2S , Ag_2S , FeS , ZnS , HgS als Sulfobasen. Reich an Kupfer und arm an Silber sind die Arsenfahlerze, während die Antimonfahlerze oft einen hohen Silbergehalt besitzen; Kupfergehalt: 15–43%, Silber: 0–32%, Quecksilber: 0–18%.

Das meiste Kupfer wird aus Kupferkies gewonnen. Für Deutschland besitzt der im Mansfeldschen Gebiet vorkommende Kupferschiefer besondere Bedeutung, von dem ca. 700 000 Tonnen jährlich verhüttet werden. Er ist ein bituminöser Schiefer der Zechsteinformation, der Kupferkies, Buntkupferkies, Schwefelkies, Kupferglanz, Silberglanz und Rotnickelkies in sehr feiner Verteilung eingesprengt enthält und einen durchschnittlichen Gehalt von 2,75% Kupfer und 0,015% Silber besitzt.

Die vorerwähnten Kupfererze kommen häufig zusammen mit Bleierzen, Zinkerzen, Schwefelkies, Antimonglanz, Arsenkiesen usw. vor.

Kupfersteine (ärmere und reichere) sind im Hüttenbetriebe wie auch im Handel vielfach Gegenstand der Untersuchung. Kupfersteine sind komplexe Gemische von Schwefelmetallen, die außer Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Zink häufig auch kleinere Mengen von Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon usw. enthalten und in den technischen Laboratorien gewöhnlich nur auf ihren Gehalt an Kupfer, Blei und Edelmetall untersucht werden. Im reinsten Zustande entspricht die Zusammensetzung des Kupfersteins nahezu der Formel Cu_2S .

Die **Kupferspeisen** enthalten Kupfer, Silber, Eisen, Nickel usw., an Antimon und Arsen gebunden.

Kupferschlacken sind mit Ausnahme der Raffinierschlacken arm an Kupfer.

Schwarzkupfer ist das im Hüttenbetriebe erhaltene unreine Kupfer, das bis zu 99% Kupfer, häufig Silber und wenig Gold enthält, stets durch Eisen und Schwefel, gewöhnlich aber auch durch Blei, Zink, Wismut, Nickel, Arsen, Antimon usw. mehr oder weniger verunreinigt ist.

Konverterkupfer enthält durchschnittlich 98% Kupfer.

Zementkupfer, unreines, aus Laugen durch Eisen gefälltes Kupfer, ist oft stark arsenhaltig.

Garkupfer, Raffinadkupfer des Handels, enthält gewöhnlich über 99% Kupfer, stets etwas Sauerstoff (als Kupferoxydul), häufig etwas Silber (bis 0,03%) und als Verunreinigungen geringe Mengen der im Schwarzkupfer vorkommenden Metalle sowie Spuren von Schwefel, manchmal Selen und Tellur.

Elektrolytisches Kupfer des Handels ist fast chemisch rein und meist nur durch Spuren von Wismut, Antimon, Arsen und Schwefel verunreinigt.

Die sehr zahlreichen **Kupferlegierungen** enthalten sehr schwankende Mengen von Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Blei usw. usw.

Kupferkrätzen, Kupferaschen, Glühspan, Fegsel usw.

Vitriollaugen und Verkupferungsbäder.

Kupferhaltige Kiesabbrände.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Sie bezwecken die Abscheidung des Kupfers als Metall (schwedische Probe, elektrolytische Bestimmung) oder seine Überführung in Sulfür, Rhodanür oder Kupferoxyd. Am häufigsten wird die elektrolytische Bestimmung ausgeführt (siehe „Elektrolyse“, S. 51).

Auflösung der Probesubstanzen.

Malachit, Lasur, Kupferschwärze, Phosphate und Arsenate lösen sich leicht in verdünnter, heißer Schwefelsäure oder Salzsäure auf, Rotkupfererz wird von schwacher Salpetersäure gelöst; geschwefelte Erze wie Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz, Kupferindig, Enargit, Fahlerze usw. und Kupfersteine behandelt man im sehr fein gepulverten Zustande im bauchigen Glaskolben (schräg auf das geheizte Sandbad gelegt) mit starker Salpetersäure oder mit Königswasser, aus 1 Volumen Salpetersäure und 3 Volumen Salzsäure gemischt. Nach der Einwirkung desselben setzt man einen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure zu und kocht dann bis zum Auftreten der weißen Dämpfe von H_2SO_4 auf dem Sandbade oder schneller, über freier Flamme ein.

Die Kupfersilicate und Schlacken werden durch fortgesetztes Kochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zerlegt, schneller durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fluorkalium in der Platinschale und darauf folgendes Abrauchen zur Zersetzung der Fluormetalle.

Schwarzkupfer und Garkupfer löst man in Salpetersäure; Kupferaschen, Fegsel usw. behandelt man nach der Zerstörung der organischen Verunreinigungen durch Brennen ebenfalls mit Salpetersäure oder Königswasser. Die Kupferlegierungen löst bzw. zerlegt man durch Salpetersäure.

1. Die von Kerl abgeänderte schwedische Probe für Erze und Laugen.

Man fällt das Kupfer aus der mäßig konzentrierten schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch metallisches Eisen oder Zink (auch Aluminium, Cadmium) in der Wärme aus, reinigt, sammelt und trocknet das schwammige Metall, wägt es als solches oder nach dem Glühen bei Luftzutritt als Kupferoxyd.

Die schnell auszuführende Methode wird vielfach auf Erze, Kupfersteine und Vitriollaugen angewendet und gibt gute Resultate, wenn sonstige, durch Eisen oder Zink fällbare Metalle (Blei, Wismut, Antimon, Arsen¹⁾ usw.) nicht zugegen sind.

Als Beispiel sei die Bestimmung des Kupfergehaltes in einem mit Schwefelkies, Zinkblende und Bleiglanz gemischten Kupferkiese mit quarziger Gangart beschrieben.

5 g des sehr fein gepulverten Erzes werden mit Hilfe eines polierten Trichters aus Neusilber usw., sogenannte Kupferoxydtrichter der organischen Laboratorien, in einen etwa 250 ccm fassenden „Erlenmeyer-Kolben²⁾“ gebracht, darin mit 40 ccm Königswasser übergossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das geheizte Sandbad gelegt. Wenn nach etwa einer halben Stunde keine Einwirkung des Königswassers mehr wahrnehmbar ist, nimmt man vom Feuer, setzt 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, legt wieder auf das Sandbad und läßt so lange einkochen, bis aus der Salzmasse dicke, weiße Dämpfe

¹⁾ Antimon und Arsen zählt der Hüttenmann zu den Metallen.

²⁾ Kerl hat derartige Kolben lange vor Erlenmeyer benutzt.

von Schwefelsäure entweichen. Der erkaltete Kolbeninhalt muß breiig sein, freie Schwefelsäure enthalten; ist er durch zu langes Erhitzen trocken geworden, so gibt man 10 ccm 50%iger Schwefelsäure in den Kolben, durchfeuchtet damit die feste Masse und erhitzt 5–10 Minuten auf dem Sandbade. Man setzt darauf 75 ccm Wasser hinzu, schwenkt um, legt auf das Sandbad und läßt schließlich 5 Minuten kochen.

Die gelblich-grüne Lösung enthält alles Kupfer als Sulfat, ferner Ferrisulfat und Zinksulfat, ungelöst ist Bleisulfat, die Gangart und etwas Schwefel. Letzterer muß von reingelber Farbe sein, andernfalls enthält er unzersetzte Erzpartikel eingeschlossen, was besonders dann eintritt, wenn das Erzpulver nicht genügend fein gerieben war.

Man kühlt den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und filtriert die Lösung nach 1 Stunde in einen „Erlenmeyer“. Will man den Bleigehalt im Erz bestimmen, so spült man das Ungelöste möglichst vollständig mit der Spritzflasche aus dem schräg nach unten gehaltenen Kolben auf das Filter, reibt das an der Wandung Haftende mit dem Gummiwischer los, bringt es auf das Filter und wäscht 3–4 mal mit schwach schwefelsaurem Wasser aus. Den Rückstand (unreines Bleisulfat) extrahiert man entweder mit einer kochenden, konzentrierten Lösung von neutralem Ammonacetat, verdünnt die filtrierte Lösung und fällt daraus reines Bleisulfat durch Übersättigen mit Schwefelsäure, oder man trocknet ihn, verascht das Filter in ganz gelinder Hitze auf einem Röstscherben und verschmilzt Substanz und Filterasche mit Pottasche und Mehl und Eisen im Bleischerben auf metallisches Blei (siehe trockene Bleiprobe S. 381).

Schneller ausführbar und genauer als die „Bleiprobe“ ist die Titration der Lösung des Bleisulfats in Ammonacetat nach der Molybdat-Methode von Alexander, S. 388.

Zur Ausfällung des Kupfers setzt man zu der grünlichen Lösung zunächst 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, schwenkt um und läßt in den schräg gehaltenen Kolben 2 Stücke Eisendraht (2–2,5 mm stark, 30 mm lang) gleiten, bedeckt den Kolben mit einem vor der Glasbläselampe hergestellten Trichterchen mit weitem und abgeschrägtem Rohr und stellt ihn auf das geheizte Sandbad. Das Eisen überzieht sich sofort mit Kupfer, es entwickelt sich Wasserstoff, und nach etwa 20 Minuten hat die Flüssigkeit eine blaßgrüne Färbung angenommen, die sich nicht mehr ändert; das abgeschiedene rote und schwammige Kupfer umhüllt die Reste der Drahtstücke. Wenn ein 1 Minute lang in die Flüssigkeit getauchter dünner, blanker Eisendraht sich nicht mehr kupferrot überzieht, ist die Ausfällung des Kupfers beendet. Man nimmt den Kolben vom Sandbade, füllt ihn mit kaltem Wasser an, dekantiert nach 2 Minuten, wiederholt dies mit kaltem und 2 mal mit ausgekochtem heißen Wasser, füllt wieder mit kaltem Wasser, stülpt eine Schale oder besser einen Porzellanuntersatz über den Kolben, kippt um, stellt auf die Tischplatte und läßt durch Hin- und Herbewegen des etwas schräg gehaltenen Kolbens etwa 30–50 ccm Wasser zusammen mit dem schwammigen Kupfer und den Eisenresten nach außen gelangen. Damit kein Kupfer an der Kolbenwandung haften bleibt, versetzt man das darin befindliche

Wasser in Rotation, schiebt dann den Kolben vorsichtig zur Seite, entfernt das noch am Eisen haftende Kupfer unter Wasser mit den Fingern, nimmt die Eisenreste heraus, hebt dann Untersatz und Kolben in die Höhe, zieht den Kolben, mit der Öffnung unter Wasser, nach der Seite ab und läßt das Wasser in ein geräumiges Becherglas stürzen. Alsdann gießt man das den Kupferschwamm bedeckende Wasser vorsichtig ab, gießt kochendes Wasser darauf, dekantiert, gießt etwa 10 ccm 95%igen Alkohol auf das Kupfer, schwenkt um, dekantiert nach 2 Minuten und stellt dann die Schale oder den Untersatz mit dem von wässrigem Alkohol durchfeuchteten Kupfer zum Trocknen in ein etwa 120° warmes Luftbad oder auf ein mäßig geheiztes Sandbad. Wenn staubig trocken, wird das Kupfer mit Hilfe eines Pinsels oder einer Federfahne auf Glanzpapier gebracht, von da in das tarierte Wägeschälchen geschüttet und gewogen, nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde getrocknet usw., jedenfalls bis zum konstanten Gewicht.

Hat sich auf dem Boden des Becherglases, welches die Waschwasser aufgenommen hatte, ein roter Absatz von Kupfer gebildet, so hebert man die Flüssigkeit ab, sammelt die kleine Menge Kupfer auf einem Filter, trocknet dies, verascht, glüht, wägt das schwarze Kupferoxyd und rechnet das darin enthaltene Kupfer ($\text{CuO} \times 0,7989$ ($\log = 0,90250 - 1$) = Cu) dem Proberesultate hinzu.

Beim Trocknen auf dem Sandbade zu heiß gewordenes und dadurch zum Teil in Kupferoxyd übergegangenes Fällkupfer führt man durch mäßiges Glühen¹⁾ (auf einem Röstscherven, Meißener Glüh-schälchen oder im Porzellantiegel) in der offenen Muffel bzw. über dem Bunsen-Brenner in Kupferoxyd über. Hierbei verbrennen auch die Spuren von Kohlenstoff, welche aus dem Eisen in das Fällkupfer geraten sind. Das gewogene Kupferoxyd löst man in Salzsäure, verdünnt die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und erwärmt. Eine erhebliche Verunreinigung des Fällkupfers gibt sich hierbei durch eine entsprechende Abscheidung von Eisenhydroxyd zu erkennen; man sammelt dasselbe auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt und bringt das Gewicht des Eisenoxyds von dem schon ermittelten des unreinen Kupferoxyds in Abzug. $\text{CuO} \times 0,7989$ ($\log = 0,90250 - 1$) = Cu.

Man kann auch nach beendeter Ausfällung des Kupfers bis zur vollständigen Auflösung des Eisens weiter erhitzen, dann sofort filtrieren, anfangs mit kaltem, hinterher mit heißem Wasser auswaschen, trocknen, im Porzellantiegel in der Muffel glühen und das Kupfer als CuO wägen. Prüfung auf Eisen wie vorher. Durch das Dekantieren bzw. Auswaschen mit kaltem Wasser sucht man die Abscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden.

Reines Zink und Cadmium in Form von Stäbchen oder Blechstreifen eignen sich ebenfalls zur Ausfällung des Kupfers. Das Zink muß frei von Blei sein²⁾. Da unreines Zink sich unter stürmischer

¹⁾ Kupferoxyd geht in hoher Temperatur (Gelbglut) zum Teil in Kupferoxydul über.

²⁾ Sterlingzink, auf deutschen Hütten aus amerikanischen Zinksilicaten (Willemit) gewonnen oder sonstiges Feinzink.

Wasserstoffentwicklung löst und dadurch die Bildung sehr fein verteilten, sich sehr langsam absetzenden Kupfers veranlaßt, ist seine Anwendung nicht zu empfehlen. In der Lösung vorhandenes Nickel wird durch Zink teilweise gefällt. Cadmium löst sich langsamer und ohne stürmische H-Entwicklung. In neuester Zeit, zuerst in amerikanischen Laboratorien, wird fast allgemein kupferfreies Aluminium in Form eines dicken, an den Enden umgebogenen Blechstreifens zur Ausfällung des Kupfers verwendet, nach dem Dekantieren mit Wasser das schwammige und das am Aluminium haftende Kupfer in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und ihr Kupfergehalt durch Titration mit Cyankaliumlösung (siehe S. 338, Parkes' Cyankaliummethode) oder nach dem Verfahren von de Haën-Low (S. 335) ermittelt.

Einfluß anderer Metalle. Das Proberesultat wird durch die Anwesenheit derjenigen Metalle beeinträchtigt, welche ebenfalls aus der schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch Eisen, Zink oder Cadmium gefällt werden und in das Fällkupfer gehen.

Zur Abscheidung des oft vorhandenen Bleies verfährt man wie oben, dampft nach der Einwirkung des Königswassers mit überschüssiger Schwefelsäure ein usw. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt auch Silber und ein Teil des etwa vorhandenen Antimons ungelöst. Die so gewonnene Lösung enthält an Verunreinigungen sehr häufig Arsen und Antimon, seltener Zinn, Wismut und Quecksilber und gibt ein Fällkupfer, das nicht rein kupferrot, sondern dunkler gefärbt bis schwarz ist.

Durch Rösten des derart verunreinigten Kupfers im Glühschälchen oder auf dem Röstscherben geht Quecksilber fort, auch Arsen und Antimon werden hierbei zum größten Teil verflüchtigt. Auflösen des noch verunreinigten Kupferoxyds in Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Aufkochen, Übersättigen mit Ammoniak und Filtrieren liefert eine Kupferlösung, die sich zur Titration mit Cyankaliumlösung (siehe S. 338) eignet.

2. Die elektrolytische Kupferbestimmung (S. 51)

wird wegen der Einfachheit ihrer Ausführung, ihrer Genauigkeit und Schnelligkeit (Schnell-Elektrolyse) allgemein bevorzugt; sie und die Trennungsmethoden sind in einer, ihrer Bedeutung für die technische Analyse entsprechenden, ausführlichen Darstellung in dem Abschnitt „Elektroanalytische Bestimmungsmethoden“ behandelt worden.

Arsen- und antimonhaltige Erze, Kupferspeisen usw. schmilzt man im sehr fein gepulverten Zustande, innig gemischt mit dem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Schwefel und wasserfreier Soda oder der 6fachen Menge von entwässertem Natriumthiosulfat in einem bedeckten Porzellantiegel allmählich über einer Bunsenflamme (besser in einer Muffel), bis kein Schwefel mehr entweicht, extrahiert die erkaltete Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht den Rückstand mit ausgekochtem heißen und mit etwas Schwefelammon versetzten Wasser aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein usw.

Antimon, Arsen und Zinn lassen sich auch durch Aufkochen mit einer gelben Schwefelnatriumlösung aus dem unreinen CuS-Niederschlag entfernen.

Die Behandlung der Erze, Kupfersteine usw. mit reinem und trockenem Chlor in der Kugelhöhre¹⁾, wobei S, As, Sb, Sn, Se, Te, Bi, auch etwas Zink und Eisen als Chloride in die Vorlage entweichen, wird in der Praxis nur selten vorgenommen, da es sich gewöhnlich nur um Einzelbestimmungen, nicht um ganze Analysen der Erze handelt.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich die Notwendigkeit, das Kupfer vor seiner Abscheidung durch die Elektrolyse von einer Anzahl dasselbe häufig begleitender Metalle usw. auf chemischem Wege zu trennen.

3. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür (Cu_2S) nach Heinrich Rose²⁾.

Diese sehr genaue Methode beruht auf der Ausfällung des Kupfers als CuS aus stark schwefelsaurer, weniger zu empfehlen salzsaurer, eventuell erwärmter Lösung durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltrieren des sehr voluminösen grünlichschwarzen Niederschlages, Auswaschen mit stark verdünntem und mit etwas (0,5 Vol.-%) Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser, Trocknen, Veraschen des Filters im Rosaschen Tiegel, Hinzufügen des CuS und einiger Dezigramm Schwefel, gelindes Erhitzen (10–15 Minuten, bis der überschüssige Schwefel ausgetrieben ist), dann etwa 10 Minuten hindurch mäßiges Glühen in einem flotten Strome von reinem und trockenem Wasserstoff, Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome und Wägen des grauschwarzen, krystallinischen Cu_2S mit 79,86 ($\log = 1,90234$) % Kupfer.

Nach Hampe soll das Gewicht des Cu_2S nicht über 0,2–0,3 g betragen, da größere Mengen von CuS sich nicht in die konstante Verbindung Cu_2S überführen lassen; starkes Glühen kann teilweise Reduktion von Cu_2S zu Cu veranlassen.

Die Methode ist besonders brauchbar für die Abscheidung des Kupfers aus Lösungen, welche keine ebenfalls aus starksaurer Lösung fällbaren Metalle (Pb, Bi, Cd, Ag, Sn, Sb) enthalten, und ermöglicht eine Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt, Mangan und Eisen.

In den Niederschlag gegangenes Quecksilber und Arsen verflüchtigen sich beim Glühen im Wasserstoffstrome. Viel Arsen erfordert wiederholtes Glühen mit Schwefelzusatz.

Ausführung. Die verdünnte Lösung muß stark sauer sein, um Mitfallen von Zink zu verhindern; 500 ccm Flüssigkeit enthalten zweckmäßig 75–100 ccm der gewöhnlichen 25%igen Salzsäure oder besser 10 ccm H_2SO_4 . Man erwärmt das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas im Wasserbade, bis die Lösung ca. 70° angenommen hat, und leitet H_2S im flotten Strome bis zur vollständigen Fällung ein. Zum Aus-

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 493 u. 494.

²⁾ H. Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, 6. Aufl. von R. Finkener, S. 173; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 186 u. 187; F. P. Treadwell, Analytische Chemie, 1919, 308, 8. Aufl.

waschen auf dem Filter dient mit H_2SO_4 angesäuertes, sehr verdünntes Schwefelwasserstoffwasser; ein Rückhalt von Salzsäure in dem Niederschlage kann bei dem späteren Erhitzen einen Verlust durch Verflüchtigung von Chlorkupfer verursachen.

Nach Hahn (Zeitschr. f. anorg. Chem. 99, 201; 1917) liefert kurzzeitiges starkes Glühen des Sulfürs im flotten H-Strome gewichtskonstante und sichere Werte, auch Glühen im Gemisch von H und H_2S hat sich bewährt.

Da das Verfahren zeitraubend und umständlich ist, wird es selten bei technischen Untersuchungen angewendet; die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat (siehe 4) und Überführung des CuS in CuO , sowie die Fällung als Kupferrhodanür (siehe 5) sind schneller und angenehmer auszuführen.

4. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat.

Eine wässrige Lösung von Natriumthiosulfat wurde zuerst von Vortmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 416; 1881) und Orłowski (ebenda 21, 215; 1882) als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei qualitativen Analysen, späterhin auch zur quantitativen Abscheidung des Kupfers empfohlen, das nach Vortmann und Orłowski schließlich als Cu_2S zu wägen war. Vortmann empfahl dieses Verfahren auch zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, das aus saurer Lösung nicht durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefällt wird. Nissenson und Neumann (Chem. Ztg. 19, 1591, 1592; 1895) haben diese Methode abgeändert und erheblich vereinfacht, indem sie das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in reines oder nahezu reines, wägbares Kupferoxyd überführen. Das so abgeänderte Verfahren ist durchaus empfehlenswert und in vielen technischen Laboratorien eingeführt.

Nissenson und Neumann analysieren Kupfersteine und Kupferbleisteine, die außer Kupfer, Blei und Schwefel viel Eisen, häufig auch Zink und Arsen enthalten, in folgender Weise: 1 g der feingepulverten Probe wird im Erlenmeyerkolben auf dem Sandbade in 7–10 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4) gelöst, die Lösung nach Zusatz von 10 ccm destillierter H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe von H_2SO_4 eingekocht, der erkaltete Rückstand mit Wasser aufgenommen, Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt, abgekühlt, Bleisulfat, Kieselsäure und Chlorsilber auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, dem 1% H_2SO_4 zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unter „Blei“ S. 401. Das Filtrat wird in einer geräumigen, halbkugelförmigen Porzellanschale mit ca. 5 g Natriumthiosulfat versetzt, gekocht, bis das Schwefelkupfer sich mit dem abgeschiedenen Schwefel zusammengeballt hat, sofort filtriert und mit kochendem Wasser schnell ausgewaschen, das Filter mit Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, auf dem Sandbade getrocknet und der Tiegel dann zunächst vorn in die glühende Muffel gestellt. Hier verascht das Filter, CuS geht allmählich in CuO über, vorübergehend entstandenes Kupfersulfat verliert beim stärkeren Glühen

bis 900° seine Schwefelsäure vollständig. Der Tiegel wird nach der ersten Wägung nochmals stark bei reichlichem Luftzutritte geglüht bis zum konstanten Gewicht. Mit dem Schwefelkupfer gefällte kleine Mengen von Zinn, Arsen und Antimon verflüchtigen sich vollständig beim Rösten des CuS in der Muffel. Aus eisenreichen Lösungen (z. B. von Pyriten und Kupferkies) erhaltenes CuS schließt etwas Eisen ein, das sich als Fe₂O₃ im Kupferoxyd vorfindet. Man löst dieses daher in HNO₃ (D. 1,2) im Tiegel, dampft ein, verdünnt und fällt die meist nur 1–2 mg betragende Menge Eisen mittels Ammoniak und zieht das Gewicht des schließlich erhaltenen Fe₂O₃ von dem des Kupferoxyds ab. Die von Nissenson und Neumann nach ihrem abgeänderten Verfahren erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Elektrolyse erhaltenen vorzüglich überein.

In der Probesubstanz enthaltenes Zinn und Antimon scheiden sich zum größten Teil schon bei dem Kochen mit Salpetersäure ab und finden sich hinterher beim Bleisulfat; was davon in Lösung gegangen, wird nur zum kleinen Teil mit dem durch kurzes Kochen gefällten CuS abgeschieden und verflüchtigt sich (mit As) beim Glühen in der Muffel.

Seitdem in allen Laboratorien Einrichtungen für elektroanalytische Arbeiten vorhanden sind, wird die Fällung des Kupfers durch Thiosulfat (und auch durch Rhodanammon) gewöhnlich als Übergang zur elektrolytischen Bestimmung ausgeführt.

5. Die Fällung des Kupfers als Rhodanür (CuCNS)

(nach Rivot).

Neutrale oder annähernd neutrale Lösungen von Cuprosalzen geben beim Zusatze von, in Wasser gelöstem Kalium- oder Ammonrhodanid in hinreichender Menge einen weißen Niederschlag (mit einem Stich ins Violette) von Kupferrhodanür, der sich nach einigen Stunden quantitativ abscheidet. In Lösung befindliches Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismut, Zinn, Arsen und Antimon werden nicht gefällt, ein Umstand, der Hampe (Chem. Ztg. 17, 1691; 1893) zur Ausarbeitung einer hierauf beruhenden Methode der Garkupferanalyse von großer praktischer Bedeutung Veranlassung gab. Das Kupferrhodanür ist in einem sehr großen Überschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge löslich, reines Wasser löst nur sehr wenig davon, ebenso mit H₂SO₄ angesäuertes.

Ausführung. Die konzentrierte salpetersaure oder besser schwefelsaure Auflösung eines Erzes, Hüttenproduktes oder einer Legierung (Messing, Tombak, Neusilber, Legierung der Nickelscheidemünzen, Kupfernichel usw.), aus der Blei und Silber mit H₂SO₄ und wenigen Tropfen Salzsäure bereits abgeschieden ist, wird mit Natronlauge bis zur schwachen, bleibenden Trübung neutralisiert, mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure ¹⁾ (30–50 cem für 0,5 g Cu ausreichend) versetzt, auf ca. 40° C erwärmt und mittels einer allmählich

¹⁾ Nitratlösungen erhalten wegen der freiwerdenden HNO₃ besser einen Zusatz der entsprechenden Menge einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfid.

zugesetzten Lösung von Rhodankalium von bekanntem Gehalte gefällt. 1 ccm einer solchen Lösung, die 76,5 g KCNS in 1 l enthält, kann 0,05 g Kupfer fällen. Wegen der Löslichkeit des Kupferrhodanürs im Fällungsmittel wird ein möglichst geringer Überschuß davon angewendet. Nach 2 Stunden wird der Niederschlag auf einem dichten Filter gesammelt und mit der eben nötigen Menge Wasser ausgewaschen. Hatte man das Filter (nach dem Trocknen bei 100–105° C) gewogen, so kann das Gewicht des Rhodanürs durch vierstündiges Trocknen im Luftbade (bei 100–105°) ermittelt werden. Schneller ist die Umwandlung des Rhodanürs in Sulfür (Cu_2S) auszuführen. Zu diesem Zwecke wird Filter mit Inhalt schnell getrocknet, das Filter im Rose'schen Tiegel verascht, das Rhodanür und einige Zentigramm Schwefel (am besten aus CS_2 krystallisierter) zugefügt, im Wasserstoffstrome allmählich zum Glühen erhitzt, 5 Minuten im Glühen erhalten und im Wasserstoffstrome abgekühlt.

In den Probierlaboratorien der Hüttenwerke wird zunächst das Filter auf einem Röstscherben in der Muffel verascht, wobei das anhaftende Rhodanür in CuO übergeht. (Dies ist ohne Einfluß auf die spätere Berechnung des Cu-Gehalts, weil 2 CuO dasselbe Molekulargewicht wie Cu_2S besitzen.) Man bringt dann das Rhodanür vom Glanzpapier auf den etwas abgekühlten Scherben, bedeckt mit einem umgekehrten Scherben und glüht mäßig ($\frac{1}{4}$ Stunde), weil bei starkem Glühen Cu_2S zum Teil schmilzt und nach dem Erkalten nicht vollständig vom Scherben entfernt werden kann. Man wägt als Cu_2S .

Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. in einer Auflösung von Kupferkies) entsteht beim Zusatze von Kaliumrhodanid zunächst eine dunkelblutrote Färbung von Eisenrhodanid, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure allmählich verschwindet.

Die vorher erwähnten Metalle können aus dem Filtrate bestimmt werden, indem man zunächst eindampft, den kleinen Überschuß von Rhodankalium durch Erhitzen mit HNO_3 und Abrauchen mit H_2SO_4 zerstört und sie dann nach bekannten analytischen Methoden abscheidet. Zink z. B. fällt man durch Übersättigen der verdünnten Lösung mit Natriumcarbonat und Kochen als basisches Carbonat aus, das durch vorsichtiges Glühen in ZnO übergeführt wird (Messinganalyse).

Nickel und Kobalt fällt man durch Natronlauge, Kochen mit Zusatz von Bromwasser als Sesquioxyde, wäscht kurze Zeit aus, löst die Oxyde in heißer, verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wässriger schwefliger Säure, dampft ein, übersättigt mit Ammoniak und fällt beide Metalle elektrolytisch in der Schale, dem Tiegel, auf dem Konus oder einer Netzelektrode (Analyse der Reichsnickelmünzen, die 75% Cu und 25% Ni enthalten sollen).

Handelt es sich um Neusilber (Cu, Zn, Ni), so wird nach dem Eindampfen und Abrauchen des Filtrats mit HNO_3 und H_2SO_4 das Zink aus der sehr verdünnten (ca. 500 ccm), ganz schwach mineralsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach 12 Stunden das ZnS abfiltriert, mit verdünntem H_2S -Wasser, dem etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt wurde, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit Schwefelzusatz im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome als ZnS gewogen.

Man kann es auch (nach L. Schneider, Wien) durch Rösten in der Muffel in ganz sulfatfreies ZnO umwandeln. Aus dem eingedampften Filtrate vom ZnS-Niederschlag bestimmt man Ni + Co elektrolytisch.

Fenner und Forschmann (Chem. Ztg. 42, 205; 1918) haben in ihrer durch viele exakte Versuche belegten Arbeit die (bereits 1854 vorgeschlagene) Methode von Rivot sehr wesentlich verbessert und ihre vielseitige Verwendbarkeit dargelegt. Sie benutzen die Fällung als Rhodanür in der Siedehitze, aus saurer Sulfatlösung, um das Rhodanür nach dem Trocknen durch Rösten in der Muffel bei schließlich 800—900° in reines, wägbares Kupferoxyd überzuführen, und zwar in Mengen, die bis zu 1 g Cu entsprechen, mit Vorliebe aber, um das Kupfer elektrolytisch aus der Auflösung des Rhodanürs zu bestimmen. Nach beiden Methoden wurden vorzügliche Resultate erhalten, auch bei Anwesenheit von Bi, Sn und Sb. Blei wird vorher als Sulfat abgeschieden. Die Gegenwart von Sn und Sb ist nicht schädlich, wenn zugleich etwas Pb anwesend ist. Sollte Pb fehlen, setzt man etwas hinzu, in welchem Falle Antimon und Zinnsäure mit dem Bleisulfat ausfallen, oder man muß das Kupfer nach der Rhodanürfällung elektrolytisch bestimmen. Die Fällung geschieht mit einer Rhodanammonlösung, von der selbst ein zwanzigfacher Überschuß nicht schadet. Von der SO₂-Lösung nimmt man keinen großen Überschuß; ebensogut kann NH₄H₂SO₃ oder (NH₄)₂SO₃ verwendet werden. Zweistündiges Stehenlassen der Fällung vor dem Filtrieren ist für genaue Bestimmungen erforderlich, doch ist der Verlust bei unmittelbarer Filtration sehr gering und betrug z. B. bei Anwendung von 0,25 g Kupfer statt 5,000% berechnet 4,947% und 4,953% gefunden. Für die meisten Betriebsproben dürfte diese Genauigkeit genügen, auch könnte eine Korrektur angebracht werden.

Die Verfasser stellten die meisten Versuche mit je 100 ccm einer Sulfatlösung an, die in 1 l 2,5000 g reines Kupfer, ebensoviel Arsen und 20 g Eisen als Ferrisulfat enthielt. Bei jedem Versuch wurden 2 ccm H₂SO₄ zugesetzt, außerdem mit erheblichen Zusätzen von Bi, Zn, Mn, Cd und Ni (als Sulfate) gearbeitet. — Zu 100 ccm (entsprechend bei Einwage von 5 g Erz 5% Cu, 5% Arsen und 40% Fe) wurde noch eine 0,1% entsprechende Menge Wismut zugefügt, dann 75 ccm 5%iger schwefliger Säure, 6 g (1 g genügt vollkommen) Rhodanammon und allmählich zum Sieden erhitzt. Nach der Abkühlung und 2stündigem Stehen wurde der blaßviolette, schwere Niederschlag abfiltriert, mit H₂SO₄- und H₂SO₃-haltigem Wasser ausgewaschen, in wenig HNO₃ gelöst, mit 2 ccm H₂SO₄ abgedampft und abgeraucht, die wässrige Auflösung des Rückstandes auf 250 ccm gebracht, mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und durch Schnellelektrolyse elektrolysiert. Es wurden so 4,982% Cu gefunden, berechnet 5%. Das Filtrat vom Kupferrhodanür war kupferfrei; im Elektrolytkupfer waren keine fremden Metalle. — Die Zerstörung des Rhodans durch Lösen des Rhodanürs in HNO₃ und Abdampfen mit H₂SO₄ ist notwendig; bei bloßer Auflösung in verdünnter HNO₃ fällt bei der Elektrolyse schwammiges Kupfer. — Als Zwischenstufe für die colorimetrische

Kupferbestimmung eignet sich die Rhodanfällung ebensogut wie die H_2S -Fällung; sie wird wesentlich zur Einschränkung der leidigen Verwendung von H_2S beitragen.

An Stelle der umständlichen und zeitraubenden Trennung des Kupfersulfids (zur Vorbereitung für die elektrolytische Bestimmung) von den mitgefallenen Sulfiden des Arsens, des Antimons und des Wismuts aus Erzlösungen empfahl D. J. Demorest (Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 216; 1915; Chem. Ztg. Repert. 37, 308; 1913) Fällung des Kupfers mit Kaliumrhodanid aus der schwach schwefelsauren, Ammonsulfat und -tartrat enthaltenden und mit Natriumsulfit versetzten Lösung, Auswaschen des Niederschlages mit weinsäurehaltiger, 1%iger KCNS-Lösung, Verglühen zu CuO und Lösen in Salpetersäure.

II. Maßanalytische Methoden.

Von den sehr zahlreichen Methoden sollen hier nur diejenigen besprochen werden, welche vielfach in der Praxis eingebürgert sind.

1. Die von Low abgeänderte de Haënsche Jodidmethode.

Die in Deutschland wenig übliche Methode von de Haën (Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 237; 1854) ist zuerst in den Vereinigten Staaten in der von Low in Denver ¹⁾ (Technical Methods of Ore Analysis. New-York 1905, 77) angegebenen Abänderung im Erzhandel angewendet worden; jetzt hat diese ausgezeichnete Methode, die in der neuesten Zeit durch Fraser und Ley (siehe unten) wesentlich vereinfacht wurde, allgemeine Vorbereitung gefunden. Außer in Erzen und Hüttenprodukten bestimmt man jetzt auch den Kupfergehalt in vielen Legierungen nach diesem sehr schnell auszuführenden Verfahren, dessen Genauigkeit die der elektrolytischen Bestimmung erreichen läßt.

Cuprisalze geben in wässriger Lösung mit überschüssigem Alkali-jodid eine Fällung von Kupferjodür unter Freimachung von 1 Atom Jod auf 1 Atom Kupfer, wobei das Jod durch das Jodkalium in Lösung halten wird.



Ferrisalze und andere Jod freimachende Körper dürfen nicht zugegen sein oder sind vorher unschädlich zu machen. Geringe Mengen des Cu_2J_2 sind in den Überschuß von KJ-Lösung löslich. Nach Gooch und Heath (Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 129; 1907) dürfen in 100 ccm der zu titrierenden Lösung bis zu 3 ccm konzentrierter H_2SO_4 , Salzsäure, stickoxydfreie HNO_3 oder 25 ccm 50%ige Essigsäure enthalten sein. Die Titration des Jods erfolgt mit Thiosulfatlösung in der gewöhnlichen Weise, am besten aber, indem man (nach Finkener, neuerdings von C. E. Smith empfohlen) das freigemachte Jod mit einem gemessenen Überschuß von $n/10$ -Thiosulfatlösung wegnimmt und den Über-

¹⁾ Laboratorium v. Schulz und Low.

schuß derselben nach dem Zusatze von Stärkelösung mit Jodlösung gleicher Normalität zurückmißt.

1 ccm n_{10} -Jodlösung = 6,357 (log = 0,80325) mg Cu.

Ausführung. Zur Herstellung der Thiosulfatlösung wird destilliertes Wasser zur Austreibung der darin enthaltenen CO_2 einige Zeit gekocht, abgekühlt und 5 l oder mehr der Lösung durch Auflösen von je 38 (oder 19) g des reinen Salzes zum Liter bereitet. (Bei Anwendung von 19 g Thiosulfat entspricht 1 ccm der Lösung annähernd 5 mg Cu. Man bewahrt die Lösung in einer gut verschlossenen Flasche auf und kann sie sogleich benutzen, doch wird ihr Titer oder Wirkungswert in den nächsten Wochen noch durch zersetzende Einwirkung der im destillierten Wasser verbliebenen kleinen Menge CO_2 geringfügig verändert. Ist diese Reaktion beendet, dann ist die Lösung viele Monate hindurch ganz unverändert haltbar.) Zur Titerstellung auf empirischem Wege benützt man in den Hüttenlaboratorien Späne von Elektrolytkupfer oder Schnitzel von Kupferfolie, in denen man den Cu-Gehalt elektrolitisch genau bestimmt hat. Man löst hiervon 0,2 g in einem 200-ccm-Erlenmeyerkolben in 5 ccm HNO_3 (D.1,2), setzt 25 ccm Wasser hinzu, kocht einige Minuten und entfernt damit den größten Teil der Stickoxyde. Zur Zerstörung des Restes werden 5 ccm starkes Bromwasser zugefügt und wieder gekocht; darauf setzt man zu der einige Minuten abgekühlten Lösung einen kleinen Überschuß von Ammoniak, den man darauf zum größten Teil fortkocht. Nun säuert man mit starker Essigsäure an und erhitzt zum Sieden, falls eine Abscheidung von basischem Salz oder Kupferoxyd stattgefunden haben sollte. Man kühlt jetzt ab, verdünnt mit 40 ccm Wasser, setzt 3 g festes Kaliumjodid hinzu, schwenkt um, bis es vollständig gelöst ist, und titriert sofort das freie Jod in der braunen Lösung mit der Thiosulfatlösung (siehe oben). Bei einem Verbrauche von 20 ccm der starken Lösung (mit ungefähr 38 g Salz im Liter) wäre der Titer = $\frac{200}{20} = 10$ mg Kupfer.

Über Herstellung der Stärkelösung vgl. Bd. I, S. 158.

Erze werden nach Low in folgender Weise behandelt. 1 g des sehr feinen Pulvers wird in einem 250-ccm-Kolben mit 10 ccm konzentrierter HNO_3 erhitzt, und die Lösung fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2—4 Minuten gekocht, 10 ccm konzentrierte H_2SO_4 zugesetzt und über freier Flamme bis zum Abrauchen eingekocht. Zu dem erkalteten Rückstande setzt man 10 ccm Wasser, kocht auf und filtriert vom Ungelösten (Gangart, Schwefel, Bleisulfat) ab in ein 3 Zoll (8 cm) breites Becherglas der amerikanischen Form, auf dessen Boden ein zu einem Dreieck gebogener Streifen von starkem, kupferfreiem Aluminium-Blech (17 cm lang, 2,5 cm breit) liegt. (Man verwendet auch Streifen, deren Enden rechtwinklig umgebogen sind, das eine nach oben, das andere nach unten, so daß der Streifen nie mit größerer Fläche aufliegt. Die Streifen werden vorrätig gehalten und können oft benutzt werden.) Filtrat + Waschwasser sollen nicht über 75 ccm betragen. Man bedeckt das Becherglas und

kocht 6—7 Minuten stark. Die Ausfällung des Kupfers ist dann beendet, verdünntere Lösungen müssen etwas länger gekocht werden. Nunmehr bringt man die entkupferte Lösung und möglichst viel von dem Fällkupfer (durch Abspülen des Aluminiums mit der Spritzflasche) in den zuerst benutzten Stehkolben, stellt das Becherglas vorläufig beiseite, dekantiert die entkupferte Lösung durch ein kleines Filter ab und wiederholt dies dreimal unter Zusatz einiger Kubikzentimeter H_2S -Wasser mit heißem Wasser, um Oxydation des Kupfers zu verhindern. Der Trichter wird darauf über das Becherglas gestellt, das Filter mit 3—4 ccm starker HNO_3 betropft und mit wenig heißem Wasser ausgewaschen; die saure Lösung, welche auch das am Aluminium noch haftende Kupfer aufgenommen hat, spült man in den Kolben zu der Hauptmenge des Fällkupfers, löst dieses durch Erhitzen des Kolbens über freier Flamme auf, setzt 5 ccm starkes Bromwasser hinzu, um etwa vorhandenes Arsen in Arsensäure überzuführen, kocht bis auf 1—2 ccm ein, wobei sich keine basischen Kupfersalze abscheiden dürfen (in dem Falle wird mit wenig HNO_3 nochmals erhitzt) und verfährt dann genau wie bei der Titerstellung.

Da 1 g Kupfer 5,22 g Kaliumjodid erfordert, genügen, bei einer Einwaage von 1 g Erz, 3 g KJ für alle Erze mit weniger als 50% Kupfergehalt. Für sehr reiche Erze nimmt man 5 g KJ.

Arsen als Arsensäure und Antimon stören die Bestimmung nicht, dagegen ist ein (nicht häufig vorkommender) Wismutgehalt insofern störend, als er wegen der intensiv gelben Färbung der Lösung des Kaliumwismutjodids bei der gewöhnlichen Ausführung der Titration zu spätes Zusetzen der Stärkelösung veranlassen kann. In einem solchen Falle wird der Überschuß an Thiosulfatlösung mit einer Jodlösung gleicher Normalität zurücktitriert, was ja (siehe oben) an und für sich zu empfehlen ist.

A. Fraser (Chem. Zentralbl. 1915, II, 245; Chem. Ztg. 40, 818; 1916) vermeidet bei der jodometrischen Bestimmung des Kupfers, selbst in eisenreichen Lösungen von Erzen usw. die umständliche Ausfällung des Kupfers durch Aluminium usw. dadurch, daß er das gelöste Ferrisulfat durch Zusatz einer entsprechenden Menge von gelöstem NaF in Ferrifluorid umwandelt, das nicht jodausscheidend auf Alkalijodide wirkt.

Hat man z. B. irgendein Kupfererz (das viel Eisen enthalten darf, wie Kupferkies, Bornit, kupferhaltiger Pyrit usw.) oder ein Kupferhüttenprodukt (Rohstein, Reichstein) bei einer, dem Gehalt entsprechenden Einwaage von 0,5—3 g durch Behandlung mit HNO_3 , oder Königswasser, Bromsalzsäure, Salzsäure und KClO_3 im Rundkolben aus Qualitätsglas zersetzt, so fügt man einen mäßigen Überschuß von konzentrierter H_2SO_4 hinzu (ohne vorhergehende Abkühlung der Lösung zugesetzt), schwenkt um und kocht über freier, großer Flamme, unter ständigem Umschwenken des Kolbens so lange (wenige Minuten dauernd) ein, bis dicke weiße Dämpfe von H_2SO_4 in reichlicher Menge auftreten. In den abgekühlten Kolben gibt man 50 ccm Wasser und kocht einige Minuten, weil sich das Ferrisulfat nur langsam löst. Die auf Zimmertemperatur

abgekühlte Lösung wird durch dreimaliges Ausspülen mit wenig Wasser in ein Becherglas gebracht, derart, daß abgeschiedener Schwefel im Kolben zurückbleibt. Nun setzt man eine, dem Gehalt der Lösung an freier H_2SO_4 entsprechende Menge von festem Natriumacetat hinzu und bringt es durch Umrühren zur Auflösung. Zur jetzt blutrot gefärbten Lösung setzt man unter Umrühren so viel einer 5%igen Natriumfluoridlösung, bis die, durch das Ferriacetat bedingte Rotfärbung vollkommen verschwunden ist. Nach dem Zusatz von Kaliumjodid (fest oder in 50%iger wässriger Lösung angewendet) im Überschuß wird sofort mit gestellter Thiosulfatlösung titriert. Enthält die Lösung Blei oder Wismut, dann wird der Zusatz von Stärkelösung schon gemacht, wenn die Lösung noch von freiem Jod bräunlich gefärbt ist.

Diese Schnellmethode gibt vorzügliche Resultate, besonders im Vergleiche mit den Methoden, bei denen das Eisen aus der Lösung vorerst durch Fällung mit Ammoniak beseitigt wird, da der Eisenhydroxydniederschlag, selbst bei Wiederholung der Fällung, Kupferhydroxyd einschließt. Sie eignet sich ferner für die Cu-Bestimmung in eisenhaltigen (Deltametall, Muntzmetall usw.) oder durch Eisen verunreinigten Legierungen.

Für die Cu-Bestimmungen in (wie vorstehend hergestellten) Erzlösungen und Auflösungen von „Steinen“ und Kupferlegierungen mit geringeren Eisengehalten eignet sich auch die von H. Ley (Chem. Ztg. 41, 763; 1917) angegebene Abänderung der Jodidmethode, die auf der Unlöslichkeit des Ferriphosphats (FePO_4) in Essigsäure beruht.

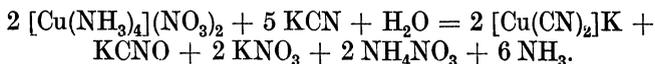
Ausführung: Die (wie oben hergestellte) etwa 100 ccm betragende Sulfatlösung wird nach dem Neutralisieren mit NaOH mit 5 ccm einer 10%igen Dinatriumorthophosphatlösung (Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats) versetzt, wobei sich Cupri- und Ferriphosphat niederschlagen. Durch einen Zusatz von 5–10 ccm 50%iger Essigsäure und Umrühren geht das Cupriphosphat wieder in Lösung, während das Ferriphosphat ungelöst bleibt. Jetzt setzt man KJ im Überschuß hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung. Das Ferriphosphat wirkt nicht zersetzend auf Kaliumjodid ein.

Der Verbrauch an sehr kostspieligem Kaliumjodid ist bei der Ausführung der Jodidmethode leider ein sehr hoher. Dort, wo sie ständig benutzt wird, sammelt man die titrierten Lösungen in großen Standgefäßen und fällt aus ihnen durch Zusatz von Kupfervitriollösung und wässriger schwefliger Säure alles Jod als Kupferjodür, das verwertbar und zur Herstellung von KJ verwendbar ist. Siehe S. 354, Analyse von Handelskupfer.

2. Parkes' Cyankaliummethode¹⁾.

Diese Reduktionsmethode beruht auf der Entfärbung blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen durch Cyankalium unter Bildung des farblos löslichen Kaliumkupfercyanürs:

¹⁾ Parkes, Min. Journ. 1851. — Balling, Probierkunde 1879, 274; dort auch Tabellen zur Gehaltsberechnung.



Die Cyankaliumlösung wird durch Auflösen von 20 g möglichst reinem käuflichen Cyankalium¹⁾ (98%ig) zu 1 l hergestellt, und ihr Titer mit 100 ccm einer mit Ammoniak und wenig kohlen-saurem Ammon versetzten Kupferoxydlösung ermittelt, die zweckmäßig 0,1 g Kupfer enthält. Durch Auflösen von 1 g Elektrolyt-Kupfer in 10 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,2, Einbringen in einen Literkolben, Versetzen mit Ammoniak und einer wässrigen Lösung des käuflichen Ammoncarbonats (1:10) und Auffüllen zur Marke erhält man eine geeignete Kupferlösung. Man läßt in die, in einer Porzellanschale befindliche Kupferlösung von Zimmertemperatur unter flottem Umrühren so lange Cyankaliumlösung aus der Bürette einfließen, bis die Flüssigkeit nur noch einen schwachen violetten Schein besitzt; nach einer Minute tritt dann vollkommene Entfärbung ein.

Brauchbare Resultate erhält man nur, wenn bei allen Titrationen unter gleichen Verhältnissen in bezug auf den Gehalt an Kupfer, Ammoniak und Ammonsalzen bei Zimmertemperatur gearbeitet wird!

Nickel und Kobalt dürfen wegen der Färbung ihrer ammoniakalischen Lösungen nicht zugegen sein. Mangan ist vorher (durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd) abzuscheiden. Zink in größerer Menge erhöht den Cyankaliumverbrauch bedeutend und macht die Probe unbrauchbar. Arsen und Antimon dürfen nur in geringer Menge (etwa bis 0,5%) vorhanden sein. Blei und Silber sind vorher abzuscheiden.

Ausführung. Man benutzt die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen, Kupfersteinen und unreinem Fällkupfer, am häufigsten zur schnellen Bestimmung kleiner Kupfermengen, wie z. B. bei der Analyse von Handelszinn (S. 421) u. a. m.

Von einer Kupferkieslösung z. B., welche hauptsächlich die Sulfate von Kupfer und Eisen enthält (hergestellt wie für die schwedische Probe S. 326) entnimmt man eine 1 g Substanz entsprechende Menge, verdünnt sie in einem bauchigen Kolben auf 200 ccm, versetzt mit 30 ccm starken Ammoniaks, schwenkt den Kolben um und erhitzt ihn auf dem Sandbade bis zum Zusammenballen des voluminösen Niederschlages von Eisenhydroxyd. Dann filtriert man in einen $\frac{1}{2}$ -l-Kolben, wäscht kurze Zeit mit kaltem Wasser aus, löst den Filterinhalt in möglichst wenig heißer, verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung in einem Becherglase, fällt wieder mit ca. 30 ccm Ammoniak und bringt das deutlich blau gefärbte Filtrat ebenfalls in den Meßkolben. Selbst nach dieser zweiten Fällung mit Ammoniak hält das Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurück. Der Meßkolben wird durch Wasser gekühlt, bis der Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, nach dem Zusatze von Ammoncarbonatlösung (30 ccm der Lösung 1:10) zur Marke aufgefüllt, und die Lösung gut durchgemischt. (Man benutze wegen des schnelleren Durchmischens der Flüssigkeit beim wiederholten Umkippen des ver-

¹⁾ Jedes reine Salz, auch das stark NaCN-haltige, ist verwendbar.

geschlossenen Meßkolbens nur solche, deren Marke unten am Halse, dicht über der Bauchung angebracht ist.) Zur Titration werden 100 ccm mit der Pipette entnommen, in eine Porzellanschale gebracht und wie bei der Titerstellung (siehe oben) verfahren.

Vergleicht man das Resultat dieser Bestimmung mit dem aus der schwedischen Probe oder der elektrolytischen Bestimmung erhaltenen, so ergibt sich (wenn das Erz keinen hohen Zinkgehalt besitzt) stets ein zu niedriges Resultat, weil sogar das zweimal gefällte Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurückhält. Aus diesem Grunde fällt man besser aus eisenreichen Lösungen (von Kupferkies, kupferarmem und eisenreichem Kupferstein usw.) zunächst das Kupfer als Metall durch Eisen oder Aluminium (siehe schwedische Probe), sammelt aber das Kupfer auf einem kleinen Filter und wäscht es mit H_2S -haltigem Wasser aus oder als Schwefelkupfer, (siehe Sulfurprobe) löst es in Salpetersäure, verdünnt, übersättigt mit Ammoniak, filtriert, wenn nötig, und titriert dann erst die alles Kupfer enthaltende Lösung. Hatte man mit H_2S oder mit $Na_2S_2O_3$ gefällt, so wird man es vorziehen, das Sulfid durch Rösten (S. 331) in wägbares Kupferoxyd überzuführen. Zu beachten ist, daß das durch die Fällung mit $Na_2S_2O_3$ usw. erhaltene Kupferoxyd fast immer etwas Eisenoxyd enthält; man löst deshalb das gewogene CuO im Porzellantiegel in heißer, schwacher HNO_3 , spült in ein Becherglas, erwärmt mit einem Überschuß von Ammoniak, filtriert das Eisenhydroxyd ab und wägt es als Fe_2O_3 , das vom Gewicht des unreinen CuO abgezogen wird. — In vielen Fällen wird man es vorziehen, das Cu in der durch Behandlung des Sulfidniederschlages mit HNO_3 gewonnenen Lösung elektrolytisch, durch Schnellektrolyse (S. 51) zu bestimmen. Eisenarme Kupfererze (Malachit, Lasur, Phosphate) und Kupfersteine, auch durch wenig Arsen oder Antimon verunreinigte Fällkupfer geben, nach dieser Methode untersucht, gute Resultate.

Die von A. H. Low (l. c.) bevorzugte Art der Ausführung findet sich in F. P. Treadwell (Quant. Analyse 1921; 629) beschrieben.

Über den Wert der Cyankaliummethode sind die Urteile der Praktiker sehr verschieden; als Betriebsprobe ist sie durchaus geeignet, im Erzhandel ist sie durch die elektrolytische Kupferbestimmung gänzlich verdrängt worden.

3. Titration mit Rhodanammon nach Volhard.

Die sehr brauchbare Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heißen und mit SO_2 gesättigten Lösung als Rhodanür (siehe auch S. 334) durch einen geringen Überschuß einer (abgemessenen) Rhodanammonlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitrieren des Überschusses des Fällungsmittels in der Kälte mit einer Silbernitratlösung, nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure.

Silber, Quecksilber, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanion dürfen nicht vorhanden sein und werden vorher abgeschieden bzw. ausgetrieben.

Au: führung g. Die salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chloridfreiem Natriumcarbonat oder Ätznatron neutralisiert,

für etwa 0,5 g Cu ca. 50 ccm gesättigte, wässrige schweflige Säure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschusse einer auf Silber gestellten Rhodanammonlösung gefällt. (Da 107,88 Teile Silber ebensoviel NH_4CNS zur Fällung brauchen wie 63,57 Teile Kupfer, ist der Silbertiter mit $\frac{63,57}{107,88} = 0,5893$ ($\log = 0,77031 - 1$) zu multiplizieren.)

Bei diesen Operationen wird zweckmäßig ein $\frac{1}{2}$ -l-Kolben benutzt, andernfalls spült man die gesamte Flüssigkeit nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur in einen solchen, verdünnt bis zur Marke, mischt, läßt kurze Zeit stehen und filtriert einige hundert Kubikzentimeter durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas ab.

100 ccm des Filtrats werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung mit, auf Rhodanammonlösung gestellter Silbernitratlösung titriert. Hieraus ergibt sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Menge NH_4CNS und der Kupfergehalt der Probesubstanz.

In Schwarzkupfer, Legierungen, Kupfersteinen und Erzen von annähernd bekanntem Kupfergehalt läßt sich dieser in kurzer Zeit und einer, für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmen. Der durch die Vernachlässigung des Volumens des festen Kupferrhodanürs entstehende Fehler ist ohne Einfluß auf das Resultat.

III. Colorimetrische Proben.

Sie bezwecken die Ermittlung des Kupfergehaltes blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen von bestimmtem Volumen durch Vergleichung mit der Färbung von Normallösungen mit bekanntem Kupfergehalte in gleich dicker Schicht und von gleichem Volumen. Wie bei allen colorimetrischen Proben liegt auch hier die Voraussetzung zugrunde, daß die Intensität der Färbung bei der Vergleichung gleichdicker Schichten des Normalvolumens direkt proportional dem Gehalte der Flüssigkeit an färbender Substanz ist.

Ursprünglich (von Jacquelin, von Hubert u. a.) mit Benutzung graduierter Röhren, wie sie bei der Eggertzschen colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung (siehe S. 188) angewendet werden, auch für die Gehaltsbestimmung reicherer Erze usw. empfohlen, dient die Methode jetzt fast ausschließlich in der Abänderung von Heine (Bergwerksfreund 1, 33; 1839) zum Probieren armer Erze, Hüttenprodukte und Schlacken, deren Kupfergehalt bis 1% oder weniger darüber beträgt.

Intensiv gefärbte Lösungen lassen sich schlecht vergleichen; verdünnt man die zu stark gefärbte Lösung zum Vielfachen des Normalvolumens und schätzt dann den Gehalt der verdünnten Lösung durch Vergleich mit den Musterflüssigkeiten, so ist das Resultat z. B. bei vierfacher Verdünnung der ursprünglichen Lösung mit 4 zu multiplizieren, wodurch sich der bei der Schätzung kaum zu vermeidende Fehler entsprechend erhöht.

Aus einer Lösung von Erz usw. in Salpetersäure erhaltene ammoniakalische Kupferlösung ist mit aus Kupfernitrat hergestellten Musterflüssigkeiten zu vergleichen, aus schwefelsaurer Lösung erhaltene mit solchen aus Kupfersulfat, weil die Färbungen der ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze etwas voneinander abweichen.

Die zu vergleichenden Lösungen müssen gleiche Temperatur und möglichst gleiche Gehalte an Ammoniak besitzen, auch mit ganz reinem, von organischen Substanzen ganz freiem destilliertem Wasser und ebensolchem Ammoniak bereitet sein, weil sonst grünliche Färbungen auftreten. In Ermanglung reiner Reagenzien muß man sich entweder dieselben selbst darstellen oder die Musterflüssigkeiten von Zeit zu Zeit erneuern. Bituminöse Erze werden vor der Behandlung mit Säuren zur Zerstörung der organischen Substanz geröstet.

Nickel, Kobalt und das in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Eisenarsenat stören die Probe; geringe Mengen Nickel geben der Lösung einen violetten Schein, so daß sie mit den reinblauen, reinen Kupferlösungen schlecht zu vergleichen ist. Durch vorhergehende Fällung des Kupfers als Sulfid und Lösen desselben in Salpetersäure lassen sich diese Verunreinigungen beseitigen; auch aus viel Eisen und Aluminium enthaltenden Lösungen fällt man das Kupfer besser als Rhodanür oder als Sulfid, weil die voluminösen Niederschläge der betreffenden Hydroxyde entsprechende Mengen von Kupfer hartnäckig zurückhalten. In diesen Fällen wird man die gravimetrische Bestimmung des Kupfers als Oxyd (S. 331) oder durch Schnellelektrolyse (S. 51) vorziehen.

Heines Probe für arme Erze und Schlacken.

Man stellt sich (durch Auflösen von Elektrolyt-Kupfer) eine salpetersaure bzw. schwefelsaure Lösung her, die in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält; mit der Pipette entnommene Mengen von 10, 7, 5, 4, 3, 2 und 1 ccm werden in Meßkelchen oder Meßzylindern, nach Zusatz von je 10 ccm reinem Ammoniak mit destilliertem Wasser zu je 120 ccm verdünnt, die Lösungen in die ganz gleichen, mit Glasstöpsel versehenen Musterflaschen von rechteckigem Querschnitt und ca. 150 ccm Fassungsvermögen gebracht, die Flaschen mit 1, 0,75, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 und 0,1% signiert, und die Stöpsel mit Pergamentpapier überbunden.

Ausführung. Von Mansfelder Kupferschiefer z. B. werden nach Kerl (Muspratts Chem., 4. Aufl., IV, S. 1759) 2 g im Porzellantiegel in der Muffel geröstet, das Röstgut in einem Becherglase mit 15 ccm einer Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure von 30° B und 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) auf dem Sandbade gekocht und bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen eingengt. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit destilliertem Wasser auf, bringt das Volumen in einem Meßkelche auf 100 ccm (Hälfte des dort üblichen Normalvolumens), setzt 30 ccm starkes und reines Ammoniak hinzu, rührt um und filtriert in das mit Marke (bei 200 ccm) versehene Musterglas. Nach dem vollständigen Abkühlen wird das Filtrat genau bis zur Marke aufgefüllt,

die Flasche zum Vergleich zwischen die auf dem Fensterbrette vor einer mit Seidenpapier oder Pauspapier bespannten Scheibe stehenden Musterflaschen gestellt. Die Normallösungen sind wegen des konstanten Nickelgehaltes in den Schiefen durch Auflösen solcher von genau (elektrolytisch) bestimmtem Kupfergehalte hergestellt.

Stimmt z. B. die Färbung der aus den 2 g Erz erhaltenen, auf 200 ccm verdünnten, ammoniakalischen Lösung mit der einer Normallösung von 40 mg Kupfer in 200 ccm überein, so wäre danach der Gehalt des Erzes 2%; ist die Färbung intensiver als diejenige der Musterflasche mit dem höchsten Gehalt, so verdünnt man auf das doppelte Volumen, füllt eine Flasche mit der verdünnten Lösung, vergleicht usw.

Nach Heath (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, 236) werden auf den Hüttenwerken am Oberen See die Schlacken gewöhnlich colorimetrisch probiert. 2,5 g sehr fein geriebener Schlacke werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), bis die roten Dämpfe verschwunden sind, gekocht, 10 ccm destillierte H_2SO_4 zugesetzt und weiter erhitzt, bis die Masse teigig wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Übersättigen mit Ammoniak wird durch ein Saugfilter in die 200 ccm fassende Flasche (mit Marke am Halse) filtriert, und der Niederschlag mit sehr verdünntem Ammoniak (1:10) ausgewaschen. Man kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf usw. wie oben.

J. D. Audley - Smith (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng., Canad. Meet. 1900 und Chem. Ztg. 24, Rep. 291; 1900) benutzt bei der Vergleichung nur eine Kupferlösung, die in 1 ccm 2,5 mg Cu enthält. Die zu untersuchende Lösung wird in eine 200-ccm-Flasche gebracht, in eine ebensolche gibt man 150 ccm Wasser, den gleichen Betrag an HNO_3 und H_2SO_4 , wie in der anderen Probe enthalten, setzt 30 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,9) hinzu und läßt aus einer Bürette so lange unter Umschütteln von der bekannten Kupferlösung hinzufießen, bis die Färbungen übereinstimmen.

Schwer zersetzbar Schlacken schließt man zweckmäßig durch Erhitzen mit Fluorkalium und 50%iger Schwefelsäure in der Platinschale auf, oxydiert nach der Lösung das Eisen durch Salpetersäure, dampft auf dem Sandbade bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen ein usw.

Zur Bestimmung der geringen Menge Kupfer in Bleiglätte behandelt man 10 g oder mehr Substanz mit schwacher HNO_3 , dampft mit H_2SO_4 ab, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, filtriert in ein Becherglas, übersättigt mit Ammoniak und filtriert in einen Meßkolben bis zu der am Halse angebrachten Marke für 120 ccm oder dem sonst beliebten Normalvolumen.

Zur Abhaltung seitlichen Lichtes stellt man die zu vergleichenden Flaschen auch wohl in einen an zwei gegenüberliegenden Seiten offenen Pappkasten mit geschwärzten Innenflächen; besondere Colorimeter (von Müller, Stokes u. a., s. a. Bd. I S. 268) werden für diese Kupferbestimmung nicht angewendet.

IV. Spezielle Untersuchungsmethoden.

a) Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken.

1. Kupferbestimmung.

Das Auflösen der sehr fein gepulverten Probesubstanzen geschieht im wesentlichen nach S. 326. Bituminöse Erze (z. B. Kupferschiefer) werden vorher, auf dem Röstscherven ausgebreitet, in der Muffel oder im Porzellantiegel oder Porzellan-Glühschälchen unter Umrühren mit einem Glasstabe gebrannt, sehr arsen- und antimonreiche Erze und Speisen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur geröstet.

Auf die Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat folgt zweckmäßig Abdampfen mit einem Überschusse von Schwefelsäure, wodurch alles Blei und viel Antimon abgeschieden werden. Nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 332) läßt sich das bei der Ausfällung des Kupfers durch einen kleinen Überschuß von Natriumthiosulfat in geringer Menge in den Niederschlag gegangene Arsen und Antimon durch Rösten vollständig entfernen. Das nur Sulfate enthaltende Filtrat vom Bleisulfat eignet sich häufig zur direkten gewichtsanalytischen Abscheidung des Kupfers als Metall durch die Elektrolyse oder die schwedische Probe mit Aluminium, auch zur Fällung als Rhodanür, oder schließlich zur Titration des Kupfers nach einer der beschriebenen Methoden.

Kupferkies, das häufigst vorkommende Kupfererz, untersucht man nach der schwedischen Probe (S. 326f.) oder elektrolysiert die wegen des hohen Eisengehaltes stark zu verdünnende Lösung nach S. 51 unter Zusatz von Formaldehydlösung, Citronensäure, Alkohol usw.; auch die Rhodanürprobe (S. 332) und die Sulfürprobe (S. 330) sind hier durchaus am Platze. Titrations (nach Low, Parkes S. 335f.) sind nach vorhergehender Ausfällung des Metalls (durch Eisen, Aluminium) vorzunehmen.

Kupfersteine und Kupferbleisteine analysiert man nach der schwedischen Probe S. 326f. für Kupferkies mit Bleiglanz usw. oder nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 331).

In Pyriten und Kiesabbränden bestimmt man den Kupfergehalt nach den Verfahren der Duisburger Kupferhütte und dem von Nahnsen, Bd. I, S. 716. Bullnheimer (freundliche Privatmitteilung) ließ im Laboratorium der Metallurgischen Gesellschaft das Kupfer in Pyriten in folgender Weise bestimmen: 3 g sehr feingepulvertes Erz werden mit 40 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,185 = 30% HNO_3) erwärmt und nach beendeter Reaktion auf dem Sandbade bis zur Trockne bzw. bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen eingengt. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, kocht, verdünnt auf ca. 300 ccm und filtriert, eventuell unter Filterbreizusatz, vollkommen klar. Zum Filtrate (400–500 ccm) fügt man 30 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,185), worauf man über Nacht das Kupfer auf dem Platin-Konus elektrolytisch niederschlägt. Stromstärke 0,4 Ampere. Anderntags prüft man durch Verdünnen und Erhöhen der Stromstärke auf Vollständigkeit der Fällung. Ist die Abscheidung beendet, so wäscht man mög-

lichst rasch mit Wasser, dann mit Alkohol, trocknet¹⁾ und wägt nach $\frac{1}{2}$ Stunde. — Bei sehr unreinen Pyriten nicht schön rot gefallenes Kupfer wird gelöst und nochmals elektrolytisch niedergeschlagen.

Jetzt werden dort solche eisenreichen Lösungen zweifellos der Schnellelektrolyse unterworfen, und zwar ohne Zusatz von HNO_3 und in Anwesenheit von Formalin usw.

Pufahl behandelt feinstgepulverte Kiese, Abbrände, Steine, Speisen usw. in Mengen von 1—10 g (je nach dem Cu-Gehalt) in einem geräumigen Jenaer Rundkolben mit konzentrierter HNO_3 (bei Pyriten Zusatz der HNO_3 unter Wasserkühlung!), erhitzt den auf einem Gabelstativ ruhenden Kolben, bis die Einwirkung der Säure fast beendet, kocht dann einige Minuten über der freien Flamme eines 3- oder 5-Brenners, setzt einen Überschuß von H_2SO_4 (auf 5 g Einwage 10—15 ccm) hinzu und kocht unter ständigem Umschwenken des Kolbens bis zum starken Abrauchen von H_2SO_4 über freier Flamme ein. Nach der Abkühlung werden die Sulfate mit Wasser (100—300 ccm) unter Erwärmen, durch Eintauchen des Kolbens in siedendes Wasser und wiederholtes Umschwenken gelöst, der Kolben mit Inhalt unter der Wasserleitung abgekühlt, die Lösung in ein Becherglas gebracht und (zweckmäßig unter Zusatz von Filterbrei) in einem geräumigen Stehkolben filtriert; nach dem Zusatz einiger Kubikzentimeter H_2SO_4 wird auf dem Dreifuße über Asbestdrahtgeflecht erhitzt, festes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugesetzt und nach dem Bedecken des Kolbens mit einem leichten (vor der Lampe geblasenen) Trichter mit kurzem, weitem Rohr, 5 Minuten flott gekocht. Darauf wird das Gemisch von CuS und reichlich S durch ein starkes Faltenfilter abfiltriert, mit ausgekochtem, heißem Wasser gut ausgewaschen, Filter mit Inhalt getrocknet und in einem geräumigen Porzellantiegel (50 ccm Inhalt oder mehr), am besten in der Muffel verascht und geröstet. (War genügend Zeit dazu, dann läßt man die Lösung der Sulfate mit dem Rückstand über Nacht in einem schlanken Becherglase stehen, dekantiert tags darauf in den Stehkolben, bringt den mit Filterbrei aufgerührten Bodensatz auf das Filter usw. — (Lief das Filtrat trübe durch das Filter, verursacht durch sehr feinverteilte SiO_2 (Quarz), so ist das ohne Belang.) Das stets etwas eisenhaltige und durch Filterasche und SiO_2 verunreinigte CuO wird im Tiegel durch Abdampfen mit HNO_3 (spez. Gew. 1,2) gelöst, die Lösung in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak übersättigt, nach Zusatz von etwas Ammoncarbonat gelinde erwärmt und von der kleinen Menge Eisenhydroxyd, Filterasche, SiO_2 und vielleicht auch etwas PbCO_3 abfiltriert und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Minimale Kupfermengen im Filtrat titriert man mit Cyankaliumlösung (S. 338), größere fällt man, nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 , heiß oder kalt als Rhodanür (S. 332) oder elektrolytisch. — War Blei im Erz, Bleistein usw. zu bestimmen, dann wird der über Nacht aus der Lösung der Sulfate abgesetzte Rückstand ohne Zusatz von Filterbrei abfiltriert, mit 1%iger H_2SO_4 ausgewaschen, vom Filter in eine Schale gespült, mit Zusatz von 10—20 ccm

¹⁾ Wagenmann (Eisleben) trocknet alle elektrolytischen Fällungen, nach dem Abspülen der Elektrode mit Wasser, sehr praktisch und schnell durch den heißen Luftstrom eines „Föhn“.

konzentrierter und schwach essigsaurer Lösung von Ammonacetat aufgekocht, durch dasselbe Filter filtriert, mit dem stark verdünnten Lösungsmittel heiß ausgewaschen, und das Blei in der Lösung nach der Molybdatmethode titriert (S. 388) oder, wenn reichlich Blei vorhanden oder zu erwarten, mittels einiger Kubikzentimeter H_2SO_4 , Abkühlen und Stehenlassen reines $PbSO_4$ gefällt, das als solches gewogen wird.

Sehr eisenreiche Schlacken (Spurschlacken) zerlegt man mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt das Kupfer im Filtrat von der Kieselsäure durch H_2S als Sulfid, dessen Kupfergehalt nach der Auflösung in Salpetersäure colorimetrisch (s. S. 342) bestimmt wird.

Schwer zersetzbare Schlacken behandelt man mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale nach S. 343.

Kupferspeisen, Fahlerze, Bournonit ($CuPbSbS_3$) usw. bringt man nach Hampe (Chem. Ztg. 15, 443; 1891) am besten durch Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure (für 1 g Substanz 30 ccm HNO_3 von 1,2 spez. Gew. und 10 g Weinsäure) in Lösung, behandelt die auf $60^\circ C$ erwärmte, verdünnte Lösung längere Zeit mit H_2S , extrahiert den voluminösen Niederschlag mit heißer Schwefelkaliumlösung, erhitzt das Ungelöste in der Porzellanschale mit Salpetersäure, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ab und bestimmt das Kupfer in dem Filtrate durch Elektrolyse oder Fällung als Sulfid, Rhodanür usw.

Titus Ulke (Engin. Mining. Journ. 68, 728, 1899; Chem. Ztg. 24, Rep. 36; 1900) beschreibt in den Vereinigten Staaten übliche Methoden der Untersuchung von Kupferhüttenprodukten, Schlacken und elektrolytischen Bädern.

„Analytische Schnellmethoden amerikanischer Kupferhütten“, die für die Betriebskontrolle in den Kupferhütten der Vereinigten Staaten in Gebrauch stehen, teilt C. Offerhaus („Metall und Erz“, 1917, 271) mit. Hierin ist die, in Großbetrieben täglich auszuführende Analyse der Schlacken besonders berücksichtigt, ferner wird die Gehaltsbestimmung der Erze und die Analyse der Gangart, die Cu-Bestimmung in Stein, die As-Bestimmung in Flugstaub, schließlich die Bestimmung des Kupfers und der Edelmetalle in dem auf den Hütten nur unvollkommen raffinierten, für die Elektrolyse vorbereiteten „Schwarzkupfer“ (mit 99% Cu und darüber) bekannt gegeben. — Mehrere dieser Schnellmethoden werden an passender Stelle wiedergegeben.

2. Schwefelbestimmung

(siehe auch Bd. I, S. 696 u. f.).

Von Kupferkies, bleifreien Erzen und Steinen übergießt man ca. 0,3 g des sehr feinen Pulvers in einem durch Wasser gekühlten Erlenmeyer-Kolben nach und nach mit kleinen Portionen reiner, rauchender Salpetersäure, zusammen 10–15 ccm, und läßt diese etwa 1 Stunde hindurch einwirken. Dann erhitzt man das Wasserbad ganz allmählich im Verlaufe von 3 Stunden bis auf $70^\circ C$ und in einer weiteren

Stunde bis zum Sieden. Sollten sich dann noch Flocken von freiem Schwefel zeigen, so wird dem Kolbeninhalte nach dem Abkühlen nochmals rauchende Salpetersäure zugesetzt, und die Prozedur wiederholt. Zuletzt dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zunächst ohne Zusatz von Salzsäure, dann zweimal mit je 10 ccm reiner Salzsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und versetzt die siedend heiße, verdünnte Lösung mit ebensolcher Bariumchloridlösung im geringen Überschuß. $\text{BaSO}_4 \times 0,1373$ ($\log = 0,13780 - 1$) = S.

Kiese, Speisen, Fahlerze, rohe und geröstete Kupfersteine, Bleisteine. Nach Hampe wird 1 g mit 6 g Salpeter und 5 g reiner wasserfreier Soda im Porzellantiegel innig gemischt, das Gemisch mit etwas Salpeter bedeckt und allmählich bis zum Schmelzen erhitzt. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, fällt in Lösung gegangenes Blei durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne, wiederholt dies mit 25 ccm 20%iger Salzsäure, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert von etwa abgeschiedener Kieselsäure ab und fällt wie gewöhnlich mit Bariumchloridlösung.

Schnellmethode amerikanischer Kupferhütten für Erze und Steine, nach C. Offerhaus („Metall und Erz“, 1917, 273). Man übergießt 0,5 g Substanz in einem 250-ccm-Becherglase mit 5 ccm starker HNO_3 , läßt einige Minuten kalt stehen und versetzt darauf mit 10 ccm HNO_3 , die mit Brom gesättigt ist. Nach etwa 10 Minuten wird auf dem Sandbade so lange mäßig erhitzt, bis Brom und die nitrosen Dämpfe ausgetrieben sind. Darauf Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure, Kochen und Verdampfen zur Trockne. Nun wird mit 10 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser durch Kochen aufgenommen, mit Ammoniak gefällt, aufgeköcht, filtriert und die Fällung wiederholt. Aus den vereinigten Filtraten, mit 5 ccm Salzsäure im Überschuß angesäuert, fällt man darauf die Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise mittels BaCl_2 -Lösung in der Siedehitze usw.

b) Für Handelskupfer (Kupferraffinad, Garkupfer, Elektrolyt-Kupfer) ¹⁾.

Die Untersuchung des Handelskupfers wird häufig von dem technischen Chemiker verlangt, weil schon verhältnismäßig geringe Mengen von Verunreinigungen die Eigenschaften des Metalls, wie auch der daraus hergestellten Legierungen stark beeinträchtigen.

Nach den hervorragenden Arbeiten von Hampe (Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in „Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuß. Staate“ 21, 218 und 22, 93; Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 179; 1874) sind die Eigenschaften des raffinierten Kupfers wesentlich abhängig von der Verbindungsform der darin enthaltenen, entweder metallisch mit dem Kupfer legierten oder in oxydischen Verbindungen darin aufgelösten fremden Körper. Die von Hampe selbst und im Anschlusse an seine Arbeiten von Stahl (Über Raffination,

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 509—258. — Post, Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 651 u. f. — A. Hollard, Chem. Ztg. 24, Rep. 146, 1900.

Analyse und Eigenschaften des Kupfers, Clausthal 1886) im Hampe'schen Laboratorium ermittelten analytischen Methoden zur Untersuchung des Kupfers und zur Bestimmung dieser Verbindungsformen besitzen wissenschaftlichen Wert und sind von großer praktischer Bedeutung für den Kupferraffinierungsprozeß, den schwierigsten aller Hüttenprozesse. Da allein die quantitative Bestimmung der fremden Bestandteile im Handelskupfer, ohne Berücksichtigung ihrer Verbindungsformen, mehrere Tage in Anspruch nimmt, auch vollkommen genügt, wenn das betreffende Kupfer zur Herstellung von Legierungen verwendet werden soll, so beschränkt sich die technische Untersuchung auf die quantitative Analyse, manchmal auch auf die bloße Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und einiger besonders schädlicher Verunreinigungen (Bi, Sb, As).

Nach dem Bruchansetzen läßt sich die Qualität des Metalls nicht beurteilen; eine vom Verfasser untersuchte japanische Kupfermarke „Furnkawa“ z. B. zeigte bei einem Arsengehalte ¹⁾ von 0,78% einen vorzüglichen Bruch. Auch die mit dem Kupfer vorgenommenen Qualitätsproben (Schmiedeproben, Biegeproben, Zerreißproben usw.) lassen wohl auf die Verwendbarkeit des Metalls selbst, nicht aber auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Legierungen bester Qualität schließen.

Manche Legierungen lassen sich nur mit sehr reinem Kupfer herstellen, z. B. dünnes Messingblech nur mit solchem, das frei ist von Wismut und Antimon und unter 0,1% Arsen enthält; Phosphorbronze von hoher Festigkeit nur aus reinstem Kupfer und bestem Zinn usw.

Das längst in großen Massen produzierte Elektrolyt-Kupfer pflegt nahezu chemisch rein zu sein; gewöhnlich enthält es nur Spuren von Schwefel (in Form von eingeschlossener Sulfatlauge), nicht selten aber auch nachweisbare Mengen von Wismut, Antimon, Arsen, Eisen, Selen und Tellur.

Das gewöhnliche Kupferraffinat enthält 0,03—0,20% Sauerstoff (als Kupferoxydul bzw. in sonstigen oxydischen Verbindungen von Sb, As, Pb, Bi, Ni usw.); die eigentlichen Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Pb, Bi, Ni, Co, Fe, S, Se, Te) betragen in den besseren Sorten des Handels zusammen nicht über 0,7%.

Silber findet sich selten in größerer Menge als 0,03%, Gold manchmal in Spuren. Als beste Handelsmarken gelten die meisten Elektrolytkupfer, das Kupfer vom Oberen See (Lake-Kupfer), die südaustralischen Marken Wallaroo und Burra-Burra, englisches „best selected“ und das Mansfelder Raffinat.

1. Gesamtanalyse.

Nach der Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien empfahl Hampe 1873 (s. S. 347) die elektrolytische Fällung des Kupfers aus der von 25—50 g Handelskupfer erhaltenen Lösung und die Bestimmung

¹⁾ Manche Eisenbahnverwaltungen schreiben 0,3—0,5% Arsen im Feuerbuchsenkupfer vor!

der fremden Bestandteile aus der ganz oder doch zum größten Teil vom Kupfer befreiten Flüssigkeit; da Wismut sich hierbei mit dem Kupfer abscheidet, mußte das ausgefällte Metall erst wieder gelöst und aus der (durch Einkochen der Nitratlösung mit Salzsäure erhaltenen) Chloridlösung als basisches Chlorid niedergeschlagen werden.

Diese Methode wurde jedoch von vielen wieder verlassen, seitdem Hampe (Chem. Ztg. 16, 417; 1892) selbst konstatierte, daß sich außer Wismut auch kleine Mengen von Antimon und Arsen zusammen mit dem Kupfer durch die Elektrolyse abscheiden können. Er fand und bestimmte das mit dem Kupfer gefallene Antimon durch Auflösen des elektrolytischen Kupferniederschlags und Ausfällung des Kupfers als Rhodanür im Filtrate von demselben und gelangte so zu der bald darauf veröffentlichten schnellen Methode (S. 353) der Gesamtanalyse, die ausführlich beschrieben werden soll.

Auf Anregung von Finkener studierte Jungfer (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, 490) die von Flajolot (Ann. des Mines 1853, 641; Journ. f. prakt. Chem. 61, 105; 1854) empfohlene Methode der Fällung des Kupfers als Jodür zur Trennung von Arsen und Antimon und fand ein genaues und schnell auszuführendes Verfahren der Kupferanalyse.

a) Jodürmethode von Jungfer. Sie besteht in der Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers aus der schwach sauren Nitrat- oder Sulfatlösung als Jodür durch Zusatz einer eben hinreichenden Menge von Jodkalium bei Gegenwart von schwefliger Säure und einer kleinen Menge Fluorkalium, welches leichtlösliches Antimonkaliumfluorid bildet, der Beseitigung der freien schwefligen Säure im Filtrate, der Ausfällung des in Lösung gebliebenen Kupfers, zusammen mit Arsen, Antimon (eventuell auch Wismut und Blei) durch Schwefelwasserstoff und der Fällung des Kupfers, Wismut und Bleis aus der nach Zusatz von Weinsäure stark ammoniakalisch gemachten Lösung der Schwefelmetalle nach dem Verfahren von Finkener (Mitteilungen der Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 1889, 76) durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser und gelindes Erwärmen. In dem Filtrate von den Schwefelmetallen können Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen bestimmt werden. — Wismut geht bei diesem Verfahren zum größten Teil in das Kupferjodür und wird deshalb aus einer besonderen Menge nach dem Verfahren von Jungfer (S. 358) bestimmt; ebenso wird auch der Silbergehalt des Kupfers in einer besonderen Menge der Substanz ermittelt.

Wenn die betreffende Kupfersorte sich ohne Rückstand in Salpetersäure löst, und nur Arsen und Antimon bestimmt werden sollen, kann direkt aus der Nitratlösung gefällt werden; sonst dampft man zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure ein usw.

Ausführung. Man löst 10 g Kupfer (in blanken Aushieben oder sauberen Spänen) in einer geräumigen, bedeckten Porzellanschale in 40 ccm reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, die man in mehreren Portionen hinzufügt, setzt 10 ccm mit ebensoviel Wasser verdünnter destillierter Schwefelsäure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt dann auf dem Sandbade oder über dem Finkener-Turme

(Fig. 45, S. 366) mittels der durch 2 oder 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen. Die erkaltete Masse wird in 150 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst, abgekühlt und nach einigen Stunden vom Bleisulfat, dem eventuell Antimonsäure und Bleiantimonat beigemischt ist, durch ein kleines Filter abfiltriert. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unten.

Das klare Fitrat wird in einem geräumigen Becherglase zu etwa 300 ccm verdünnt, 150 mg reines (arsenfreies!) Fluorkalium darin aufgelöst, 50 ccm reine und gesättigte, wässrige schweflige Säure und darauf das (in berechneter Menge) in wenig Wasser gelöste reine Jodkalium in mehreren Portionen unter Umrühren zugesetzt. Hierbei etwa frei werdendes Jod wird durch kleine Zusätze von wässriger SO_2 beseitigt.

10 g reines Kupfer erfordern 26,2 g reines Jodkalium. Man nimmt den Kupfergehalt zu ca. 99% an und wendet nur 26 g Jodkalium an, weil das Kupferjodür in einem Überschusse von Jodkaliumlösung erheblich löslich ist.

Wenn die letzten Zusätze von KJ und SO_2 gemacht worden sind, erwärmt man durch Aufstellen auf ein kochendes Wasserbad; in etwa 10 Minuten hat sich dann der dichtgewordene, grauweiße Niederschlag abgesetzt. Die überstehende, meistens farblose und selten schwach grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit wird möglichst vollständig dekantiert und auf ein Filter gebracht, der Niederschlag 3—4 mal mit je 100 ccm heißem und schwach schwefelsaurem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, in den vereinigten Filtraten die freie SO_2 durch Jodlösung eben fortgenommen und dann längere Zeit Schwefelwasserstoff in die mäßig erwärmte Flüssigkeit eingeleitet.

Man sammelt den, alles Arsen, Antimon, das noch in Lösung gewesene Kupfer, eventuell auch etwas Wismut enthaltenden Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach schwefelsaurem und mit H_2S versetztem Wasser aus, löst ihn auf dem Filter mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat und macht die Lösung nach dem Zusatz von einigen Dezigrammen Weinsäure und dem Verdünnen zu 50 ccm stark ammoniakalisch. Nunmehr wird Kupfer (und Wismut) nach dem Verfahren von Finkener durch Zusatz kleiner Portionen von verdünntem H_2S -Wasser und gelindes Erwärmen (als CuS bzw. Bi_2S_3) abgeschieden, schnell abfiltriert, mit Wasser, dem 1 Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zugesetzt wurde, ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erwärmt und Arsen und Antimon durch Einleiten von H_2S ausgefällt.

Das auf einem kleinen Filter gesammelte, unreine Bleisulfat (siehe oben) wird nach dem Trocknen möglichst von dem Filter gebracht, das (aschenfreie) Filter in einem Porzellantiegel durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Ammonitrat zerstört, der Niederschlag in demselben Tiegel mit dem 3—6fachen Gewichte der bekannten Mischung aus gleichen Teilen Schwefel und Soda (oder bei 200° entwässertem Natriumthiosulfat) gemischt, der Deckel aufgelegt und bei mäßiger Temperatur geschmolzen. Man laugt die erkaltete

Schmelze mit heißem Wasser aus, bringt das (etwas Wismut und Kupfer enthaltende) Schwefelblei auf ein Filter und wäscht zuerst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, hinterher mit verdünntem H_2S -Wasser aus. Das unreine Schwefelblei wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Abdampfen mit Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen (siehe „Blei“ S. 384). Aus dem schwefelsauren Filtrate kann die etwa vorhandene kleine Menge Wismut durch Neutralisieren mit Ammoniak, Zusatz von wenig Ammoncarbonat und längeres Erwärmen gefällt werden; das so erhaltene schwefelsäurehaltige, basische Carbonat wird in wenig Salzsäure gelöst, die freie Säure zum größten Teil durch Abdampfen entfernt, und dann das Wismut durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser als Oxychlorid gefällt. (Diese Wismutbestimmung in dem unreinen Bleisulfate ist notwendig, wenn die Wismutbestimmung in der betreffenden Kupfersorte nach dem Jungferschen Verfahren ausgeführt werden soll.)

Aus der Sulfosalzlösung fällt man Antimon und Schwefel durch Übersättigen mit verdünnter H_2SO_4 und Erwärmen; der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure und wenig KClO_3 behandelt.

Ebenso behandelt man das aus dem Filtrate von Kupferjodür (siehe oben) erhaltene Gemisch von Schwefelantimon und Schwefelarsen. Die vereinigten Lösungen werden mit etwas Weinsäure versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt, Magnesiummischung (aus MgCl_2 bereitet) und $\frac{1}{3}$ vom Volumen absoluter Alkohol zugesetzt und zur vollständigen Abscheidung der arsensauren Ammonmagnesia 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen gelassen. Dann wird filtriert, mit einer Mischung von 1 Volumen starkem Ammoniak, 3 Volumen Wasser und 2 Volumen absolutem Alkohol ausgewaschen, und der alles Arsen enthaltende Niederschlag schließlich als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols und des meisten Ammoniaks einige Zeit gelinde erwärmt, dann mit H_2SO_4 angesäuert und das Antimon durch Einleiten von H_2S gefällt. Man bringt es auf ein Filter und wäscht es mit stark verdünntem H_2S -Wasser aus. Enthält der Niederschlag anscheinend nur einige Milligramm Antimon, so löst man ihn auf dem Filter in wenig gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel, oxydiert den Rückstand mit HNO_3 und wägt das Antimon schließlich als Sb_2O_4 (siehe „Antimon“). Eine größere Menge Schwefelantimon spritzt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, legt ein Uhrglas auf und läßt aus einer Pipette rauchende Salpetersäure zufließen; das Schwefelantimon wird so momentan und fast ohne Schwefelabscheidung zu Sb_2O_4 und H_2SO_4 oxydiert. Inzwischen hat man das an dem Filter haftende Sb_2S_3 in wenig $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst und die Lösung in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade abgedampft. In diesen Tiegel bringt man darauf den Inhalt der Schale, oxydiert mit HNO_3 , dampft ab, verflüchtigt die H_2SO_4 über dem Finkenerturm, glüht den Rückstand im unbedeckten Tiegel, zuletzt 2 Minuten über dem Gebläse, und wägt ihn als Sb_2O_4 ; 1 Teil Sb_2O_4 entspricht 0,7898 (log 0,89749—1) Teilen Sb.

Nickel, Kobalt, Eisen, eventuell auch Mangan fällt man aus dem Filtrate vom H_2S -Niederschlag (siehe oben) zunächst gemeinschaftlich. Man erhitzt die Lösung in einer geräumigen Schale zum Sieden, oxydiert den H_2S durch Bromwasser, fällt mit reiner Natron- oder Kalilauge, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Darauf löst man das Gemisch der Oxyde in heißer, verdünnter H_2SO_4 unter Zusatz von etwas wässriger SO_2 , dampft die Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt mit einigen Tropfen HNO_3 , ab, nimmt den nicht mehr sauer riechenden Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, neutralisiert mit Na_2CO_3 , setzt festes Natriumacetat hinzu (die 6fache Menge des vermuteten Eisengehaltes) und erhitzt zum Sieden. Nach 5 Minuten filtriert man das basische Eisenacetat ab, das zweckmäßig nach dem Lösen in wenig Salzsäure, dem Verdünnen der fast vollständig abgedampften Lösung mit Wasser und dem Erwärmen mit Zusatz von Jodkalium auf ca. 70° mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titriert wird. Das Filtrat wird durch Eindampfen konzentriert, mit Ammonsulfat und reichlich Ammoniak versetzt, und Nickel und Kobalt gemeinschaftlich als Metalle elektrolytisch niedergeschlagen (siehe „Elektroanalyse“, S. 74). Etwa vorhandenes Mangan scheidet sich in schwarzbraunen Flocken von wasserhaltigem Superoxyd hierbei ab, kleine Mengen davon haften an der Anode, lassen sich aber leicht mit dem Gummiwischer losreiben. Man bringt das $\text{MnO}_2 + \text{aq.}$ auf ein kleines Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, verascht das Filter (mit Substanz) im Tiegel, glüht es schließlich stark bei Luftzutritt und wägt als Mn_3O_4 ; 1 Teil Mn_3O_4 entspricht 0,7203 (log 0,85749—1) Teilen Mn.

Enthält das zu analysierende Kupfer Zinn (meist nur in Altkupfer vorkommend), so wird dasselbe durch Kochen der verdünnten Nitratlösung (zusammen mit Antimonsäure und Bleiantimonat) als Zinnsäure abgeschieden und die davon abfiltrierte Lösung nach dem Erkalten mit KJ usw. behandelt.

Der getrocknete Niederschlag wird dann wie oben mit Soda und Schwefel geschmolzen, Zinn, Antimon und Arsen als Sulfide gefällt, in Salzsäure und wenig KClO_3 gelöst, die Lösung zur Beseitigung des freien Chlors einige Zeit gelinde erwärmt, abgekühlt, mit viel reiner, rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und durch längeres Einleiten von H_2S nur Arsen als As_2S_5 gefällt (Verfahren von Finkener). Die Flüssigkeit muß nach mehrstündigem Stehen unter einer Glasglocke nach H_2S riechen, andernfalls muß nochmals H_2S eingeleitet werden. Man filtriert durch ein Asbestfilter (Gooch-Tiegel) und wäscht das Schwefelarsen anfangs mit rauchender, mit H_2S gesättigter Salzsäure aus, zuletzt mit reinem Wasser. Es wird darauf auf dem Filter in erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedunstet, der Rückstand in der mit einem Uhrglase bedeckten Schale durch rauchende Salpetersäure oxydiert, abgedampft, und die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia gefällt.

Das stark salzsaure Filtrat vom Schwefelarsen wird mit viel Wasser verdünnt, auch ein Teil der freien Säure durch Ammoniak neutralisiert, und Zinn und Antimon durch Einleiten von H_2S als Sulfide gefällt.

Ihre Trennung erfolgt durch Eisen in der salzsauren Lösung, wobei das Antimon quantitativ abgeschieden wird, während das Zinn als Chlorür in Lösung bleibt und aus dem mit Ammoniak fast neutralisierten Filtrate vom Antimon durch H_2S als dunkelbraunes SnS gefällt werden kann. Siehe „Zinn“, S. 425.

Die Edelmetalle im Handelskupfer und Schwarzkupfer bestimmt man entweder durch Ansieden mit Blei, Konzentrieren und Kupellieren (siehe Silber S. 246f.), oder nach den S. 297 beschriebenen Verfahren von van Liew und Offerhaus.

Wismutbestimmung nach Jungfer (vgl. S. 358f.).

Man löst 10 g Handelskupfer in der nötigen Menge (50 ccm) Salpetersäure von spez. Gew. 1,4, verdünnt die klare Lösung mit 100 ccm kaltem Wasser und läßt unter flottem Umrühren so lange von einer verdünnten Sodalösung einfließen, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird dann wiederholt einige Minuten umgerührt und 1–2 Stunden stehen gelassen. (Man erreicht dasselbe durch 10 Minuten langes Kochen.) Alles Wismut befindet sich nunmehr in dem meist gut abgesetzten Niederschlage, den man auf ein Filter bringt und auswäscht. Man löst ihn in wenig Salzsäure auf, verdampft die meiste freie Säure und fällt das Wismut durch Verdünnen der Lösung mit viel Wasser (ca. 1 l) als Oxychlorid, das nach 2–3 Tagen auf einem kleinen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei $110^\circ C$ gewogen wird. (Die schnelle und sehr genaue colorimetrische Bestimmung des Wismuts (S. 360) verdient den Vorzug!)

β) Rhodanürmethode von Hampe (Chem. Ztg. 17, 1678; 1893). Hampe stellt eine Sulfatlösung des Kupfers her, filtriert vom Bleisulfat (und den unlöslichen Antimonaten des Kupferoxyduls und Wismutoxyds) ab, verdünnt die Lösung in einer Zweiliterflasche, leitet viel SO_2 ein und fällt das Kupfer in der Kälte durch eine knapp hinreichende Menge von reinem, in Wasser gelöstem Rhodankalium fast vollständig als Rhodanür aus, während wenig Kupfer, alles Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in Lösung bleiben und daraus nach den unter α beschriebenen Methoden bestimmt werden können.

Ausführung. 25 g Kupfer werden in einem geräumigen Becherglase in einer Mischung von 200 ccm Wasser, 100 ccm reiner H_2SO_4 und 45–46 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,210 unter Erwärmen gelöst. Nach der Gleichung:



reicht das angewendete Quantum HNO_3 gerade zur Oxydation des Kupfers aus, und es bleibt nur ein ganz kleiner Überschuß davon in der Lösung. Ausgeschiedenes Bleisulfat usw. wird nach dem Verdünnen der Lösung mit 200 ccm Wasser abfiltriert und, wie unter α beschrieben, weiter untersucht. In das klare, auf ca. 40° erwärmte Filtrat wird zur Zerstörung der darin enthaltenen kleinen Menge Salpetersäure anhaltend SO_2 eingeleitet, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Dann scheidet sich beim weiteren Einleiten von SO_2 in der Lösung enthaltenes Silber

metallisch aus, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure fällt das noch in Lösung befindliche Silber als Chlorsilber nieder; nach 24 Stunden wird der Silberniederschlag auf einem aschenfreien Filter gesammelt, das Filter verascht, AgCl durch Wasserstoff reduziert, und das Silber gewogen.

Die Lösung wird nun in eine Zweiliterflasche gebracht, flott SO₂ eingeleitet und nach und nach die zur Fällung des Kupfers beinahe ausreichende Quantität einer wässrigen Lösung von reinem Rhodankalium zugesetzt, deren Gehalt man durch Titration mit Silberlösung bestimmt hatte (siehe „Silber“, S. 269, Titration nach Volhard). 107,88 Ag entsprechen 63,57 Cu. Etwa 500 ccm der KCNS-Lösung sollen zur Fällung von 25 g Kupfer genügen. Man hört mit dem Einleiten der SO₂ auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Dann entfernt man das Zuleitungsrohr, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt wegen der absorbierten SO₂ nicht, sondern gießt den ganzen Inhalt der Zweiliterflasche in ein großes, trockenes Becherglas und rührt darin gut um.

Wenn sich das Rhodanür leidlich abgesetzt hat, filtriert man den größten Teil der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in ein großes trockenes Becherglas ab und entnimmt zur Analyse (siehe *a*) z. B. genau 1800 ccm. Man verjagt die SO₂ durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet dann längere Zeit H₂S ein. Das Filtrat vom H₂S-Niederschlag enthält sehr viel freie H₂SO₄, die beim Lösen des Kupfers im großen Überschusse angewendet wurde, um Abscheidung basischer Wismut- und Antimonsalze beim Verdünnen zu 2 l zu verhindern. Ehe man jetzt Ni, Co, Fe, Mn durch NH₃ und (NH₄)₂S oder NaOH fällt, tut man gut, den größeren Teil der freien H₂SO₄ durch Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen der konzentrierten Lösung auf dem Sandbade zu verflüchtigen. Die erwähnten Metalle werden dann aus der wieder verdünnten Lösung gemeinsam gefällt und nach bekannten Methoden (siehe *a*) geschieden und bestimmt. Bei der Analyse besonders reiner Kupfersorten genügen übrigens 25 ccm H₂SO₄ für 25 g Kupfer.

Zur Berechnung der Analyse muß man das Volumen des aus 25 g Kupfer erhaltenen Rhodanürs kennen, das nach Hampe das spez. Gew. 2,999 besitzt. Die aus 25 g Kupfer erhaltene Menge nimmt 15,983 ccm ein, die überstehende Flüssigkeit in der Zweiliterflasche besaß demnach ein Volumen von 2000—15,983 = 1984,017 ccm. Erhielt man z. B. aus den zur Analyse angewendeten 1800 ccm Flüssigkeit 0,1020 g Arsen, so ist der Gehalt in der ganzen Kupfermenge (25 g)

$$= \frac{0,1020 \times 1984,017}{1800} \text{ g.}$$

Hampe hat seine Methode sorgfältig geprüft und dabei ganz vorzügliche Resultate erhalten! Sie ist bisher von keiner anderen übertroffen worden.

(Bei der Jodürmethode (*a*) ist der Verbrauch an chemisch reinem, sehr kostspieligem Jodkalium recht beträchtlich; man hebt das Jodür auf, wäscht es mit Wasser durch Dekantieren aus, verrührt es zu einem dünnen Brei, erhitzt ihn mit im Überschuß zugesetzten reinen Eisen-

drehspänen, filtriert die farblose Eisenjodürlösung ab, fällt das Eisen aus der stark verdünnten Lösung durch eine hinreichende Menge von reinem Kaliumcarbonat und längeres Einblasen von Luft und dampft die abfiltrierte Jodkaliumlösung zur Kristallisation ein.)

Kupfer, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor werden in besonderen Einwagen bestimmt. Selen und Tellur scheiden sich beim fortgesetzten Einleiten von SO_2 mit dem Silber ab; ihre Bestimmung siehe S. 361.

Über die Bestimmung der Edelmetalle siehe „Silber“ und „Gold“.

2. Einzelbestimmungen.

Solche werden viel häufiger ausgeführt, als die sehr zeitraubenden vollständigen Analysen.

Kupfer. Man löst eine Durchschnittsprobe von 10 g in 40 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,4, verdünnt zu 250 ccm und nimmt 25 ccm (1 g Substanz entsprechend) davon für die elektrolytische Kupferbestimmung (S. 51). Diese Bestimmung wird auf den Kupferraffinierwerken allgemein für Schwarzkupfer und Handelskupfer als Betriebsprobe ausgeführt, auch im Kupferhandel. Unreines (As-, Sb-, Bi-haltiges) Fällkupfer wird gelöst, ein Teil der Lösung colorimetrisch auf Wismut geprüft, aus einem anderen Teile das Cu durch H_2S gefällt und das CuS von den Verunreinigungen befreit usw. (siehe Sulfürprobe S. 330).

Gesamtsauerstoff. 10 g ganz sauberer Späne werden in einem Kugelrohre aus Kaliglas, dessen engere Röhre etwa 20 cm lang ist, abgewogen und darin eine Stunde hindurch in einem langsamen Strome von reinem und trockenem Wasserstoff zur dunklen Rotglut erhitzt. Aus Kupfersorten mit höherem Arsen- und Antimongehalte verflüchtigen sich diese zum Teil, setzen sich aber in dem engen Rohre wieder als Metallspiegel ab. Kleine Mengen von Schwefel (wahrscheinlich aus, vom Kupfer eingeschlossenem Schwefeldioxyd stammend) können als H_2S fortgehen, den man zweckmäßig in einem Kugelröhrchen durch Bromsalzsäure oxydiert und als BaSO_4 bestimmt.

Nach dem Erkalten und der Verdrängung des Wasserstoffs durch Luft wird der Gewichtsverlust ermittelt. Sauerstoff = Verlust minus Schwefel. Raffinad enthält 0,03–0,20% Sauerstoff. In Elektrolyt-Kupfer sollen Spuren von Sauerstoff nachgewiesen sein (eingeschlossene Kupferlauge?).

Nur wenig As und Sb enthaltendes (bereits analysiertes) Kupfer kann auch auf einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre oder durchsichtigem Quarzglasrohre reduzierend geglüht werden, von besonders reinen Sorten kann man so 4–6 Proben in Schiffchen auf einmal behandeln.

(Den nötigen Wasserstoff entwickelt man im Kipp-Apparat aus möglichst reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure. Man reinigt und trocknet ihn durch Hindurchleiten durch kleine Waschflaschen mit alkalischer Bleilösung, Höllensteinlösung und destillierter Schwefelsäure; zuletzt trocknet man ihn noch durch mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein in einer U-Röhre.)

Einen sehr kompendiösen Apparat zur schnellen Ausführung der Harnpescen Methode beschreibt Oberhoffer in „Metall und Erz“ 15 [N. F. 6], 33; 1918. Die Luft wird durch Auspumpen entfernt, elektrolytisch hergestellter Wasserstoff dient zur Reduktion in dem durch Einschieben in den elektrisch beheizten Röhrenofen schnell erhitzten Quarzrohr. Die Dauer einer Bestimmung wird auf 45 Minuten abgekürzt.

Über die Bestimmung des als Oxydul im Kupfer enthaltenen Sauerstoffs und die dadurch ermöglichte Bestimmung der „Verbindungsformen“ der Verunreinigungen im Kupfer siehe die Originalarbeiten von Hampe (S. 332) und Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 522 u. f.

Schwefel. Die beste Methode ist zweifellos die von Lobry de Bruyn (Chem. Ztg. 15, Rep. 354; 1891) vorgeschlagene. Man löst 5 g (von Schwarzkupfer weniger) in reiner starker Salpetersäure, verdünnt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch aus. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird die entkupferte Lösung zunächst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft, der hauptsächlich aus Ammonnitrat bestehende Abdampfungsrückstand 2mal mit je 50 ccm reiner Salzsäure abgedampft, in Wasser und wenig Salzsäure gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter heißer BaCl_2 -Lösung gefällt (vgl. Bd. I, S. 698).

Betriebsprobe, auch für Bronzen, Rotguß und Messing. Man löst 2 g Späne in bedeckten Bechergläse in 15 ccm gewöhnlicher Salzsäure unter Zugabe von 2–3 ccm Brom und einigen Kubikzentimetern kaltgesättigter KClO_3 -Lösung unter gelindem Erhitzen auf, verdünnt mit heißem Wasser auf 200–250 ccm und fällt in der Siedehitze mit 10 ccm einer 10%igen Bariumchloridlösung.

Phosphor. Kommt nur selten und in Spuren im Handelskupfer vor. Arsenfreies Kupfer (Einwage 5–10 g) kann in konzentrierter, wenig freie Salpetersäure enthaltender Lösung zur Abscheidung der Phosphorsäure als Ammonphosphormolybdat direkt mit Molybdänsäurelösung unter Zusatz von festem Ammonnitrat in der Kälte gefällt werden; der Niederschlag wird nach 12 Stunden abfiltriert und wie bei „Phosphorkupfer“ S. 365 ausführlich beschrieben, weiter behandelt.

Von arsenhaltigem Kupfer (die meisten Handelsmarken enthalten etwas Arsen, Feuerbuchsenkupfer bis 1%!) löst man 5 g im Kolben in HNO_3 , zinnhaltiges in Königswasser, verjagt die freie Säure vollständig, kocht zweimal mit je 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure ein und vertreibt so alles Arsen. Der Rückstand wird mit 5 ccm schwacher HNO_3 und 10 ccm kaltgesättigter wässriger Ammonnitratlösung gelöst und in ein Becherglas gebracht, der Kolben mit der Ammonnitratlösung ausgespült und dann die Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung unter Zusatz von festem Ammonnitrat und Umrühren in der Kälte gefällt.

Arsen (s. a. Bd. I, S. 317). Man bestimmt es am besten nach der Destillationsmethode von E. Fischer (Ber. 13, 778; 1880). Zunächst wird das Arsen aus 5–10 g Kupfer als basisches Arsenat zusammen

mit Kupfercarbonat aus der auf 2–300 ccm verdünnten Nitratlösung durch Neutralisieren mit Soda, Übersättigen mit einer etwa 0,2 g Kupfer entsprechenden Menge davon und 10 Minuten langes Kochen abgeschieden, die Fällung abfiltriert und dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird auf dem Filter in wenig starker Salzsäure gelöst, und das Filter damit ausgewaschen. Sind zahlreiche Bestimmungen auszuführen, so empfiehlt es sich, die in einer flachen Porzellanschale hergestellte Kupfernitratlösung mit destillierter H_2SO_4 zu versetzen (1 ccm für 1 g Kupfer), abzdampfen und den Rückstand schließlich auf dem Finkener-Turm (Fig. 75 S. 366) bis zum Entweichen reichlicher H_2SO_4 -Dämpfe zu erhitzen. Der erkaltete hellgraue Rückstand, wasserfreies Sulfat, wird mit einem Spatel aus der Schale auf glattes Papier gebracht, zerdrückt und in einen Stehkolben von geeigneter Größe (bei 10 g Kupfer ca. 500 ccm Inhalt) geschüttet, der Rest in der Schale mit schwacher Salzsäure nachgespült, 30–50 g reines, auf Arsen geprüftes Eisenchlorür und noch ca. 100 ccm reine, starke Salzsäure zugegeben. Man setzt dann einen grauen Kautschukstopfen auf, durch dessen Durchbohrung ein im Winkel von 70° gebogenes Glasrohr von je 10 cm Schenkellänge und 3 mm lichter Weite (besser eine Volhardsche „Ente“, die das Überspritzen ganz sicher verhindert) gesteckt worden war. Dieses Glasrohr wird durch ein Schlauchstück von starkwandigem Paragummi (Glas auf Glas!) mit einer durch naßgehaltenes Fließpapier gekühlten Vollpipette (100 ccm Inhalt) verbunden, deren Spitze einige Millimeter tief in, in einem Becherglase befindliches luftfreies Wasser (2–300 ccm) eintaucht. Statt dessen benutzt man auch einen Liebigkühler, dessen nach unten gebogenes Rohr sich dicht über dem vorgelegten Wasser befindet, also nicht eintaucht.

Der Inhalt des auf ein Asbestpappeschälchen oder Asbestdrahtgeflecht gestellten Kolbens wird zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit und damit alles Arsen als Chlorür überdestilliert ist. Durch die vorgelegte Pipette wird das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Becherglase verhindert¹⁾.

Man kann so in einmaliger Destillation bis 0,2 g Arsen überdestillieren, was bei der Einwage zu berücksichtigen ist. Weit besser reduzierend als Ferrosalze und Cuprochlorid wirkt (nach Jannasch) Hydrazinbromid oder eine Mischung von 3 g Hydrazinsulfat und 1 g Kaliumbromid, die außerdem den Vorteil gewährt, daß man die Metallsalzlösung im Kolben noch für sonstige Bestimmungen verwenden kann. (Der jetzt allgemein angewendete Zusatz von KBr oder HBr ist von Rohmer (Ber. 34, 33; 1901) empfohlen worden.)

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens in dem verdünnten Destillat erwärmt man dieses mäßig, fällt das As als As_2S_3 durch einen raschen Strom von H_2S , filtriert durch ein gewogenes Filter, trocknet 3 Stunden bei $105\text{--}110^\circ C$ und wägt das reine Arsensulfür.

$$As_2S_3 \times 0,06092 (\log = 0,78475 - 1) = As.$$

¹⁾ Siehe auch das S. 358 beschriebene Verfahren.

Ebenso genau und schneller ist die maßanalytische Bestimmung nach Mohr (Lehrb. d. chem.-analyt. Titriermethode): Die Lösung des AsCl_3 wird mit festem Ammoncarbonat oder Na_2CO_3 neutralisiert, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem NaHCO_3 und etwas frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (Bd. I, S. 162) titriert.



Schnellbestimmung des Arsens in Kupfer (Bronze, Rotguß usw.). Man überschüttet ca. 3 g feine Späne im 300-ccm-Stehkolben mit 50 g grobzerstoßenem Eisenchlorid (käuflich, etwa 60%ig), setzt 120 ccm 25%ige Salzsäure hinzu, schwenkt wiederholt um, setzt einen grauen Kautschukstopfen mit Volhardscher „Ente“ auf, verbindet (Glas auf Glas) mit einem Liebigkühler, erhitzt eine Viertelstunde mäßig und destilliert darauf etwa die Hälfte des Volumens ab. Im, mit Soda annähernd neutralisierten und darauf mit NaHCO_3 -Lösung versetzten Destillat titriert man das dreiwertige Arsen nach Mohr.

Antimon. Die Einzelbestimmung wird selten ausgeführt; gewöhnlich bestimmt man es im Anschluß an die Arsenbestimmung aus dem Filtrate von Kupferjodür oder Rhodanür (siehe Gesamtanalyse α und β , S. 349 und 353). Schneller auszuführende Methoden für die Bestimmung des Antimons im Handelskupfer sind nicht bekannt. Man erkennt seine Anwesenheit bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfergehalts, siehe S. 51 f. Kupfersorten mit erheblichem Antimon-gehalt (unbrauchbar für Legierungen außer ordinärem Guß) kommen sehr selten in den Handel.

Die sehr geringen Mengen von Arsen und Antimon in Elektrolytkupfer bestimmt man nach E. E. Brownson (Bull. Amer. Min. Eng. 1913, 1489; Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 83; 1914) in folgender Weise. Man löst 25 g Kupfer unter Zusatz von 0,05 g Eisen in schwacher HNO_3 , übersättigt die Lösung mit Ammoniak und erwärmt, wobei alles Arsen und Antimon mit dem sich abscheidenden Ferrihydroxyd als Ferriarsenat bzw. -antimonat ausfällt. Man kühlt ab, filtriert, löst den Niederschlag in wenig verdünnter HNO_3 und H_2SO_4 , scheidet das in geringer Menge in der Lösung enthaltene Kupfer elektrolytisch ab und fällt darauf As und Sb gemeinsam durch H_2S . Die Sulfide werden in bekannter Weise getrennt und bestimmt.

Wismut. Wismut ist eine der schädlichsten Verunreinigungen im Kupfer; schon 0,05% Wismut (als Metall, nicht als Antimonat oder Arsenat darin vorhanden) machen das Kupfer kaltbrüchig und stark rotbrüchig! Aus diesem Grunde kaufen manche Raffinierwerke überhaupt kein wismuthaltiges Kupfer. (In Rio-Tinto-Zementkupfer sind bis zu 5% Wismut nachgewiesen worden.) Auf S. 351 ist schon die Wismutbestimmung nach P. Jungfer beschrieben; das nachstehende Verfahren ist in der Kgl. Chemisch-Technischen Versuchsanstalt zu Berlin (jetzt Staatl. Materialprüfungsamt) in Anwendung. 10 g Kupfer werden in einem Becherglase in 60 ccm HNO_3

vom spez. Gew. 1,3 gelöst, die klare¹⁾ Lösung wird mit reinem Natron so weit neutralisiert, daß Kongorotpapier nur noch ganz schwach gebläut wird, in eine Fünfliterflasche gebracht, 5 g NaCl zugesetzt, mit 4 l destilliertem Wasser verdünnt und tüchtig geschüttelt. (Das NaCl hält die kleine Menge AgCl in Lösung.) Nach dreitägigem ruhigen Stehen hat sich der Niederschlag (BiOCl) völlig abgesetzt. Man hebert und filtriert die Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus, löst ihn in wenig Salzsäure, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, filtriert den Bi, Fe eventuell Sb enthaltenden Niederschlag ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in wenig heißer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2. In die verdünnte Lösung wird H₂S eingeleitet und der Niederschlag auf dem Filter mit gelbem (NH₄)₂S behandelt. Das zurückbleibende Bi₂S₃ wird in heißer HNO₃ (spez. Gew. 1,21) gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht, der jetzt ganz schwefelsäurefreie Niederschlag von Wismuthydroxyd nach dem Auswaschen auf dem Filter in heißer HNO₃ gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel abgedampft, der Rückstand erst über dem Finkener-Turm (S. 366), dann über freier Flamme erhitzt und gelinde geglüht. Das so erhaltene Wismutoxyd, Bi₂O₃, wird gewogen. (Bi₂O₃ × 0,8965 (log = 0,95257—1) = Bi.)

Das Verfahren von Fernandez-Krug und Hampe-Berlin²⁾ beruht auf der von Fresenius und Haidlen (Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 478) angegebenen Methode zur Trennung von Kupfer und Wismut mittels Cyankaliumlösung: 10 g des Kupfers werden in einer bedeckten Porzellanschale in 40 ccm HNO₃ vom spez. Gew. 1,4 gelöst, die Lösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen H₂SO₄:1 Volumen H₂O) auf dem Wasserbade abgedampft, und der Rückstand über dem Finkenerschen Drahtnetzturne bis zum beginnenden Fortrauchen der H₂SO₄ erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit 175 ccm einer Mischung von 25 ccm verd. Schwefelsäure von 50 Vol.-% und 150 ccm Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht, die Lösung abgekühlt und das jetzt wismutfreie Bleisulfat abfiltriert. (Arsensaures Wismut, das in HNO₃ unlöslich ist, konnte sich anfangs abgeschieden haben! Man prüft das Bleisulfat nach dem Wägen auf einen etwaigen Gehalt an Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder entwässertem unterschwefligsaurem Natrium und bestimmt den Antimongehalt in der wässerigen Lösung der Schmelze, wie dies bei der „Gesamtanalyse“, S. 351 angegeben wurde.) Zu der vom Bleisulfat abfiltrierten Lösung setzt man 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125), verdünnt sie im Becherglase zu 750 ccm und leitet H₂S im flotten Strome bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers ein. Alsdann erhitzt man das Becherglas im fast kochenden Wasserbade 1 Stunde, bringt den sehr voluminösen Niederschlag auf ein geräumiges (eisenfreies) Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. (Das hierbei erhaltene Filtrat wird mit H₂S-Wasser auf etwa noch in Lösung befindliches Cu geprüft; es kann nach

¹⁾ Ungelöstes wird abfiltriert und nach „Gesamtanalyse 1, S. 350“ mit Soda und Schwefel aufgeschlossen usw.

²⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung.

dem Konzentrieren durch Eindampfen zur Bestimmung von Fe, Ni und Co dienen.) Den ausgewaschenen Niederschlag von CuS usw. bringt man mit einem Hornspatel und durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser möglichst vollständig vom Filter herunter in das Becherglas, setzt festes Cyankalium hinzu, rührt um, bis sich alles CuS mit weingelber Farbe gelöst hat, erwärmt die Lösung gelinde und gießt sie durch das Filter, auf dem sich noch etwas CuS befindet. Nötigenfalls ist dieser Rest von CuS mit etwas heißer KCN-Lösung zu übergießen. Das auf dem Filter und im Becherglase zurückgebliebene Schwefelwismut (Bi_2S_3) wird mit heißem Wasser ausgewaschen, in verdünnter warmer HNO_3 gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium versetzt und 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen wird das Bi_2S_3 nochmals in verdünnter HNO_3 gelöst, aus der Lösung durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak im ganz geringen Überschusse das Wismut als Hydroxyd gefällt (wobei eine Spur Cu in Lösung bleibt), das $\text{Bi}(\text{OH})_3$ in verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel abgedampft und der Rückstand durch ganz allmähliches Erhitzen bis zum Glühen in Bi_2O_3 übergeführt, das gewogen wird.

Colorimetrische Wismutbestimmung. Eine schnell auszuführende, von C. und J. J. Beringer [A Text-Book of Assaying by C. & J. J. Beringer, 11. Ed. London 1908, S. 208 u. 223 (1. Ed. 1889, S. 168 u. 182)] mitgeteilte colorimetrische Wismutbestimmung, die sich glänzend bewährt hat, verdient die besondere Beachtung der praktischen Chemiker. Die Methode beruht auf der Löslichkeit des dunkelbraunen Wismutjodids, BiJ_3 , in KJ-Lösung und der Schätzung des Bi-Gehaltes der intensiv gelben bis bräunlichgelben Lösung durch Verdünnen derselben zu einem bestimmten Volumen und Vergleichen mit Musterlösungen von bekanntem Bi-Gehalt mit Benutzung von genau gleich geformten Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte (siehe Heines colorimetrische Kupferprobe S. 342). Nach der Originalbeschreibung wird die auf 300 ccm verdünnte Nitratlösung von 10 g Kupfer mit Soda neutralisiert, mit 1–1,5 g NaHCO_3 versetzt, 10 Minuten gekocht, der abfiltrierte Niederschlag dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen, in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, ein Überschuß von SO_2 und KJ in wässriger Lösung zugesetzt, im Wasserbade erhitzt, filtriert, das abgekühlte Filtrat zu 500 ccm verdünnt und 50 ccm der gelben Lösung nach dem Zusatze einiger Kubikzentimeter stark verdünnter wässriger Lösung von SO_2 (1:100!) mit den Lösungen in den Musterflaschen verglichen.

Pufahl zieht es vor, die verdünnte Sulfatlösung mit einem kleinen Überschusse von Rhodankalium in Gegenwart von wenig SO_2 zu fällen und erst das Filtrat davon mit 1–2 g KJ zu versetzen und dann durch ein doppeltes Filter zu filtrieren. 1 mg Wismut in 500 ccm gibt noch sehr deutliche Gelbfärbung! Die zu vergleichenden Lösungen müssen etwas ¹⁾ freie SO_2 enthalten. Blei stört nicht, weil sich selbst

¹⁾ Viel SO_2 kann zu Irrtümern führen, da KJ allein mit konzentrierter wässriger SO_2 eine intensive Gelbfärbung gibt!

reichliche Mengen des intensiv gelben Jodbleies farblos in KJ-Lösung auflösen. Das Vergleichen muß bei Tageslicht oder bei möglichst weißer, künstlicher Beleuchtung (elektrisches Bogenlicht, Gasglühlicht) vorgenommen werden.

Fr. Bullheimer (private Mitteilung) kontrolliert die Reinheit gewogenen Wismutoxyds stets nach dieser Methode.

Zur Einübung bzw. Kontrolle der Methode muß man sich eine wismutfreie Kupferlösung, am besten aus Elektrolytkupfer, herstellen; ein vom Verfasser zuerst benutzter, als „chemisch rein“ gekaufter Kupfervitriol und diverse andere vorrätige Kupferpräparate und Handelskupfer besaßen einen geringen Wismutgehalt. Die durch Auflösen von reinem Wismutoxyd herzustellende Sulfatlösung enthält zweckmäßig 0,1 mg Bi pro Kubikzentimeter.

Nachweis sehr geringer Mengen von Wismut im Kupfer nach Abel und Field. Im reinen Zustande niedergeschlagenes Bleijodid ist goldgelb; durch mit ihm ausgefälltes Wismutjodid wird es orange, hochrot bis dunkelbraun gefärbt. Man setzt zur Auflösung von 5 g Kupfer in Salpetersäure eine Lösung von 0,3 g Bleinitrat, übersättigt mit Ammoniak und Ammoncarbonat, digeriert, filtriert und wäscht aus. Den Niederschlag löst man in warmer Essigsäure, setzt so viel Jodkalium hinzu, daß der Niederschlag sich beim Erwärmen löst und kühlt ab. Beim Vergleichen mit der Färbung von aus KJ-Lösung beim Abkühlen rein ausgefallenem Bleijodid lassen sich noch 0,02 mg Wismut an der abweichenden Färbung erkennen.

Zinn. Diese selten vorkommende Verunreinigung wird nach dem unter „Gesamtanalyse S. 352“ Gesagten abgetrennt und bestimmt.

Selen und Tellur. In amerikanischem Handelskupfer sind häufig geringe Gehalte von Selen und Tellur nachgewiesen worden¹⁾. Bei der Auflösung des Kupfers (siehe „Gesamtanalyse“, S. 348, β) Harnes-Verfahren, S. 353) geht Selen als Selensäure, H_2SeO_4 , Tellur als tellurige Säure, H_2TeO_3 , in Lösung; beide scheiden sich durch längere Einwirkung von schwefeliger Säure in der Wärme quantitativ als Elemente in Form eines dunkelroten oder schwärzlichen Pulvers zusammen mit metallischem Silber aus der Lösung ab. Wenn ihre Anwesenheit hierdurch erkannt wurde, behandelt man das Gemisch von Silber, Selen und Tellur mit Salpetersäure, dampft die Lösung ab, bringt das Silber durch Abdampfen mit wenig Salzsäure zur Abscheidung, filtriert und fällt Selen und Tellur zusammen durch Erwärmen der Lösung mit Zusatz einiger Dezigramm salzsauren Hydroxylamins²⁾. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet dasselbe 4 Stunden bei

¹⁾ Verf. untersuchte ein „Urmenetakupfer“, bei dessen Auflösung in schwacher Salpetersäure schwarze (zuerst für Gold gehaltene) Partikelchen von Selen zurückblieben. Das betreffende Kupfer löst sich in HNO_3 von spez. Gew. 1,4 vollkommen klar auf. Wahrscheinlich gibt im Kupfer vorhandenes Selen Veranlassung, daß eine geringe Menge Gold ebenfalls in Lösung geht. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß die auf nassem Wege ausgeführte Goldbestimmung im Handelskupfer viel niedrigere Resultate gibt als die trockene Probe (Ansieden und Kupellation).

²⁾ Keller, Über die Analyse des Raffinadkupfers vom Oberen See. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, 410. The Journal of Franklin Inst. 1894, 54.

ca. 110° C und wägt. Wurden mehr als einige Milligramm erhalten, so kann man eine annähernde Trennung nach dem Verfahren von Rose (Rose - Finkener, Handb. d. anal. Chem. II, S. 431) in folgender Weise ausführen. Man bringt die Substanz möglichst vollständig von dem Filter in einen Rosaschen Tiegel, wägt das Filter zurück, setzt zu dem Gemisch von Selen und Tellur mindestens das 12fache Gewicht Cyankalium, schmilzt damit 10 Minuten bei mäßiger Hitze in einer Wasserstoffatmosphäre und läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Die Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, die dunkelweinrote Lösung von Tellurkalium stark verdünnt, einige Stunden Luft eingeleitet und schließlich das abgeschiedene, schwarze krystallinische Tellur auf einem gewogenen Filter (oder Goochtiegel) gesammelt. Nach vierstündigem Trocknen bei 100–110° wird das mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschene Tellur gewogen; das Selen ergibt sich aus der Differenz. (Siehe auch F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1921, S. 243.)

Pufahl kann keine Verbesserung in der Anwendung des Hydroxylamins zur Fällung finden, da dasselbe das Tellur erst nach dem vollständigen Abdampfen der Lösung und weiterem Erhitzen zur Abscheidung bringt, während wässrige schweflige Säure sofort reduzierend einwirkt. Man tut gut, erst nach längerem Erwärmen mit wiederholten Zusätzen von wässriger SO₂ zu filtrieren und das Filtrat durch nochmaliges Erwärmen mit SO₂ zu prüfen.

Selen gibt anfangs eine orangegelbe Trübung und dann eine rote Fällung, die allmählich rötlich schwarz wird und gleichzeitig ausfallendes Tellur verdeckt. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Bestimmung von Selen + Tellur, die in gutem Raffinat zusammen selten mehr als 0,01% betragen¹⁾. Qualitativ läßt sich Tellur neben Selen schnell erkennen, wenn man das Gemisch beider mit 1–2 ccm konzentrierter H₂SO₄ im Reagensglase schwach erwärmt, wobei sich zunächst nur Tellur (nach v. Kobell) mit kirschroter Farbe löst; erhitzt man stärker, so verschwindet die Tellurfärbung, und vorhandenes Selen löst sich in der siedenden H₂SO₄ mit gelbgrüner Farbe auf.

Selen ist außerdem an dem sehr charakteristischen Geruche bei der Verbrennung leicht zu erkennen, Tellur an der Bildung von Tellurnatrium beim Schmelzen mit Soda und Kohlenstaub; die erkaltete Schmelze gibt mit wenig Wasser eine purpurrote Lösung, welche sich schnell durch Abscheidung von Tellur trübt.

c) Für Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer).

Schwarzkupfer wird aus gerösteten, hochhaltigen Kupfersteinen und aus oxydischen Kupfererzen durch reduzierendes Schmelzen oder aus Kupfersteinen direkt (durch den Kupfer-Bessemer-Prozeß) gewonnen; aus ihm wird durch den Raffinierprozeß das Garkupfer, Raffinad- oder Handelskupfer dargestellt.

Es ist meist erheblich verunreinigt und enthält 0,5–20% von fremden Körpern in sehr wechselnden Mengen. Eisen und Schwefel sind stets darin; außerdem kommen vor: Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Zink, Nickel und Kobalt, Zinn, Gold, Silber, auch Platin, Selen und Tellur.

¹⁾ Egleston hat in einem Coloradorohkupfer 0,08% Tellur nachgewiesen. Schon 0,03% machen das Kupfer rotbrüchig.

Da die Platten oder Barren ziemlich ungleichmäßig beschaffen sind, entnimmt man die Durchschnittsprobe am besten, indem man alle Platten an verschiedenen Stellen (Schachbrett-Methode) vollständig durchbohrt, die Späne mahlt, gut durchmischt und davon abwägt.

Die Untersuchung geschieht im wesentlichen nach den unter „Handelskupfer“ (Gesamtanalyse α und β und „Einzelbestimmungen“) S. 347 u. f. beschriebenen Methoden. Edelmetalle werden am besten auf trockenem Wege durch Ansieden mit Blei und Kupellation (siehe „Silber“) bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts löst man das Schwarzkupfer in starker Salpetersäure nach dem unter „Schwefelbestimmung in Kupferkies usw.“ S. 346 f. beschriebenen Verfahren. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in dem Ungelösten Bleisulfat enthalten sein kann. Man extrahiert daher daraus das Bleisulfat mittels Ammonacetat, fällt das Blei wieder durch H_2SO_4 (oder als Chromat) und berechnet daraus den Schwefel in dem in HNO_3 Unlöslichen.

Zur genauen Bestimmung des Schwefelgehaltes muß das Schwarzkupfer im Chlorstrome erwärmt, die flüchtigen Chloride in einer Vorlage in Chlorwasser aufgefangen werden usw.

In stark durch Antimon und Nickel verunreinigten Schwarzkupfersorten findet sich nicht selten eine merkwürdige oxydische Verbindung, der Kupferglimmer, eingeschlossen, der, wenn wie im Glimmerkupfer in größerer Menge vorhanden, nicht nur eine blätterige Struktur des Kupfers verursacht, sondern es auch zur Herstellung von Raffinad (außer durch Elektrolyse) untauglich macht. Nach der Untersuchung von Hampe besteht der in kleinen, gelben Blättchen beim Auflösen von Glimmerkupfer in Salpetersäure zurückbleibende, von Bleisulfat und Antimonsäure befreite Kupferglimmer aus: $6 \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 8 \text{NiO}$, Sb_2O_5 . Die Verbindung kann durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden.

d) Für Zementkupfer.

Das aus Kupferlaugen und Grubenwässern durch Eisen (Roheisen, Schmiedeeisenabfälle, Eisenschwamm) gefällte Zementkupfer ist gewöhnlich durch Arsen, Antimon, Wismut, basische Eisensalze, Graphit, Kalksalze usw. usw. verunreinigt und wasserhaltig.

Zur Probenahme wird eine größere, aus vielen Säcken entnommene Menge (25 kg) durch Absieben mit Siebsätzen aus durchlochtem Blech unter Vermeidung des Verstäubens in 3–4 verschiedene Produkte zerlegt und davon in deren Gewichtsverhältnis zum Gesamtgewichte der Siebprodukte für die Untersuchung 100–200 g abgewogen.

Man bestimmt in einem Teile der Lösung (die Lösung von 100 g Substanz wird zu 2 l verdünnt) Kupfer, Wismut, Arsen, Antimon, Blei, Eisen nach den unter „Handelskupfer“ beschriebenen Methoden. Die Edelmetalle werden auf trockenem Wege bestimmt.

Das bei 100° fortgehende Wasser wird in einer besonderen Einwaage von einigen hundert Gramm ermittelt.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts löst man nach Binder (Chem. Ztg. 42, 14; 1918) eine Durchschnittsprobe von 50 g unter guter Kühlung langsam in 3–400 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2), filtriert und fällt aus

$\frac{2}{10}$ des Filtrats mit Silbernitrat. (Das Zementkupfer enthält das Chlorion in Form von Cuprochlorid und basischem Ferrichlorid.) Ist ein Muffelofen geheizt, so wird das getrocknete Filter mit Inhalt auf einem An siedeschalen mit einigen Gramm Probierblei angesotten, kurze Zeit verschlackt, der Bleikönig auf einer abgeätmeten Kapelle abgetrieben und das Silberkorn gewogen.

$$\text{Ag} \times 0,3287 (\log = 0,51680 - 1) = \text{Cl.}$$

e) Für Kupferaschen (Glühspan und Walzsinter), Krätzen und Fegsel.

Von nicht durch Schmutz, Holzpartikel usw. verunreinigten Aschen und Krätzen zerstampft man eine größere Probe von einigen Kilogramm, trennt durch Blechsiebe in mehrere Produkte und wägt entsprechende Mengen, zusammen etwa 50 g, ab. Größere Eisenstückchen werden hieraus mit dem Magneten entfernt; das übrige erwärmt man 1 Stunde hindurch in einer bedeckten Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade mit 300 ccm gewöhnlicher Salzsäure, der in mehreren Portionen zusammen 30 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) zugesetzt werden. Wenn das Spritzen aufhört, wird verdünnt, die abgekühlte Lösung in einen Literkolben gespült, 50 ccm entnommen, mit 5 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit HNO_3 versetzt und das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen. Man kann auch die filtrierte schwefelsaure Lösung mit Natriumthiosulfat fällen, das Kupfersulfür in Kupferoxyd überführen und als solches wägen.

Reiner Glühspan und Walzsinter können mit starker Salpetersäure gelöst, und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen sofort elektrolysiert werden.

Durch organische Substanzen verunreinigte Aschen (Fegsel) werden gebrannt, gesiebt und, wenn viel Metallisches darin zu erkennen war, mit Salpetersäure unter Zusatz von wenig Salzsäure 1 bis 2 Stunden erwärmt. Von der stark verdünnten Lösung wird eine 2 bis 2,5 g Substanz entsprechende Menge entnommen, mit H_2SO_4 abgedampft usw. Bestand das Material hauptsächlich aus Oxyden, dann löst man in Salzsäure mit Zusatz von wenig Salpetersäure.

f) Für Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und Mangankupfer.

(Zusätze zu Kupferlegierungen.)

Phosphorkupfer wird hauptsächlich als sauerstoffentziehender Zusatz (Ersatz für roten Phosphor) den Bronzelegierungen zugesetzt, Siliciumkupfer dient zur Herstellung von Siliciumbronze (für Telephondrähte usw.), Mangankupfer zur Herstellung manganhaltiger Kupfer-Zinklegierungen, wie Deltametall usw.

Sie sind sämtlich sehr spröde, lassen sich leicht pulverisieren und werden in Form sehr feinen Pulvers für die Analyse angewendet.

Gewöhnlich sind sie mit Benutzung sehr reinen Handelskupfers hergestellt.

1. Phosphorkupfer

kommt mit einem P-Gehalt bis zu 20% in den Handel.

Phosphorbestimmung. 0,5 g der sehr fein gepulverten Substanz werden in einer gekühlten und bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4) übergossen, und die Schale nach der heftigen Reaktion längere Zeit über einer ganz kleinen Flamme erhitzt; wenn nach einer halben Stunde noch unzersetzte Substanz zu erkennen ist, werden nach und nach einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. In diesem Falle wird die erhaltene Lösung mit 10 ccm gewöhnlicher HNO_3 abgedampft und bei 150° getrocknet. (Phosphorkupfer löst sich viel schneller in Königswasser, dabei verflüchtigt sich aber viel Phosphor als Chlorid!) Man nimmt den Abdampfrückstand mit wenig HNO_3 und Wasser auf, filtriert etwa abgeschiedene Kieselsäure ab, übersättigt die Lösung in einem Becherglase stark mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. Von dem Doppelsalz eingeschlossene Spuren von Kupfer wirken kaum auf das Resultat ein, man kann jedoch die ausgewaschene phosphorsaure Ammonmagnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lösen und unter Zusatz von etwas Magnesia-mischung rein ausfällen. Man wägt schließlich das Pyrophosphat,

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,2787 (\log = 0,44519 - 1) = \text{P}.$$

Pufahl zieht die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung und die Weiterbehandlung des Niederschlages nach dem Verfahren von Finkener (Ber. 11, 163; 1878) vor: Ein Fünftel der Auflösung von 0,5 g Substanz wird durch Abdampfen in einer $\frac{1}{4}$ l fassenden Porzellanschale zu etwa 10 ccm Volumen konzentriert, 150 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung zugesetzt und so viel Ammonnitrat eingetragen, wie sich bei längerem Umrühren in der Kälte auflöst. Die Phosphorsäure scheidet sich in 12 bis 18 Stunden quantitativ als Ammonphosphormolybdat ab. (Zur Beschleunigung der Ausfällung kann man den Inhalt, wie bei der Bestimmung des Phosphors in Stahl und Flußeisen, eine Stunde in Wasser von 50° C erwärmen, dann abkühlen und sogleich filtrieren.) Dann filtriert man durch ein, einige Minuten vorher mit konzentrierter Ammonnitratlösung befeuchtetes, dichtes Filter ab und wäscht die gelbe Verbindung mit einer 20%igen Lösung von Ammonnitrat aus, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist. Man kann zuletzt einmal mit 5%iger Salpetersäure (5 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,2 in 100 ccm enthaltend) auswaschen. Der Niederschlag wird darauf mit wenig Wasser in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel gespritzt, den man dann auf ein kochendes Wasserbad stellt. Man bringt das an der Wandung der Schale Haftende durch etwas verdünntes Ammoniak in Lösung, löst damit die noch am Filter haftende gelbe Substanz, wäscht das Filter dreimal mit wenig Wasser aus und dampft diese Lösung nebst Waschwasser in einem zweiten Porzellantiegel auf dem Wasserbade ein. Wenn das Volumen nur noch wenige Kubikzentimeter beträgt, wird ein Tropfen Ammoniak zugesetzt, umgeschwenkt, und die Lösung mit wenig Wasser in den gewogenen Porzellantiegel gebracht, dessen

Inhalt nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft wird. Zur Verflüchtigung des Ammonitrats und zur Gewinnung einer wägbaren P-Verbindung wird nunmehr der Tiegel auf dem Finkenerschen Trockenturm (Fig. 45) über der, durch (anfangs) 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme ganz allmählich erhitzt, durch Herausziehen des untersten Drahtnetzes und Vergrößern der Flamme dann die Temperatur gesteigert, bis sich schließlich ein, eine Minute lang auf den Tiegel gelegtes Uhrglas nicht mehr durch NH_4NO_3 beschlägt. Noch stärkeres Erhitzen ist nicht nötig; wenn ein kleiner Teil des gelben Salzes durch zu starkes Erhitzen grünlichschwarz geworden¹⁾ ist (durch partielle Reduktion von MoO_3), hat dies doch keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung. Man stellt den, noch über 100° warmen Tiegel in einen Schwefelsäureexsiccator und wägt den bedeckten Tiegel nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

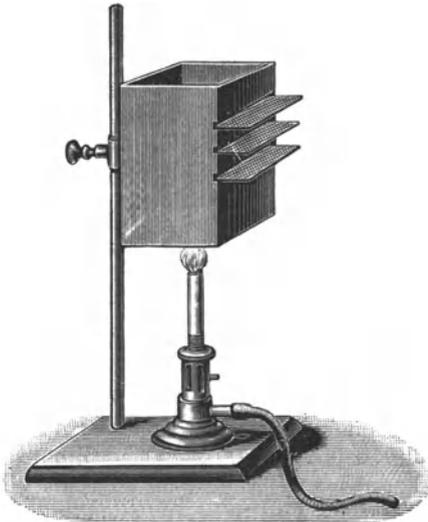


Fig. 45. Finkener Trockenturm.

Nach Finkener enthält das „gelbe Salz“

1,639 (log = 0,21458) % P.

Die „Molybdänsäurelösung“ stellt man her, indem man 80 g käufliches Ammonmolybdat mit 640 ccm Wasser und 160 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) in einer Flasche bis zur Auflösung schüttelt und diese Lösung in mehreren Portionen unter Umrühren in eine gut abgekühlte Mischung von 960 ccm HNO_3 (von spez. Gew. 1,18) und 240 ccm Wasser, in einer Porzellanschale durch Wasser gekühlt, einträgt. Man hebt die Lösung in einer

lose (durch ein Becherglas) bedeckten Standflasche auf; in einer fest verschlossenen Flasche setzt sie bald erhebliche Mengen eines gelben, sauren Ammonmolybdats ab.

Von dieser Lösung muß stets ein Überschuß angewendet werden, so daß nach Finkener höchstens $\frac{2}{3}$ des Zusatzes zur Bildung des gelben Salzes selbst verbraucht werden. 1 ccm fällt 0,56 mg Phosphor.

In der zu fallenden Lösung enthaltene Arsensäure geht zum größten Teil als arsenmolybdänsaures Ammon in den Niederschlag ein, ebenso fällt gelöste Kieselsäure als entsprechende Verbindung

¹⁾ Will man den P in der gewogenen Mo-Verbindung zur Kontrolle als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmen, so löst man den Tiegelinhalt auf dem Wasserbade in verdünntem Ammoniak unter Zusatz von wenig Wasserstoffsperoxyd in wenigen Minuten zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der man dann den P mittels Magnesiamixtur in bekannter Weise fällt.

aus. Beide werden vorher abgeschieden (siehe Einzelbestimmung: „Phosphor“, S. 356).

Sehr beachtenswert ist die im „Kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell“ (II. Bd., 1921, S. 373) ausführlich beschriebene Methode der quantitativen Schnellfällung des Phosphors mittels Ammonmolybdatlösung in der Siedehitze nach Woy, die sich zweifellos auch zur Fällung in Gegenwart von Kupfer, also für Phosphorkupfer eignet.

Kupferbestimmung. 1 g des feinen Pulvers wird in einer bedeckten Porzellanschale mit einer Mischung von 10 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) und 5 ccm der gewöhnlichen 25%igen Salzsäure heiß gelöst, die Lösung mit 1–2 ccm destillierter H_2SO_4 abgedampft, 10 ccm Wasser zugesetzt, nochmals abgedampft, abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst, HNO_3 zugesetzt und elektrolysiert.

2. Siliciumkupfer.

Enthält meistens ca. 12% Silicium.

1 g der feingepulverten Substanz wird längere Zeit mit 10–20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4) in einer bedeckten Porzellanschale erhitzt, schließlich 1–2 ccm Salzsäure zugesetzt, weiter erwärmt, mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft, und der Rückstand auf dem Finkener-Turme (S. 366) bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auf, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht mit heißem Wasser aus und fällt aus dem Filtrate das Kupfer. Das feuchte Filter wird in einem bedeckten Platintiegel bis zur vollständigen Verkohlung des Papiers erhitzt, der Deckel abgenommen und stark geglüht. Man prüft die gewogene SiO_2 auf ihre Reinheit, indem man sie mit 10 ccm reiner Flußsäure und 1 Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade löst, die Lösung abdampft, dann vorsichtig die H_2SO_4 verjagt und den etwaigen Rückstand (CuO) stark bei Luftzutritt glüht.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4693 (\log = 0,67147 - 1) = \text{Si.}$$

3. Mangankupfer.

Wird mit sehr verschiedenen Mangangehalten, bis zu 40%, in den Handel gebracht. Die Fabrikate der Isabellenhütte (Nassau) z. B. enthalten ca. 4, 10, 15 und 30% Mangan und sind bzw. kupferrot, rötlichgrau, gelblichgrau und grau gefärbt. Zur Probeentnahme werden einige Barren durchbohrt und die feinen Späne gut durchgemischt. Das Mangankupfer enthält stets etwas Eisen (1–2%), etwas Silicium und die Verunreinigungen des verwendeten Kupfers.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10–15 ccm schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand zur vollständigen Abscheidung der SiO_2 abgeraucht, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 und Wasser erwärmt, die Lösung filtriert und die SiO_2 wie unter 2) „Siliciumkupfer“ be-

stimmt¹⁾. Man verdünnt darauf die Lösung auf 400–500 ccm, setzt noch einige Kubikzentimeter H_2SO_4 hinzu und fällt das Kupfer durch Einleiten von H_2S in die mäßig erwärmte Lösung. Der mit schwach schwefelsaurem und H_2S -haltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag von CuS wird entweder nach dem Verfahren von Rose (S. 330) in Cu_2S übergeführt, oder in HNO_3 gelöst, und die Lösung elektrolysiert (S. 51). Das Filtrat vom CuS wird in einer Porzellanschale eingedampft, nach der Verjagung des H_2S durch einige Tropfen Bromwasser oxydiert, bis zu ca. 200 ccm konzentriert, die abgekühlte Lösung zu 300 ccm in einem Meßkolben aufgefüllt, 100 ccm ($\frac{1}{3}$) zur Bestimmung des Eisengehaltes (Reduktion mit amalgamiertem Zink, Titration mit Kaliumpermanganat) entnommen und in $\frac{2}{3}$ der Lösung das Mangan nach der Methode von Volhard (S. 139 u. f.) durch Titration mit Permanganat bestimmt. Zwei vom Verfasser ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

	Kupfer	Mangan	Silicium	Eisen	Nickel	Blei
a)	68,39	29,94	0,07	1,29	0,19	0,06
b)	56,29	40,86	1,08	1,50	1,10	Spur

Schnellmethode von Pufahl. 3 g Späne werden, wie oben beschrieben, in 30–40 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) gelöst, die Lösung mit 5 ccm H_2SO_4 abgedampft, abgeraucht, aufgenommen, von der SiO_2 abfiltriert und diese bestimmt. Von dem auf 300 ccm gebrachten Filtrat wird ein Drittel (1 g Einwage entsprechend) zu 200 ccm verdünnt, mit 5 ccm H_2SO_4 und 1 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) versetzt und das Kupfer daraus durch Schnellelektrolyse (S. 52), zweckmäßig mit der Wölbling-schen Platin-Iridium-Kathode abgeschieden. Ein weiteres Drittel (100 ccm) der Lösung wird in einem 1-l-Erlenmeyerkolben zu 400 ccm verdünnt, mit reiner Natronlauge annähernd neutralisiert, mit, in Wasser aufgeschlämmten Zinkoxyd versetzt, aufgeköcht und das Mangan mit Kaliumpermanganatlösung nach Volhard titriert, wobei die Anwesenheit des Kupferhydroxyds nicht stört. (Aus der vorher ausgeführten Kupferbestimmung berechnet man den annähernden Mn-Gehalt und den Verbrauch an Permanganatlösung.) Das letzte Drittel der ursprünglichen Lösung dient zur Eisenbestimmung. Man fällt das Kupfer aus der verdünnten und erwärmten Sulfatlösung durch einen flotten Strom von H_2S , filtriert in einen 1-l-Rundkolben, der dann schräg eingeklemmt wird, kocht zur Vertreibung des H_2S 15 Minuten, kühlt ab und titriert das Eisen mit einer Permanganatlösung, von der 1 ccm ungefähr 1 mg Eisen entspricht.

Dies Verfahren eignet sich auch zur schnellen Bestimmung des Mangangehaltes in Deltametall und Mangan-Messing. Aus der Nitratlösung von Manganbronze scheidet man zunächst durch Zusatz von 100 ccm Wasser und 5 Minuten langes Kochen die Zinnsäure ab und dampft das Filtrat hiervon mit H_2SO_4 ein usw. Zink bestimmt man aus der elektrolytisch entkupferten Lösung, indem man sie vom Mangan-

¹⁾ Etwa vorhandenes Blei findet sich als Sulfat bei der Kieselsäure und wird durch Erwärmen derselben mit einer heißen Ammonacetatlösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch H_2S gefällt.

dioxyd abfiltriert, fast vollständig mit Ammoniak neutralisiert, erwärmt und flott H_2S einleitet. Die für die Elektrolyse zugesetzte, kleine Menge HNO_3 ist durch diese in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ umgewandelt. Natürlich kann auch das Eisen im Filtrat vom ZnS wie oben nach dem Fortkochen des H_2S mit Permanganat titriert werden. Zur Manganbestimmung (nach der Schnellmethode) dient eine besondere Einwage von 3 g.

g) Für Kupferlegierungen mit Zinn, Zink, Blei, Eisen, Mangan und Edelmetallen ¹⁾.

(Kupfer-Nickel-Legierungen und Neusilber siehe unter „Nickel“, Weißmetalle (Antifrikationsmetalle) und Britanniametalle unter „Zinn“, Aluminiumbronzen unter „Aluminium“.)

Die Kupferlegierungen werden stets mittels Salpetersäure gelöst bzw. zersetzt; zinnreiche Legierungen müssen in Form von Spänen oder ausgeplatteten Stückchen verwendet werden.

1. Bronzen.

(Glockengut, Kanonenbronze, Phosphorbronze, Phosphorbleibronze, Maschinenbronze, Manganbronze, Statuenbronze, Medaillenbronze, Siliciumbronze.)

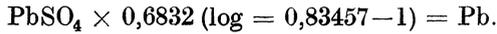
1 g reine Späne werden in einer durch Wasser gekühlten, bedeckten, halbkugelförmigen Schale (am besten in einer Platinschale von ca. 300 ccm Inhalt, deren Ausguß vollständig von dem Uhrglas bedeckt wird oder in einem bedeckten Becherglase) mit 10 ccm reiner HNO_3 von spez. Gew. 1,4 übergossen, die Schale nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten über freiem Feuer gekocht, die Zinnsäure durch ein dichtes, aschenfreies Filter abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag in den Tiegel gebracht, 10 Minuten stark geglüht, nach einigen Minuten der noch warme Tiegel in den Exsiccator gestellt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde gewogen.

$$\text{SnO}_2 \times 0,7877 (\log = 0,89634 - 1) = \text{Sn.}$$

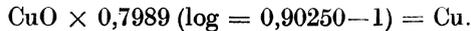
Das Filtrat von der Zinnsäure wird in einer flachen Porzellschale (von etwa 15 ccm Durchmesser) mit 2 ccm destillierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in 30 ccm Wasser gelöst, die Schale durch Schwimmen auf kaltem Wasser abgekühlt und das Bleisulfat nach einer Stunde durch ein kleines Filter abfiltriert. Man wäscht mehrmals mit schwach schwefelsaurem Wasser (100 ccm Wasser, 0,5 ccm H_2SO_4) und zuletzt einmal mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter und verascht es bei niedriger Temperatur in einem tarierten Porzellantiegel. Haben sich hierbei Bleikügelchen gebildet, so erwärmt man den Tiegel mit einigen Tropfen schwacher HNO_3 auf dem Wasserbade, setzt einen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt

¹⁾ Über Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften dieser Legierungen siehe Ausführliches in dem Abschnitte „Kupfer“ in Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. 4 und in „A. Ledebur, Die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege“. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1882.

die Schwefelsäure (auf dem Finkener-Turm S. 366) und glüht. Eine größere Menge Bleisulfat wird vom Filter auf Glanzpapier gebracht und erst nach dem Veraschen des Filters bzw. nach der Behandlung des Rückstandes mit HNO_3 und H_2SO_4 und dem Verjagen der H_2SO_4 in den Tiegel gegeben.



Aus dem Filtrate vom Bleisulfat bestimmt man zunächst das Kupfer elektrolytisch (S. 51) und prüft die entkupferte Lösung auf die Vollständigkeit der Ausfällung durch 5 Minuten langes Einleiten von H_2S und Erwärmen auf ca. 70° . Die (meistens) sich hierbei abscheidende, geringfügige Menge CuS wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Veraschen im Porzellantiegel als CuO gewogen.



Ergab die Berechnung aus dem gewogenen Cu , dem CuO , der SnO_2 und dem PbSO_4 nahezu 100%, so dampft man das Filtrat vom CuS zur Bestimmung der darin vielleicht noch enthaltenen kleinen Mengen von Fe und Ni über einer kleinen Flamme ein, verjagt (ohne daß Kochen eintritt) die Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Besteht derselbe nur aus einem roten Hauch von Fe_2O_3 , dann löst man dieses in wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 20 bis 30 ccm Wasser, erwärmt auf ca. 70° , fügt etwas Jodkalium hinzu, rührt um, kühlt die Lösung schnell ab und titriert das freie Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat. Wenn der Glührückstand zum Teil aus kompakten Stückchen besteht, anscheinend kleine Mengen von Zink und Nickel außer Eisen vorhanden sind, löst man ihn in einigen Kubikzentimeter Salzsäure, dampft mit einigen Tropfen H_2SO_4 ab, nimmt mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten, zuerst (mit Benutzung von Kongorotpapier) durch kohlen-saures Natron neutralisierten und dann ganz schwach mit $n/_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ angesäuerten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S das Zink als ZnS aus (siehe „Zink“, S. 462). Das Filtrat hiervon wird in einer Porzellanschale gekocht, mit Bromwasser im Überschuß versetzt, Nickel und Eisen durch Zusatz von Natronlauge gefällt, auf einem Filter gesammelt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Durch Glühen bei Luftzutritt erhält man aus dem Gemisch von Eisenhydroxyd und Nickeltrihydroxyd die Oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{NiO}$, wägt diese, löst sie in Salzsäure, titriert das Eisen (wie oben), bringt es als Fe_2O_3 in Abzug und findet das NiO als Rest.



Man kann auch aus der Lösung beider zunächst das Eisen als basisches Acetat fällen und aus dem Filtrate hiervon das Nickel durch Natronlauge und Bromwasser als Trihydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_3$; beide werden dann geglüht und als Fe_2O_3 bzw. NiO gewogen. Einfacher ist die Trennung mittels Ammoniak. Im Filtrate vom Eisenhydroxyd bestimmt man das Nickel nach Brunck (s. S. 493, s. a. „Nickel“) durch Zusatz einiger ccm 1%iger alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim

und Erwärmen. 1 mg Ni in 200 ccm Flüssigkeit gibt eine reichliche Abscheidung der schön rot gefärbten Verbindung. In vielen Fällen wird quantitative Bestimmung des Ni nicht nötig erscheinen.

Wenn der selten über 0,2% betragende, aus dem zur Herstellung der Legierung verwendeten Kupfer stammende Nickelgehalt nicht besonders bestimmt werden soll, verfährt man einfacher durch schwaches Übersättigen der verdünnten salzsauren Lösung des Glührückstandes mit Na_2CO_3 , 5 Minuten langem Kochen, Abfiltrieren des unreinen basischen Zinkcarbonats, Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen des Niederschlages, der erst nach dem, bei möglichst niedriger Temperatur erfolgten Veraschen des Filters in den betreffenden Porzellantiegel gebracht und durch Glühen in unreines (Fe- und ? Ni-haltiges) Zinkoxyd übergeführt wird. Nach dem Wägen löst man dasselbe in wenig Salzsäure, titriert das Eisen (wie oben) und bringt es als Fe_2O_3 in Abzug.

$$\text{ZnO} \times 0,8034 (\log = 0,90492 - 1) = \text{Zn}.$$

Zinkhaltige Bronzen (Maschinenbronze, Lagerguß, Statuenbronze, Medaillenbronze).

Wenn bei der Berechnung (Cu + Sn + Pb), mehr als 1% (Zn) fehlt, fällt man zunächst das Zink aus der verdünnten, ganz schwach mineral-sauren Lösung durch H_2S und wägt es als ZnS (siehe „Zink“, S. 463). Aus dem Filtrate vom ZnS werden Fe und Ni gemeinsam oder nacheinander gefällt und wie oben bestimmt.

Mangan, das manchen Cu-Sn-Zn-Legierungen in Form von Mangan-kupfer zugesetzt wird (Manganbronze), gibt sich bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers durch Violettfärbung der Flüssigkeit an der Anode bzw. Abscheidung von Flocken von wasserhaltigem Mangan-dioxyd zu erkennen. In diesem Falle dampft man die entkupferte Lösung ein, verjagt den größten Teil der H_2SO_4 , fällt nach dem Verdünnen, Neutralisieren mit NaOH usw. das Zink durch H_2S und aus dem Filtrate vom ZnS durch Natronlauge und Bromwasser Mangan und Eisen gemeinsam, wäscht aus, löst die alkalihaltigen Hydroxyde in möglichst wenig Salzsäure unter Zufügung einiger Tropfen wässriger schwefliger Säure, übersättigt mit Ammoniak, setzt einige Tropfen reiner Wasserstoffsperoxydlösung hinzu, erhitzt kurze Zeit, filtriert, glüht nach dem Trocknen stark im unbedeckten Porzellantiegel und wägt als $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Alsdann dampft man mit Salzsäure ab und titriert das Eisen, das als Fe_2O_3 in Abzug gebracht wird.

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 \times 0,7203 (\log = 0,85749 - 1) = \text{Mn}.$$

Eine genauere Bestimmung des (meist geringen) Mangangehaltes dürfte selten erforderlich sein. Man würde zu diesem Zwecke das Eisen aus der Lösung der beiden Oxyde durch Ammonacetat und Kochen abscheiden und aus dem Filtrate von dem basischen Eisenacetat das Mangan durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammon und Kochen als Sulfür fallen, nach dem Trocknen durch Glühen mit S im Rose-Tiegel im Wasserstoffstrom in MnS überführen und dieses wägen.

$$\text{MnS} \times 0,6315 (\log = 0,80034 - 1) = \text{Mn} \text{ (s. a. f. 3 Mangankupfer, S. 367 f.)}$$

Das Vorhandensein von Mangan läßt sich schnell konstatieren, wenn man einige Dezigramm der Legierung im Reagensglase in wenig Salpetersäure löst oder damit zersetzt, einkocht, den Rückstand glüht und darauf mit etwa 1 g KClO_3 schmilzt; eine hierbei entstehende schön rote Schmelze deutet auf Mangan.

Verunreinigungen der Zinnsäure und deren Bestimmung. Eine gelbliche oder bräunliche Färbung der Zinnsäure deutet auf Eisenoxyd; sie kann außerdem durch Antimonsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, Bleioxyd und wenig Kupferoxyd verunreinigt sein.

Bei technischen Untersuchungen genügt meistens die qualitative Prüfung auf Arsen und Antimon. Zu dem Zwecke schmilzt man die Zinnsäure mit 1—2 g Ätzkali in einem eisernen oder aus Nickelblech hergestellten Löffel (35 mm Durchmesser, 10 mm tief, der Stiel 150 mm lang) über der großen Bunsenflamme bis zum ruhigen Fließen; hierbei schützt man die Hand durch ein Handtuch und kehrt das Gesicht ab. Die fast erkaltete Schmelze wird mittels ca. 25 ccm Wasser in einem Becherglase durch Umrühren in einigen Minuten gelöst, die Lösung mit 25 ccm reiner 25%iger Salzsäure übersättigt, bis zum Klarwerden erwärmt und wieder vollkommen abgekühlt und in einem vereinfachten Marshschen Apparate mit ganz reinem Zink (in Granalienform) geprüft. Ein großes Reagensglas (180 mm lang, 30 mm lichte Weite) ist hierzu gut geeignet. Man bringt zuerst etwa 5 g Zinkgranalien hinein, dann die zu prüfende Lösung, steckt oben in das Glas einen 30—40 mm dicken Wappfropf und verschließt schnell mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein zur Spitze ausgezogenes kurzes Glasrohr führt, auf das man eine Platinlötrohrspitze gesteckt hat. (Ein Röhrchen aus Kaliglas macht die Platinspitze entbehrlich.) In die Wasserstoffflamme hält man eine glasierte Porzellanplatte und stellt sich auf derselben eine Reihe von „Flecken“ her. Je 1 mg Arsen oder Antimon gibt sofort braune bzw. stumpfschwarze Flecken auf der Platte. Reine (braune) Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit frischem Eau de Javelle, Antimonflecken werden dadurch nicht merklich angegriffen. Hat man solche Flecken wiederholt mit Lösungen von bekanntem Arsen- bzw. Antimongehalte hergestellt, so kann man aus der Intensität der, aus der Probelösung erhaltenen Flecken schließen, ob mehr als „Spuren“ oder mehr als Zehntelprocente dieser Verunreinigungen in der betreffenden Legierung enthalten sind.

(Ein höherer Antimon- und Bleigehalt der Bronze macht es wahrscheinlich, daß sie aus „alten Metallen“, z. B. mit Benutzung von, durch „Weißmetall“ verunreinigten Spänen von Lagern usw., hergestellt worden ist. Aus besten Handelsmetallen hergestellte Bronzen dürfen nur wenig (0,1—0,2%) Blei (aus dem raffinierten Zink des Handels stammend) und Spuren von Arsen und Antimon enthalten.)

Zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen wird die Zinnsäure durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel (oder ebenso viel entwässertem Natriumthiosulfat) im bedeckten Porzellantiegel aufgeschlossen, und die mit heißem Wasser erhaltene Lösung filtriert, wobei Cu, Fe, even-

tuell eine Spur Blei als Schwefelmetalle auf dem Filter bleiben, Zinn, Arsen und Antimon als Sulfosalze in Lösung gehen. Beim Betropfen des Filters mit heißer, verdünnter Salzsäure lösen sich FeS und PbS auf, CuS bleibt ungelöst. Zur Abscheidung des Pb wird die Lösung mit einigen Tropfen H_2SO_4 abgedampft, das Eisen aus dem Filtrate nach Zusatz einiger Tropfen Bromwasser durch Ammoniak gefällt, als geglühtes Fe_2O_3 gewogen oder in Salzsäure gelöst und titriert. Die kleine Menge CuS wird nach dem Auswaschen durch Rösten in CuO übergeführt und als solches gewogen. Die dunkelgelbe Lösung der Sulfosalze wird (nach dem Verfahren von Hiepe, Chem. Ztg. 13, 1303; 1889) zur möglichst vollständigen Oxydation des über Na_2S hinaus in der Lösung enthaltenen Schwefels mit einem Zusatze reiner Natronlauge zum Sieden erhitzt und nach und nach, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit kleinen Portionen von verdünntem Wasserstoffsulfoxid versetzt; hat sie sich hierbei doch ganz entfärbt, dann muß man vor der Ausfällung der Schwefelmetalle mittels Schwefelsäure einen kleinen Zusatz von Schwefelnatrium machen. Nach längerem Erhitzen der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung (zur Austreibung des H_2S) werden die, nur mit wenig freiem Schwefel gemischten Schwefelmetalle abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, dem kleine Mengen Ammonacetat und Essigsäure zugesetzt sind. Darauf löst man die Schwefelmetalle in Salzsäure und $KClO_3$, fällt aus der mit rauchender Salzsäure versetzten, abgekühlten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S nur das Arsen, erwärmt das Filtrat vom Schwefelarsen mit wenig Bromwasser und trennt Zinn und Antimon in der etwas verdünnten Lösung durch reines Eisen (siehe „Weißmetallanalyse“, S. 427.) Das Antimon wird schließlich als Sb_2O_4 gewogen, das Arsen als $Mg_2As_2O_7$ (siehe „Arsen“, S. 449). In der Legierung enthaltener Phosphor wird in einer besonderen Probe (siehe unten „Phosphorbronze“, S. 373f.) bestimmt, und die entsprechende Menge P_2O_5 von der unreinen Zinnsäure eventuell in Abzug gebracht, obgleich die P_2O_5 nicht quantitativ in die Zinnsäure geht. Man erhält ein genaueres Resultat, wenn man die schließlich aus dem Filtrate von dem durch Eisen gefällten Antimon erhaltene reine Zinnsäure wägt, als wenn man die Oxyde der Verunreinigungen von der gewogenen unreinen Zinnsäure in Abzug bringt, d. h. ihr Gewicht als Rest ermittelt.

Dieses umständliche und zeitraubende Verfahren wird natürlich nur ausgeübt, wenn eine genaue Analyse der betreffenden Bronze auszuführen ist. In diesem Falle prüft man die Legierung zuerst auf As und Sb, indem man ca. 1 g in 20 ccm reiner Salzsäure und wenig $KClO_3$ löst, die Lösung auf 50 ccm verdünnt und daraus in dem vereinfachten Marshschen Apparate mit reinem Zink (wie oben) Wasserstoff entwickelt usw. Ergibt diese qualitative Prüfung das Vorhandensein von Arsen und Antimon, dann wird die unreine Zinnsäure aufgeschlossen usw. Siehe auch die Schnellbestimmung des Arsens unter „Handelskupfer“, 2, Einzelbestimmungen, S. 358“.

Phosphorbronze. Man verfährt wie bei der Analyse der gewöhnlichen Bronze und bestimmt den Phosphorgehalt (selten über 0,2%,

meistens unter 0,1 $\frac{0}{0}$) in einer besonderen Einwage. Nach der (anscheinend bisher wenig beachteten) Methode von Pufahl, (Kerl, Fortschr. in der metallurg. Probierkunst. Leipzig 1887, S. 92) werden 1 g feine Späne in einer flachen, bedeckten Porzellanschale von etwa 12 cm Durchmesser mit 7 ccm HNO₃ vom spez. Gew. 1,4 übergossen, die Schale nach 5 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen und die freie Säure verdampft. Zu dem Rückstande setzt man 15 ccm gewöhnliche Salzsäure, dampft nach dem Umrühren zur Trockne ab, löst den braunen Rückstand in 10 ccm 10 $\frac{0}{0}$ iger HNO₃ unter Erwärmen auf, nimmt die Schale vom Wasserbade, gibt 25 ccm der nach Finkener (siehe Phosphorkupfer S. 366) bereiteten Molybdänsäurelösung und 5 g festes Ammonnitrat hinzu und rührt um, bis sich alles NH₄NO₃ gelöst hat. Nach 12 Stunden wird filtriert und der gelbe Niederschlag (Ammonphosphormolybdat) nach dem unter „Phosphorkupfer“ S. 365 beschriebenen Verfahren von Finkener weiter behandelt. Resultate vorzüglich. — Wölbling (l. c.) löst die Metallspäne in Königswasser, dampft ab usw.

Kleine Mengen des gelben Salzes (aus Bronze mit höchstens 0,2 $\frac{0}{0}$ P) löst man auf dem Filter in verdünntem Ammoniak, wäscht das Filter mit wenig Wasser aus, verdampft die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel (50 mm Durchmesser) auf dem Wasserbade bis zu 1–2 ccm Volumen, setzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, schwenkt um, bringt das gelbe Salz durch Zusatz von 1–2 ccm HNO₃ wieder zur Abscheidung, dampft zur Trockne ab und verjagt das NH₄NO₃ auf dem Finkener-Turm S. 366 (siehe „Phosphorkupfer“, S. 364 f.).

Größere Mengen des gelben Salzes spritzt man in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel und verfährt wie bei „Phosphorkupfer“ angegeben.

Wenn die zu untersuchende Phosphorbronze Arsen enthält (was selten vorkommt, da zur Herstellung der Phosphorbronze besonders reines Handelskupfer verwendet wird), nimmt man den braunen Abdampfungsrückstand mit Salzsäure und Wasser auf, verdünnt zu 500 ccm, erwärmt, leitet längere Zeit H₂S ein, filtriert von dem voluminösen Niederschlage (Cu, Sn, ? Pb, As) ab, dampft das Filtrat vollständig ab, spült den Rückstand in eine kleinere Schale (10 cm Durchmesser), dampft mit 10 ccm HNO₃ ab und fällt dann die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung wie oben.

Schneller erreicht man dasselbe, wenn man 1 g wie oben mit 7 ccm HNO₃ (spez. Gew. 1,4) abdampft, darauf zweimal mit je 15 ccm starker Bromwasserstoffsäure (zur Verflüchtigung des Arsens) zur Trockne bringt, darauf mit 10 ccm 10 $\frac{0}{0}$ iger HNO₃ löst und mit MoO₃-Lösung fällt.

Phosphor-Bleibronzen (bis zu 10 $\frac{0}{0}$ Blei enthaltend!) behandelt man zunächst wie gewöhnliche Phosphorbronze. Man nimmt aber den braunen Abdampfrückstand mit 20 ccm 5 $\frac{0}{0}$ iger HNO₃ auf, kühlt ab, filtriert von dem auskrystallisierten Bleichlorid durch ein ganz kleines Filter in ein 100-ccm-Becherglas ab, wäscht dreimal mit halbgesättigter Ammonnitratlösung aus und fällt darauf mit 50 ccm MoO₃-Lösung. Lebhaftes Umrühren mit einem Glasstabe unter Berührung der Wandung

des Glases beschleunigt die Abscheidung des „gelben Salzes“ sehr; dasselbe fällt ganz bleifrei aus!

Natürlich kann man auch die Lösung des anfangs erhaltenen Abdampfungsrückstandes in Salzsäure nach starkem Verdünnen (wie oben) mit H_2S behandeln usw.

Besonders in den Vereinigten Staaten wird eine Phosphor-Blei-bronze vielfach als Lagermetall benutzt. Die Normalzusammensetzung der von der Pennsylvania-Eisenbahn viel verwendeten Legierung ist: 79,70% Cu, 10,00% Sn, 9,50% Pb und 0,80% P. — Pufahl fand in „Kühnes Phosphor-Bleibronze“: 78,01% Cu, 10,36% Sn, 10,45% Pb, 0,09% Fe, 0,26% Ni und 0,57% P, dieselbe ist demnach praktisch identisch mit der amerikanischen Legierung. Zahlreiche Analysenergebnisse finden sich in Muspratt, 4. Aufl., Bd. IV unter „Kupfer“, ferner in dem Sonderabdruck aus „Metallurgie“ 8, Heft 9 und 10, Ed. Wilh. Kaiser, Zusammensetzung der gebräuchlichen Metalllegierungen, Wilh. Knapp, Halle a. S., 1911.

Siliciumbronze. Diese nur sehr wenig (unter 0,1%) Silicium, häufig kleine Mengen Zinn und Zink enthaltende Legierung wird besonders zur Herstellung von Telegraphen- und Telephondrähten verwendet.

Man verfährt wie bei der Bronzeanalyse, zersetzt 1 g mit 10 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,4, setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten und filtriert die (siliciumhaltige) Zinnsäure ab. Das Filter wird im Platintiegel verascht, die Zinnsäure stark geglüht, gewogen. 1 Tropfen H_2SO_4 und 2 ccm reine Flußsäure in den Tiegel gegeben, auf dem Wasserbade abgedampft, aus dem Rückstande die Schwefelsäure verjagt, dann stark geglüht und die reine Zinnsäure gewogen. Die in die Zinnsäure gegangene Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure mit 3 ccm H_2SO_4 abgedampft, und der Rückstand bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert die vielfach durch eine Spur Bleisulfat verunreinigte Kieselsäure ab, wäscht mit Wasser aus, übergießt das Filter zuletzt mit einer verdünnten kochenden Lösung von Ammonacetat und versetzt das Abgelaufene mit einigen Tropfen einer Kaliumchromatlösung. Hierbei etwa ausfallendes Bleichromat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100° getrocknet. Das Filter mit der Kieselsäure wird verascht, die SiO_2 gewogen.

$$SiO_2 \times 0,4693 (\log = 0,67147 - 1) = Si.$$

Aus dem schwefelsauren Filtrate von der Kieselsäure fällt man das Kupfer elektrolytisch, dampft dann die entkupferte Lösung ab, verjagt die Schwefelsäure und bestimmt in dem Rückstande Eisen und etwa vorhandenes Zink, wie unter „Bronzeanalyse“ S. 370 und 371 beschrieben.

Wenn es sich nur um die Siliciumbestimmung handelt, kann man die Lösung der Substanz in Königswasser nach dem Abdampfen noch zweimal mit je 15 ccm Salzsäure zur Trockne bringen, den Rückstand auf 120° erhitzen, nach dem Erkalten mit rauchender Salzsäure

befeuchten, mit Wasser erwärmen, abfiltrieren, die SiO_2 mit Wasser auswaschen usw. und nach dem Wägen (zur Prüfung auf Verunreinigungen) mit wenig Flußsäure und 1 Tropfen H_2SO_4 wie oben behandeln.

Zwei von Hampe analysierte Proben von Weillers Patent-Silicium-bronze hatten folgende Zusammensetzung:

	a) Telegraphendraht	b) Telephondraht
Kupfer	99,94%	97,12%
Zinn	0,03%	1,14%
Eisen	Spur	Spur
Zink	—	1,62%
Silicium	0,02%	0,05%

2. Messing und messingähnliche Legierungen.

(Messing, Gelbguß, Tombak, Rotguß, Aluminiummessing, Muntz-Metall, Eichmetall, Sterro-Metall, Delta-Metall, Durana, unechtes Blattgold, Bronzepulver, Schlaglot oder Hartlot, Weißmessing und Knopfmessing usw.)

Diese Legierungen enthalten Kupfer und Zink als Hauptbestandteile, als Nebenbestandteile entweder nur die Verunreinigungen des Kupfers und des Zinks oder absichtliche Zusätze, namentlich von Zinn, Eisen, Mangan, Blei oder Aluminium.

Von zinnfreien Legierungen löst man 1 g in der bedeckten Porzellanschale in 10–15 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,2 auf dem kochenden Wasserbade, dampft nach Zusatz von 5 ccm 50% Schwefelsäure ab, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, sammelt nach 1 Stunde das Bleisulfat¹⁾ auf einem kleinen Filter und fällt das Kupfer elektrolitisch aus (siehe „elektrolytische Kupferfällung“ S. 51 f. und „Bronzeanalyse“ S. 369 f.). Die entkupferte Lösung nebst den Spülwässern wird in einem großen Becherglase (500 ccm Inhalt) unter Abkühlung mit Wasser mit Ammoniak neutralisiert, ganz schwach schwefelsauer gemacht, auf 400 ccm verdünnt, 1–2 Stunden lang H_2S eingeleitet, und nach 12 Stunden das ZnS abfiltriert (siehe „Zink“, S. 462).

Das Filtrat von ZnS wird bis zu etwa 100 ccm Volumen abgedampft, das Eisen darin durch einige Tropfen Bromwasser oxydiert, der Überschuß von Brom fortgekocht, die Lösung nach dem Erkalten neutralisiert, Eisen und Aluminium (Aluminiummessing) durch Zusatz von Ammonacetat und Kochen gefällt, und aus dem Filtrate das Mangan durch Ammoniak und Schwefelammon in bekannter Weise abgeschieden (siehe „Mangan“, S. 505 und auch „Mangankupfer“, Schnellmethode, S. 368).

Den Eisenoxyd-Tonerdeniederschlag trocknet man, verascht das Filter im Platintiegel, bringt die Substanz dazu, glüht schließlich stark bei Luftzutritt und wägt das Gemisch der Oxyde. (Ein nennenswerter Tonerdegehalt gibt sich an der hellroten Farbe der Oxyde zu erkennen.)

¹⁾ Zur quantitativen Abscheidung sehr geringer Mengen von Blei als Sulfat erhitzt man die Schale zuletzt auf dem Finkener-Turme, bis H_2SO_4 fortraucht, löst den erkalteten Inhalt in 30 ccm Wasser (bei 1 g Einwaage) und filtriert erst nach 12 Stunden durch ein sehr dichtes Filter.

Nach dem Wägen werden die Oxyde durch Schmelzen mit dem sechsfachen Gewichte Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, und Fe und Al in bekannter Weise durch Kalilauge geschieden.

Viel zweckmäßiger ist die Bestimmung der Tonerde in dem Gemische aus der Differenz, indem man den Aufschluß mit KHSO_4 in heißer, verdünnter H_2SO_4 im Tiegel auflöst, die Lösung in einen Erlenmeyerkolben spült, das Eisen durch amalgamiertes Zink reduziert und das Ferrosulfat mit einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat titriert.

$$(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,5303 (\log = 0,72455 - 1) = \text{Al}).$$

Als Betriebsprobe für Messingwerke empfiehlt sich folgende: Auflösen und Abscheiden des Bleies wie oben, Ausfällen des Kupfers durch Elektrolyse (siehe „Schnellektrolyse“ S. 52) und Übersättigung der entkupferten Lösung im Becherglase mit Ammoniak, wobei nur eine gelbliche Färbung von einer Spur Eisen oder eine Ausfällung von (eventuell durch Titration zu bestimmendem) Eisenhydroxyd bei stärkerer Verunreinigung erfolgt. (Gewisse Messingsorten, z. B. Patronenmessing, müssen mit ganz bestimmten Metallgehalten geliefert werden und dürfen nur wenig Blei und Spuren von Eisen enthalten.) Der Zinkgehalt ergibt sich aus der Differenz an 100%.

Sehr häufig wird bei Betriebsproben Cu und Pb gleichzeitig aus der Nitratlösung des Messings, mit Benutzung von Drahtgeflecht-elektroden (Doppelnetz) und Bewegen des Elektrolyten durch Einpressen von Luft (Hüttenwerk Niederschöneweide A. G.) abgeschieden, und das Bleisuperoxyd auf der Anode durch Erhitzen auf 220° in der elektrisch beheizten und auf diese Temperatur eingestellten Quarzmuffel (nach Classen, l. c.) in 10–15 Minuten vollkommen entwässert. Aus der entkupferten Lösung fällt man das Eisen mittels Ammoniak und wägt es als Fe_2O_3 . Das Zink wird gewöhnlich nicht bestimmt.

Betriebs-Schnellmethode für die Bestimmung des Kupfergehalts allein in Bronze-, Rotguß- und Messingspänen, in 10–15 Minuten auszuführen! 0,25 g der möglichst fein gebohrten Späne werden in einem 300-ccm-„Erlenmeyer“ in 5 ccm HNO_3 (D 1,2) gelöst, abgekühlt, mit 10 ccm 10%igem Ammoniak versetzt und umgeschwenkt, mit 6 ccm 80%iger Essigsäure angesäuert, stark abgekühlt, mit 30 ccm Wasser verdünnt, 6 ccm 50%iger KJ-Lösung zugesetzt, umgeschwenkt und mit Thiosulfatlösung titriert (siehe Jodidmethode von de Haën - Low, S. 335 f.). Bei Anwesenheit von mehr als 1% Fe + Mn ist die Methode nicht anzuwenden. In diesem Falle wird (nach dem Verfahren von H. Ley, S. 338) zur Nitratlösung etwas gelöstes Natriumphosphat gesetzt und dadurch in Essigsäure unlösliches Ferriphosphat gefällt, das nicht auf KJ einwirkt. Bei einiger Übung gibt die Methode gute Resultate, und sie gestattet, das eben hergestellte Messing vor dem Ausgießen der Tiegel in seinem Kupfergehalt zu korrigieren.

Zinnhaltige Legierungen (manches Patronenmessing, Rotguß, Bronzepulver, Schlaglot usw.) werden wie „Bronzen“ analysiert.

Sehr geringe Mengen von Antimon (aus dem Handelskupfer) verursachen Kaltbruch des Messings und machen die Legierung ungeeignet zum Auswalzen; aus diesem Grunde wird das nicht selten antimonhaltige elektrolytische Handelskupfer wenig von den Messingfabrikanten verwendet. Nach den sehr sorgfältigen Untersuchungen von E. S. Sperry (Transactions of the Americ. Inst. of Min. Eng., Febr. 1898; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, 117) darf bestes Messing (für Kaltwalzen) nicht über 0,01% Antimon enthalten. Ganz ähnlich schädlich wirkt Wismut; Arsen wirkt viel weniger ungünstig, es kommen dünne Messingbleche mit 0,1% Arsen nicht selten vor.

3. Legierungen des Kupfers mit Gold und Silber.

Über die Bestimmung des Edelmetallgehaltes siehe „Gold“ (S. 296f.) und „Silber“ (S. 269ff.).

1. Goldkupferlegierungen. Man löst die ausgeplattete Legierung in Königswasser, dampft ab, digeriert den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt, filtriert das etwa abgeschiedene Chlorsilber nach einigen Stunden durch ein kleines Filter und fällt das Gold aus dem Filtrate durch Oxalsäure (Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 127; 1870), indem man die heiße, verdünnte Lösung mit einem Überschuß von reiner Oxalsäure versetzt, nach dem Entweichen der CO_2 in der Siedehitze allmählich mit reinem Ätzkali neutralisiert und die tiefblaue Lösung von Kupfer-Kaliumoxalat abfiltriert. Man erhält so das Gold frei von Kupferoxalat; das Kupfer fällt man durch Kochen der Lösung (Filtrat vom Gold) mit Kali- oder Natronlauge als Oxyd, wäscht dasselbe gut aus, trocknet, glüht und wägt es.

Will man etwa vorhandene Verunreinigungen in der Goldkupferlegierung bestimmen, dann fällt man aus dem verdünnten, mit HCl angesäuerten Filtrate vom Chlorsilber das Gold durch Einleiten von SO_2 und Erwärmen aus, kocht aus dem Filtrate vom Gold die SO_2 fort, oxydiert mit wenig HNO_3 , dampft mit H_2SO_4 ab, filtriert etwa abgeschiedenes Bleisulfat ab, fällt das Kupfer elektrolytisch, prüft das Kupfer (nach den unter „Analyse von Handelskupfer“ angegebenen Methoden S. 353) auf einen Wismutgehalt und bestimmt das Wismut, am besten colorimetrisch (S. 360). Die entkupferte Lösung wird abgedampft, die Schwefelsäure verjagt, und im Rückstande die meist vorhandene Spur Eisen, Nickel usw. bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“).

2. Silberkupferlegierungen. (Münzlegierungen, Legierungen für Silbergeräte (siehe auch „Silber“, S. 262f.); Ag-, Cu- und Zn-haltiges Silberlot und Bronzepulver; Cu-, Ag-, Zn-, Ni-Scheidemünzen usw.)

Die Legierung wird in HNO_3 gelöst, das Silber aus der stark verdünnten Lösung durch HCl gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von Bleisulfat abfiltriert, das Cu elektrolytisch gefällt (Cu-Niederschlag auf Bi zu prüfen) und in der entkupferten Lösung Zink, Nickel und Eisen nach bekannten Methoden bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“ S. 369ff.).

h) Kupferlaugen.

(Vitriollaugen, Chloridlaugen von Extraktionsprozessen.)

Je nach dem anscheinenden Gehalte werden 10—50 ccm der Lauge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft, etwa abgeschiedenes Bleisulfat auf einem Filter gesammelt, aus dem Filtrate das Kupfer durch reines Zink oder Aluminium (siehe „schwedische Probe“ S. 329) gefällt und in der vom Fällkupfer dekantierten Flüssigkeit sofort das Eisen mit Kaliumpermanganat titriert.

i) Verkupferungsbäder.

50 ccm werden zur Zerstörung der Cyanverbindungen unter einem Abzuge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft, und der Rückstand bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 erhitzt. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch oder nach der „schwedischen Probe“ S. 326 f. usw. In den meisten Fällen dürfte auch die Titration der mit Ammoniak übersättigten (schwefelsauren) Lösung mit Cyankaliumlösung (siehe S. 338 f.) genügen.

Blei.

Man bestimmte den Metallgehalt in Erzen und Hüttenprodukten (mit Ausnahme des Metalls selbst und des Hartbleies) im Hüttenbetriebe bisher fast ausschließlich nach schnell auszuführenden Methoden auf trockenem Wege¹⁾, obgleich die betreffenden Proben ungenaue, meist um 0,5—3% zu niedrige Resultate ergeben.

Wegen dieses erheblichen Mangels der trockenen Proben suchte man schon seit längerer Zeit nach „schnellen“ analytischen Methoden; solche sind in den letzten Jahren entstanden, haben sich bewährt und schon vielfach Eingang in die Hüttenlaboratorien, ganz besonders aber in die Handelslaboratorien gefunden. So wird in dem sehr bedeutenden Erzhandel der Vereinigten Staaten z. B. das Ergebnis der „nassen Probe“ jetzt auch schon für Bleierze durchweg als Grundlage der Bewertung angenommen.

Gegenstand der Untersuchung sind: Erze, Hüttenprodukte (Bleistein, Bleispeise, Glätte, Herd, Abstrich, Gekrätz, Flugstaub, Schlacken, Werkblei, Weichblei oder Handelsblei, Hartblei oder Antimonblei), Bleilegierungen, Metallkrätzen usw.

Die wichtigsten Bleierze sind:

Bleiglanz, PbS , mit 86,6% Blei; enthält stets Silber als isomorphes Ag_2S , und zwar von Spuren bis über 1%. Am häufigsten kommen Silbergehalte von einigen $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ % vor; auch die sonstigen Bleierze sind immer silberhaltig.

Weißbleierz, $PbCO_3$, mit 77,6% Blei.

Vitriolbleierz oder Anglesit, $PbSO_4$, mit 68,3% Blei.

¹⁾ Ausführliches über „Bleiprobe“ findet sich in den Probierbüchern von Br. Kerl und C. Schiffner.

Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit, $3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$, mit 76,2% Blei.

Seltener sind:

Mimetesit ($3 \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$), Rotbleierz (PbCrO_4), Gelbbleierz (PbMoO_4), Vanadinbleierz ($3 \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$), Scheelbleierz (PbWO_4) usw. usw.

Von Blei-Antimon-Erzen seien erwähnt: Boulangerit ($3 \text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$), mit 58,8% Pb, 23,1% Sb; Nadorit ($\text{PbSb}_2\text{O}_4 + \text{PbCl}_2$), mit 52,2% Pb, 30,8% Sb. Beide enthalten neben etwas Silber gewöhnlich auch eine geringe Menge Gold.

Bemusterung von Bleierzen, Goldquarzen, Sand- und Schlammerzen, Graupen und präparierten Gekräzten nach Nissenson (Chem. Ztg. 37, 1136; 1913).

„1. Stückerze. Die in Stücken ankommenden Bleierze werden auf eine Korngröße von 8 mm vermahlen und von dem Mahlgut 8% Probegut entnommen. Die Probenahme geschieht beim Herausfahren des Probegutes aus der Mühle, wobei von jeder Karre ein bestimmtes Quantum in verschiedenen Zwischenräumen genommen wird. Dieses so erhaltene Probegut wird verschiedentlich auf Kegel gesetzt, sodann der flach ausgebreitete Kegel durch Kreuzung bis zur Probeplatte verjüngt (etwa 100 kg). Hierauf werden diese etwa 100 kg durch Siebe getrieben, und die übrig bleibenden groben Stücke auf einer kleinen Quetschwalze zerkleinert. Diese etwa 100 kg werden weiter so lange auf Kegel gesetzt und durch Kreuzung verjüngt, bis das Quantum Probegut für die Analyse herauskommt. Dieses Quantum wird nun für das Laboratorium in Reibschalen feingerieben, bis alles durch ein Sieb von 400—529 Maschen auf 1 qcm hindurchgeht.

2. Goldquarze in Stücken, Silber- und Golderze in Stücken. Diese Erze werden auf eine Korngröße von 4 mm vermahlen und von dem Mahlgut 16% Probegut entnommen. Weitere Behandlung wie bei 1. 1600—2025 Maschen auf 1 qcm.

3. Feine Sand- und Schlammerze, unverpackt. Diese Erze, in Wagenladungen ankommend, werden der Längsachse des Wagens nach in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird ausgeladen; von der stehenbleibenden zweiten Hälfte werden aus der Schnittwand an verschiedenen Stellen vom Boden des Wagens aus nach der Oberfläche hin 2% Probegut entnommen. Weitere Behandlung wie bei 1.

4. Sand- und Schlammerze, in Säcken verpackt. Diese Erze werden nach der Ankunft aus den Säcken entleert und dabei von jedem Sack etwa 4% als Probegut entnommen. Dieses wird wie bei 1. weiter behandelt.

5. Graupen. Erzgraupen unter 8 mm Korngröße werden wie feine Erze behandelt, über 8—20 mm wie Stückerze.

6. Gekrätze (präpariert, verascht und gemahlen), Abfälle aus Edelmetallwerkstätten. Diese Stoffe werden durch vorhergehendes, öfteres Umsetzen auf Kegeln innig gemischt und durch Kreuzung redu

ziert. (Zwei Achtel als Probegut herausgenommen.) Diese Operation wird so lange wiederholt, und zwar das Umsetzen auf Kegeln und die Kreuzung, bis das Quantum für die weitere Präparation auf der Probeplatte herausfällt. Auf dieser wird das Probegut durch ein feines Haarsieb getrieben, auf Kegel gesetzt und durch Kreuzung reduziert. Diese Mischung und Teilung wird so lange fortgesetzt, bis das Probematerial für die Analyse (Laboratoriumsmuster) herausfällt. Finden sich auf dem Siebe Metallteilchen, so werden diese abgewogen und gesondert von dem übrigen, dem Laboratorium übergeben, wo sie für sich untersucht werden und der Gehalt dem Stoff selbst prozentual zugerechnet wird.“

Die vorstehende, vom Direktor des Zentrallaboratoriums mitgeteilte Art der Bemusterung hat sich auf den Bleihütten der „Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen“ vorzüglich bewährt; sie eignet sich auch für die Bemusterung anderer Erze, vieler metallischer Rückstände usw.

I. Trockene Bleiprobe für Erze usw.

Sie bezwecken die Abscheidung des Metalls durch ein Schmelzen mit Reduktions- und Flußmitteln; geschwefelte Erze oder Hüttenprodukte werden (beim Verschmelzen in Tongefäßen) durch einen besonderen Zusatz von metallischem Eisen entschwefelt oder in eisernen Tiegeln verschmolzen. Wegen der Flüchtigkeit des Metalls in hoher Temperatur (die durch die Anwesenheit von Arsen, Antimon und Zink noch gesteigert wird), zum kleineren Teil auch durch Verschlackung, entstehen hierbei immer erhebliche Metallverluste. Aus unreinen, Sb, As, Cu, Zn, Bi usw. enthaltenden Erzen erhält man stets durch diese mehr oder weniger verunreinigtes Blei.

Den Edelmetallgehalt bestimmt man gewöhnlich durch besondere Proben (siehe „Silber“, S. 246), leidlich genau wird er auch durch direktes Abtreiben der durch die „Probe im eisernen Tiegel“, besser der bei der „Pottaschenprobe“ erhaltenen Werkbleikönige ermittelt (siehe „Silber“, Kupellation, S. 254ff.).

1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe.

Diese beste aller trockenen Bleiprobe eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze, gestattet eine größere Einwage als die sonstigen Proben und verläuft schnell, wodurch größere Bleiverluste vermieden werden. Im günstigsten Falle erhält man aus reinem Bleiglanz 85,25% statt 86,6%; der durchschnittliche Bleiverlust bei der Probe beträgt annähernd 2%.

Ausführung. Man erhitzt den dickwandigen eisernen Tiegel (etwa 12 cm hoch, 8 cm obere Weite) im „Windofen“ zur beginnenden Rotglut, trägt das Erz und die Beschickung ein (z. B. 50 g Erz, 100 g schwarzer Fluß oder 100 g einer Mischung von 85 Teilen Pottasche und 15 Teilen Mehl, 5–10 g Borax und 10 g verknistertes Kochsalz, die hintereinander

auf der Metallschaufel [Fig. 28, S. 253] liegen), bedeckt den Tiegel, bringt ihn in etwa 5 Minuten zur hellen Rotglut, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10 Minuten zum ruhigen Fließen kommt. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stößt ihn auf, läßt ihn einige Minuten abkühlen und gießt den dünnflüssigen Inhalt in einen mit Graphit oder Rötel ausgestrichenen und angewärmten „Einguß“ (Fig. 31, S. 254), der zur schnelleren Abkühlung einige Zentimeter tief in Wasser eingetaucht wird. Nach dem Erkalten trennt man die Schlacke von dem Bleikönige durch einige Hammerschläge, reinigt ihn durch Abspülen mit heißem Wasser und Abbürsten mit einer scharfen Bürste, bequemer durch Beizen mit heißer, stark verdünnter Schwefelsäure, trocknet und wägt ihn.

In dem Tiegel schmilzt man sofort nach dem Ausgießen der Probe etwa 20 g Fluß und 5 g Kochsalz ein, entleert diese Schmelze nach etwa 10 Minuten in einen Einguß und erhält gewöhnlich noch ein Bleikügelchen; dann kann eine neue Probe ausgeführt werden.

(Diese Proben stehen fast auf allen Bleihütten in Anwendung; sie eignen sich auch zur Bestimmung des Bleigehaltes in den sehr ungleichmäßig beschaffenen Bleikrätzen, von denen größere Durchschnittsproben (nach dem Sieben) genommen werden müssen.)

Ein etwaiger Antimon Gehalt des Erzes geht bei der Probe nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann darin bestimmt werden (siehe „Hartblei“ S. 395); er wird von der Hütte als Blei bezahlt.

W. Witter¹⁾ (früher Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg) mischt 25 g Erz mit 30 g „Fluß“ (72 Teile Soda, 40 Teile Borax, 9 Teile Weinstein), gibt eine Decke von 15 g Fluß und trägt nach dem Einschmelzen nochmals 15 g Fluß ein, um an der Tiegelfwandung haftende Bleipartikelchen niederzureißen. (Andere suchen dies durch die „Kochsalzdecke“ zu erreichen.) Der erwähnte „Fluß“ wird von den rheinischen Bleihütten benutzt.

Flath (Chem. Ztg. 24, 263; 1900) erhielt das beste Bleiausbringen beim Verschmelzen von 25 g Substanz (Bleiglanz in verschiedenen Korngrößen, Bleischlammschlich, Bleiglanz mit Schwefelkies, Pyromorphit, Weißbleierz, Flugstaub, Bleischlacke) mit 60 g einer Flußmischung aus 70% calcinierter Soda, 28% calciniertem Borax und 2% Weinstein, sowohl bei basischer, als auch bei saurer Gangart der Erze. Die größte Abweichung gegenüber der Bleibestimmung auf nassem Wege betrug 1,5% Verlust. Für Bleischlacken (S. 402) ist das Verfahren nicht zu empfehlen.

Für Pyromorphit und Mischungen von Bleiglanz mit solchen empfiehlt Beringer (Text Book of Assaying, 11 Ed., London 1908) folgende Beschickung: 20 g Erz werden mit 25 g Soda, 7 g Weinstein und 5 g Flußspat gemischt und 2 g Borax als Decke gegeben.

2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze.

Kleinere Einwagen (1 Probierzentner = 5 g bzw. 3,75 g) von Erzen mit mehr Gangart und wenig fremden Schwefelmetallen werden viel-

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung.

fach in tönernen Probiergefäßen (Bleischerben und Tutten) mit Pottasche und Mehl, Borax und Zusatz von metallischem Eisen (15 mm langes Stück Telegraphendraht) geschmolzen (deutsche Probe), die Probiergefäße nach dem Erkalten zerschlagen, das Blei vom überschüssigen Eisen getrennt, abgebürstet und gewogen. Nach dem sehr praktischen amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Scherben und zieht sie nach dem Herausnehmen der Scherben aus der Muffel vorsichtig heraus. Die Dauer der Probe ist etwa 1 Stunde.

Ch. H. Fulton (s. S. 279, Fußnote ³⁾) gibt eine interessante Zusammenstellung der Resultate von trockenen Proben verschiedenartiger Bleierze im Vergleiche mit denen der gewichtsanalytischen Bestimmung als reines Sulfat.

Die Ilsemannsche oder Oberharzer Pottaschenprobe besteht in einem Verschmelzen des nur mit Pottasche gemischten Erzes unter einer Kochsalzdecke im kleinen Bleischerben; sie muß im Muffelofen ausgeführt werden, ist in der Art der Ausführung sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig und gibt sehr schwankende Resultate. Der Silbergehalt des Erzes geht hierbei vollständig in den Bleikönig ein.

Die Schwefelsäureprobe (bestehend in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfats auf nassem Wege und Verschmelzen desselben mit Pottasche, Mehl und Eisen) eignet sich besonders für, durch fremde Schwefelmetalle usw. stark verunreinigte Erze.

Reinere Bleierze (geschwefelte und oxydische, möglichst frei von anderen Schwefelmetallen) können auch durch Schmelzen mit reinem Cyankalium im Porzellantiegel probiert werden, wozu man keinen Ofen braucht, sogar die Temperatur der Berzelius-Spirituslampe ausreicht. 5 g Erz z. B. werden mit 15 g gepulvertem Cyankalium gemischt, eine Decke davon gegeben und 10–15 Minuten geschmolzen. Bei oxydischen Erzen und Hüttenprodukten nimmt man das 6fache der Einwage an Cyankalium.

3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte.

Diese Materialien werden in Tutten oder Scherben mit Fluß- und Reduktionsmitteln verschmolzen (z. B. Weißbleierz und Glätte); ein etwaiger Schwefelgehalt (Vitriolbleierz, Abstrich, Flugstaub) erfordert Zusatz von Eisen, ein hoher Gehalt an „Erden“ (z. B. Mergel im „Herd“) reichlichen Boraxzusatz. Schlacken und arme Abgänge werden in größerer Einwage in Tiegeln reduzierend-solvierend verschmolzen und dabei als Ansammlungsmittel für das Blei häufig fein verteiltes Silber in abgewogener Menge zugesetzt. Die Resultate der trockenen Schlackenproben sind sehr ungenau.

II. Nasse Bleiprobe für Erze usw.

Als „schnelle Methoden“ sind die gewichtsanalytischen von Rößler und v. Schulz und Low, die elektrolytische Methode, und die Titrationsmethoden zu bezeichnen.

a) Gewichtsanalytische Methoden.

1. Bestimmung des Bleies als Sulfat.

Von antimonfreien Erzen (Bleiglantz mit Blende, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies usw. und Gangart) wird 1 g sehr feines Pulver in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm HNO_3 von spez. Gew. 1,4 übergossen, der Kolben umgeschwenkt und nach der heftigen Reaktion schräg auf das heiße Sandbad gelegt. Wenn die Oxydation beendet ist (nach $\frac{1}{2}$ Stunde etwa), gibt man 10 ccm 50%ige H_2SO_4 in den Kolben, schwenkt um und kocht auf dem Sandbade bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen ein. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit 30 ccm Wasser, erwärmt damit $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbade (oder auf dem Sandbade), kühlt den Kolben ab, entfernt die Fe, Cu, Zn usw. enthaltende Lösung durch Dekantieren durch ein Filter, wäscht das unreine Bleisulfat im Kolben einmal durch Dekantieren mit schwach schwefelsaurem Wasser (0,5 ccm H_2SO_4 in 100 ccm Wasser) und zweimal mit reinem Wasser aus, bringt 20 ccm konzentrierter Ammonacetatlösung (durch Neutralisieren des gewöhnlichen Ammoniaks mit 50%iger Essigsäure hergestellt), einige Tropfen Essigsäure und 20 ccm Wasser in den Kolben und erhitzt damit zum Sieden, um das Bleisulfat vollständig aufzulösen. Man filtriert dann die heiße Lösung durch das beim Dekantieren benutzte Filter in ein Becherglas, wäscht den Kolben und das Filter dreimal mit heißem Wasser, dem etwas Ammonacetat zugesetzt worden ist, aus und fällt das Blei in der abgekühlten Lösung (etwa 200 ccm) durch Zusatz von 5 ccm H_2SO_4 wieder als Sulfat und kühlt ab.

Den schweren Niederschlag filtriert man nach 1–2 Stunden ab, wäscht ihn dreimal mit reinem Wasser¹⁾ und einmal mit starkem Alkohol aus, trocknet das Filter im Luftbade, bringt das Sulfat möglichst vollständig herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter bei niedriger Temperatur im tarierten Porzellantiegel, bringt die Substanz dazu und erhitzt allmählich bis zum Glühen.

$$\text{PbSO}_4 \times 0,6832 (\log = 0,83457 - 1) = \text{Pb}.$$

(Wenn sich beim Veraschen des Filters Bleikügelchen gebildet haben, setzt man einige Tropfen schwacher HNO_3 hinzu, erwärmt zur Auflösung des Bleies auf dem Wasserbade, setzt einen kleinen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure auf dem Finkener-Turm S. 366 oder durch Fächeln mit der Bunsen-Flamme und bringt dann erst die Hauptmenge des getrockneten Bleisulfats in den Tiegel.)

Von bleiarmer Erzen, Bleisteinen usw. werden bis zu 5 g eingewogen.

Wenn das Erz kalkige Gangart enthält, kann sich beim Abkühlen der mit H_2SO_4 versetzten Acetatlösung über dem dichten Bleisulfat ein lockerer Niederschlag von Gips, aus sehr feinen und verfilzten Nadeln bestehend, bilden. In diesem Falle gießt man die klare

¹⁾ Die geringe Löslichkeit des Bleisulfats in reinem Wasser kommt hier nicht in Betracht, man schützt so das Filter vor dem Verkohlen beim Trocknen. Neuerdings wird Bleisulfat häufig mit ammoniumsulfat-haltigem Wasser ausgewaschen, doch verascht das getrocknete Filter dann langsam.

Lösung möglichst vollständig von dem Niederschlage ab, gibt 200 ccm Wasser und einige Tropfen H_2SO_4 in das Becherglas, erwärmt es eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, rührt häufig um, kühlt darauf vollständig ab, sammelt das reine Bleisulfat nach einigen Stunden auf einem Filter usw. wie oben.

Ein kalkiges Erz mit sehr geringem Bleigehalte löst man zweckmäßiger in Salzsäure und wenig Salpetersäure in der Hitze, filtriert die mit kochendem Wasser (des schwerlöslichen PbCl_2 wegen) verdünnte Lösung in ein Becherglas, fällt das Blei, in Lösung gegangenes Cu usw. durch Einleiten von H_2S , filtriert und behandelt das vom Filter gespritzte, unreine PbS mit HNO_3 und H_2SO_4 wie oben.

Aus Erzen und Aufbereitungsprodukten mit viel Calciumsulfat in der Gangart wird dieses nach Stahl (Chem. Ztg. 42, 317; 1918) nahezu vollständig durch 1–2stündiges Digerieren der feinstgepulverten Einwage bei 40° mit etwa 0,5 l Wasser, unter Zusatz von einigen Gramm Chlorammon und einigen Zentigramm Kaliumsulfid in Lösung gebracht. Man dekantiert, wenn nötig, durch ein Filter, wäscht das aus gelöstem Bleisulfat oder Carbonat entstandene Bleisulfid mit warmem Wasser aus, trocknet es mit dem Filter, verascht und bringt die Asche zu dem extrahierten Erzpulver, das mit schwacher Salpetersäure in einen Kolben gespült worden war. Nun wird über freier Flamme (oder auf dem Sandbade) eingekocht, H_2SO_4 zugefügt usw. wie oben behandelt.

Enthält die Gangart viel Calciumcarbonat oder Sulfat und Carbonat, dann wird das Wasser (0,5 l) mit HNO_3 genügend angesäuert, und die Kalksalze durch 1–2stündiges Digerieren gelöst. Etwa gelöste Stickoxyde werden durch einen Luftstrom verjagt, die Lösung abgekühlt, verdünnt, und das in Lösung gegangene Blei mittels H_2S gefällt. Dann wird filtriert, der Filterinhalt mit dem angereicherten Erz mit Salpetersäure in einen Kolben gespült usw.

Antimonhaltiger Bleiglanz wird mit starker Salpetersäure (10 ccm vom spez. Gew. 1,4 für 1 g) unter Zusatz von 2 g Weinsäure zersetzt, 50 ccm Wasser in den Kolben gegeben, erwärmt, nach 10 Minuten abgekühlt, und das Blei durch 10 ccm destillierte H_2SO_4 ausgefällt, wobei eine kleine Menge, etwa 2 mg, in Lösung bleibt. Nach einer Stunde wird dekantiert, das Sulfat ausgewaschen, in Ammonacetat gelöst usw. wie oben. A. H. Low (Denver) behandelt antimonhaltigen und wismuthaltigen Bleiglanz mit starker HNO_3 , kocht mit H_2SO_4 ein, nimmt mit Wasser auf, dekantiert die stark schwefelsaure Lösung ab und bringt das Antimon aus dem rohen Bleisulfat dadurch in Lösung, daß er es mit einer Lösung von 2 g Seignettesalz (weinsaures Kalinatron) in 50 ccm Wasser und Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 auskocht.

Antimonreiche Erze (z. B. Bournonit, CuPbSbS_3) und Hüttenprodukte (Bleispeisen) schließt man am besten durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat) auf, laugt mit heißem Wasser aus, sammelt das Unlösliche (PbS , CuS , FeS usw.) auf einem Filter, wäscht es aus, spritzt es vom Filter in eine Schale und behandelt es mit HNO_3 und darauf folgendem Zusatze von H_2SO_4 wie oben. Aus der Lösung der Sulfosalze kann man Sb und As bestimmen (siehe diese).

In dem ersten Filtrate vom Bleisulfat (siehe oben) kann natürlich der Gehalt an Kupfer, Zink, Eisen usw. bestimmt werden, indem man zunächst das Kupfer (mit Bi, As, Sb usw.) durch H_2S fällt. — Das ausgewaschene Bleisulfat kann durch Kochen mit Sodalösung oder durch Digerieren mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoncarbonat schnell und vollständig in Bleicarbonat übergeführt werden, das mit heißem Wasser auszuwaschen ist. Löst man dieses darauf in heißer und verdünnter Salpetersäure, filtriert von der Gangart ab in eine Classensche Schale und setzt der Lösung noch so viel Salpetersäure zu, daß sie 15—20 Vol.-% HNO_3 von spez. Gew. 1,38 enthält, so ist sie vorzüglich zur elektrolytischen Abscheidung des Bleies als PbO_2 (siehe Elektroanalyse, S. 62) geeignet.

2. Bestimmung des Bleies als Metall (1) oder als Legierung mit Wood-Metall (2).

Verfahren von v. Schulz und Low (Engin. Min. Journ. '53, Nr. 25, 1892. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1892, 473; Low, Technical Methods of Ore Analysis 1905, 123). Das durch Auskochen mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung gereinigte Bleisulfat aus 1 g Erz (siehe oben, S. 385) wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter durch heiße gesättigte Salmiaklösung aufgelöst, das Filtrat in einem Kolben, zur Abscheidung des Bleies als Metall, 5 Minuten lang nach Zusatz von 3 Stücken Aluminiumblech (1,5 mm stark, 35 mm lang, 15 mm breit) gekocht, der Kolben mit kaltem Wasser gefüllt, sein Inhalt in eine Porzellankasserolle entleert, das am Aluminium haftende Blei unter Wasser abgeschabt, dekantiert, das Blei in eine kleine Porzellanschale gespült, nach dem Abgießen des Wassers mit einem Achatpistill stark zusammengedrückt, noch mehrmals mit destilliertem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol abgespült, schnell im Luftbade getrocknet und gewogen. Dauer der ganzen Probe, mit der Zersetzung des Erzes beginnend, 40 Minuten. Aus reinem Bleiglanz (mit 86,6% Pb) werden nach dieser Probe 86,4% erhalten.

Verfahren von C. Rößler (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 1; 1885). Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies als Metallschwamm aus einer möglichst reinen (von Cu und Sb freien) Lösung von Chlorblei durch reines metallisches Zink in Granalienform und der Ansammlung des ausgewaschenen Bleies in, unter heißem Wasser geschmolzenem, vorher gewogenem Wood-Metall. Aus Cu- und Sb-haltigen Erzen stellt man sich (nach den oben besprochenen Methoden) möglichst reines Bleisulfat her, das dann nach dem Übergießen mit verdünnter Salzsäure durch Zink ebenso schnell reduziert wird wie Chlorblei. — Das zu den Proben nötige Wood-Metall (Schmelzpunkt etwa 70° C) stellt man sich durch Zusammenschmelzen von 20 Teilen reinstem Wismut, 10 Teilen Blei, 5 Teilen Zinn und 5 Teilen Cadmium in einer kleinen Porzellankasserolle mit Zusatz eines Stückchens Paraffin her, deckt mit einem Eisenschälchen zu, wenn das Paraffin zu brennen anfängt, läßt nach dem Einschmelzen abkühlen, rührt dann mit zusammen-

gefaltetem Fließpapier gut um und gießt das flüssige Metall sofort in eine eiserne Höllesteinform. Von den so erhaltenen Stangen schlägt man mit dem scharfen Meißel Stücke im annähernden Gewichte von 2 g ab.

Reines, bleifreies Zink wird entweder in Granalien oder als dünnes Blech verwendet. Letzteres stellt man sich her, indem man 50–100 g Zink in einem Tontiegel oder Porzellantiegel über einem Dreibrenner einschmilzt, durch Einwerfen eines Stückchens Salmiak das Oxydhäutchen beseitigt und das Metall im dünnen Strahl aus 10–20 cm Höhe auf eine Steinplatte oder blanke Eisenplatte fließen läßt. Nach dem Erkalten schneidet man davon Streifen.

Ausführung. 0,5–1 g des sehr fein geriebenen Erzes (Bleiglanz, Weißbleierz, Vitriolbleierz, auch Glätte) wird in einem großen Reagensglase (180 mm lang, 30 mm weit) mit 20–30 ccm gewöhnlicher, 25%iger Salzsäure übergossen, das Rohr schräg auf das geheizte Sandbad gelegt und bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes erhitzt. Dann verdünnt man mit 20–30 ccm Wasser, läßt 1–1,5 g Zink in das schräg gehaltene Rohr gleiten, setzt ein leichtes, vor der Lampe geblasenes Trichterchen mit kurzem weiten Rohr auf und stellt die Röhren in ein etwa 90° heißes Wasserbad. Die Bleiabscheidung geht sehr schnell vor sich, gelegentlich heben die eingeschlossenen Wasserstoffbläschen den Bleischwamm nebst dem Zink in die Höhe. Man sucht durch Stoßen mit einem langen, dünnen Glasstabe das Blei von dem Zinkreste zu trennen, drückt das Blei gegen die Glaswandung und bringt es dadurch zum Untersinken. Wenn die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, prüft man die Lösung dadurch auf Blei, daß man ein ca. 6 qmm großes Stückchen Magnesiumband einwirft. Wenn sich dasselbe ohne Hinterlassung eines Bleibällchens auflöst, ist die Ausfällung beendet, andernfalls setzt man einige Deziagramm Zink und noch etwas Salzsäure zu, erhitzt weiter und prüft nochmals mit Magnesium. Man erwärmt dann bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, gießt die saure Zinklösung in ein Becherglas ab, dekantiert sofort dreimal mit je 30 ccm ausgekochtem, heißem Wasser, übergießt den Schwamm nochmals mit heißem Wasser, läßt das abgewogene Stück Wood-Metall hineingleiten, stellt das Glasrohr einige Minuten in kochendes Wasser und schwenkt um, wobei dann eine, noch unter 100° C schmelzende Legierung vom Wood-Metall + Blei entsteht. Durch Eintauchen in kaltes Wasser bringt man die Legierung zum Erstarren, schüttet aus, trocknet das Metall und wägt es. Seine Gewichtszunahme ist das Blei aus der Probe. Da die Körnchen manchmal etwas Wasser einschließen, empfiehlt Rößler, sie auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen kurze Zeit im Luftbade auf etwa 100° zu erhitzen und sie dann erst zu wägen.

Diese rasch verlaufende Probe eignet sich besonders für reine Bleiglanze (oder blendehaltige Bleiglanze) mit kalkiger Gangart, die sich vollkommen in Salzsäure lösen. Bei der Auflösung zurückbleibende feste Körper (Gangart, Schwefelkies usw.) geraten hinterher in den Bleischwamm und zum Teil auch in die Legierung. Man kann die Lösung von diesen festen Körpern durch Filtrieren (kleines Asbestfilter) trennen,

bekommt dann aber wegen der Schwerlöslichkeit des PbCl_2 mehr Flüssigkeit, als erwünscht. Ist Kupferkies zugegen, dann behandelt man das Erz besser mit Salpetersäure und Schwefelsäure und reduziert das mit verdünnter Salzsäure übergossene Bleisulfat. Ein Antimon Gehalt kann dadurch entfernt werden, daß man die Bleilösung zur Trockne dampft und den Rückstand zur Verflüchtigung des SbCl_3 auf 250°C erhitzt.

3. Elektrolytische Abscheidung des Bleies als Superoxyd („Elektroanalyse“ S. 62).

Der um die Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien verdiente C. Luckow fand schon 1865, daß Blei sich aus Lösungen mit viel freier Salpetersäure quantitativ als wasserhaltiges PbO_2 abscheiden läßt. Diese jetzt sehr verbreitete¹⁾ Methode gestattet eine Trennung des Bleies von Cu, Au, Hg, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Al; Silber und Wismut gehen zum Teil als Superoxyde in das PbO_2 .

b) Maßanalytische Methoden.

1. Molybdatmethode von Alexander²⁾.

Diese Methode beruht auf der Fällung des Bleies aus heißer Acetatlösung durch Ammonmolybdat, wobei in Essigsäure unlösliches Bleimolybdat entsteht, und Erkennung eines Überschusses von Ammonmolybdat an der durch eine „Tüpfelprobe“ mit frisch bereiteter Tanninlösung auftretenden Gelbfärbung. Die Ammonmolybdatlösung wird durch Auflösen von 9 g des käuflichen Salzes in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Auffüllen zu 1 l, hergestellt. Zur Titerstellung werden 300 mg Bleisulfat in einer eben hinreichenden Menge von etwas verdünnter Ammonacetatlösung durch Erwärmen gelöst, mit Essigsäure angesäuert, zu 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus der Bürette so lange Ammonmolybdatlösung zugelassen, bis alles Blei als schweres, weißes Molybdat ausgefällt ist. Von der Tanninlösung (1 Teil in 300 Teilen Wasser) hat man in die Vertiefungen einer Porzellanplatte Tropfen gebracht und setzt zu diesen von Zeit zu Zeit Tropfen aus der im Becherglase titrierten Lösung, bis Gelbfärbung eintritt. (300 mg PbSO_4 enthalten 204,97 mg Pb.)

Ausführung: In Brokenhill wird 1 g Erz im Erlenmeyerkolben mit 15 ccm starker Salpetersäure zersetzt, 10 ccm Schwefelsäure zugesetzt und eingekocht, bis reichlich H_2SO_4 -Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit 50 ccm Wasser gekocht, abgekühlt, durch Dekantieren mit schwach schwefelsaurem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filter in den Kolben gebracht, 20 ccm konzentrierter,

¹⁾ Nissenson und Rüst (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 432; 1893) haben schon 1893 im Laboratorium der „Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“ täglich 32 elektrolytische Bleibestimmungen mit Benutzung von acht Classenschen Schalen ausgeführt. Stromquelle: Akkumulatoren.

²⁾ Engin. Mining Journ. **55**, Nr. 13. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1893**, 201; Sacher, Chem. Ztg. **33**, 144, 1257; 1909; Lindt, Zeitschr. f. anal. Chem. **57**, 71; 1918.

saurer Ammonacetatlösung zugesetzt, erhitzt, mit 100 ccm heißem Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Auflösung des Bleisulfats gekocht. Darauf wird die Lösung mit kochendem Wasser zu etwa 250 ccm verdünnt und wie oben (bei der Titerstellung) titriert. Von Erzen über 30% wird 0,5 g eingewogen. Die erforderliche Zeit ist eine Stunde.

Low (Ore Analysis 1905, 113ff.; F. P. Treadwell, 1921, 630) hat die Methode etwas abgeändert und seine Modifikation ausführlich beschrieben.

Lindt (Lipine) verwendet eine Ammonacetatlösung, die durch Neutralisieren von 25%igem Ammoniak mit 50%iger Essigsäure bis zur schwachen Rotfärbung von Lackmus hergestellt ist. Bei einem spezifischen Gewicht von 1,076—1,078 enthält diese Lösung 35% Acetat und 5% freie Essigsäure; 100 ccm hiervon, mit 100 ccm Wasser verdünnt, können 4 g Blei als Sulfat auflösen! Man richte es so ein, daß bei der Titerstellung der Ammonmolybdätlösung und bei der Bestimmung unter gleichen Verhältnissen gearbeitet wird, und der Überschuß von verdünnter Ammonacetatlösung sehr gering ist. — Von störenden Körpern freie, schwach saure Nitratlösungen (z. B. von Rohzink) werden mit Ammoniak im geringen Überschuß versetzt, mit Essigsäure angesäuert, mit kochendem Wasser verdünnt und sogleich titriert.

Pufahl setzt 2 Proben an und stellt mit der Acetatlösung der einen den annähernden Verbrauch, mit der der zweiten Probe den definitiven Verbrauch von Ammonmolybdatlösung fest. Man kann auch die Acetatlösung von einer größeren Einwage im Meßkolben abkühlen, auffüllen und angemessene Teile der Lösung für die Vorprobe und für die Fertigprobe verwenden.

Die Tanninlösung ist öfter frisch zu bereiten. Bei größerem Verbrauch von Ammonmolybdatlösung lohnt es sich, die Bleimolybdatlösung zum Zweck der Aufarbeitung anzusammeln.

Alexanders Methode verdient volle Beachtung als schnell ausführbare und genaue Bestimmung.

2. Beebes Ferrocyankaliummethode¹⁾.

Eine von Alkalisalzen freie, essigsäure Bleiacetatlösung wird mit 1%iger Ferrocyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur titriert, bis ein herausgenommener Tropfen mit konzentrierter, schwach essigsaurer Uranacetatlösung auf der Porzellanplatte Braunfärbung gibt. Man stellt die Ferrocyankaliumlösung auf eine Bleiacetatlösung von bekanntem (gewichtsanalytisch bestimmtem) Bleigehalte.

Ausführung: Das wie oben (S. 384 u. f.) aus dem Erz gewonnene unreine Bleisulfat wird zunächst nach dem Verfahren von A. H. Low (S. 385) zur Beseitigung von Bi und Sb mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung ausgekocht, ausgewaschen, durch Digerieren mit Ammoncarbonatlösung in Bleicarbonat umgewandelt, dies mit heißem Wasser gut ausgewaschen, in heißer, verdünnter Essigsäure unter Vermeidung des Verspritzens im Becherglase gelöst, und die abgekühlte Lösung mit Ferrocyankaliumlösung titriert.

¹⁾ Chem. News 73, 18; 1896 und Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 58; 1897

Nach Low stört ein höherer Kalkgehalt (bis zu 30% CaO) nicht erheblich, wenn man alles CaSO_4 in CaCO_3 überführt; anderenfalls fällt nach dem Lösen der Carbonate in Essigsäure Blei als Sulfat aus.

3. Die Chromatmethode.

C. und J. J. Beringer¹⁾ haben das Verfahren von Diehl derart abgeändert, daß sie die zum Sieden erhitzte verdünnte Lösung von Bleisulfat oder Chlorid in einer Auflösung von Natriumacetat nach dem Ansäuern mit 2–3 ccm Essigsäure in ein abgemessenes, mehr als zur Fällung des Pb als PbCrO_4 hinreichendes Volumen einer kalten Standard-Lösung von neutralem Kaliumchromat eingießen, die etwa 60° heiße Mischung schütteln, vom Niederschlag abfiltrieren, dem abgekühlten Filtrate verdünnte Schwefelsäure zusetzen und die überschüssige Chromsäure mit gestellter Ferrosulfat-Lösung zurücktitrieren. Die Kaliumchromat-Lösung enthält 9,40 g neutrales Salz (oder 7,13 g Bichromat und 4 g Natriumbicarbonat) im Liter; 100 ccm hiervon fallen gerade 1 g Blei.

III. Analyse von Handelsblei (Weichblei, raffiniertem Blei) nach Fresenius²⁾ mit Abänderungen von Fernandez-Krug und Hampe³⁾.

(Bestes raffiniertes Blei enthält 99,96–99,99% Blei und minimale Mengen von Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn.)

Metallisch blanke Aushiebe (von möglichst vielen Barren einer Lieferung) oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit heißem Wasser abgespült und schnell getrocknet. Man wägt 200 g genau ab und löst unter mäßigem Erwärmen in 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und Zusatz von 500 ccm Wasser in einem etwa 1,5 l fassenden, bedeckten Becherglase auf und läßt die Lösung 12 Stunden stehen.

Reinere Weichbleisorten geben eine vollkommen klar bleibende Lösung; ein beim Auflösen oder nach dem Stehen der Lösung gebildeter Niederschlag von Bleiantimonat usw. wird abfiltriert. Seine Weiterbehandlung siehe unten.

Nach Fernandez-Krug und Hampe wird die klare bzw. geklärte Lösung im Becherglase mit 62–63 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und gut umgerührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein großes Becherglas ab, gießt etwa 200 ccm mit Salpetersäure angesäuertes Wasser zu dem Bleisulfat, rührt mit einem dicken Glasstabe gut um, läßt absetzen, dekantiert, wiederholt dies noch 2–3 mal mit je 200 ccm angesäuertem Wasser und entzieht so dem Niederschlage die letzten Spuren der Lösung der fremden Metalle.

Die mit den Waschwässern vereinigte abgeheberte Lösung ($1\frac{1}{2}$ bis 2 l) wird nicht eingedampft (Fresenius-Verfahren), sondern im Becher-

¹⁾ Text-Book of Assaying by C. and J. J. Beringer, London 1908, S. 214 u. f.

²⁾ Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 476 u. f.

³⁾ Freundliche Privatmitteilungen der Herren Dr. Fernandez-Krug und Dr. Hampe zu Berlin.

glase mit Ammoniak übersättigt, mit 25—50 ccm Schwefelammon versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag, der außer den Schwefelverbindungen der fremden Metalle erhebliche Mengen von PbS enthält, wird abfiltriert, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung der 200 g Blei (siehe oben) auf dem Filter in Salzsäure gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und spritzt jetzt den Sb- und Pb-haltigen Niederschlag ebenfalls in den Porzellantiegel, trocknet wieder und schmilzt mit dem 6fachen Gewichte der bekannten Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel.

Das Filtrat vom Schwefelammonniederschlag wird mit der Lösung der Schmelze in heißem Wasser vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von As und Sb mit viel S ausgefällt werden, und 3—4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit stark verdünntem und mit wenig Essigsäure angesäuertem Schwefelwasserstoff ausgewaschen, getrocknet, der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, die Schwefelverbindungen in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, vom ungelösten Schwefel abfiltriert (ganz kleines Filter! Auswaschen mit der Pipette), das Filtrat mit 0,5 g Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, und die etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit schließlich mit 10 ccm starkem Ammoniak und 1—2 ccm Magnesia-Mischung (nicht mit Alkohol) versetzt. Nach 24 Stunden filtriert man das Magnesium-Ammon-Arsenat durch ein kleines Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. von 0,91 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) aus, setzt zum Filtrat Schwefelammon, erwärmt, fällt das Antimonsulfid durch Übersättigen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, bringt es auf ein kleines Filter, löst es in erwärmtem Schwefelammon, dampft die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel ab, oxydiert den Rückstand mit starker Salpetersäure (Uhr glas auflegen!), dampft ab, verjagt die Schwefelsäure auf dem Finkener-Turme (S. 366), glüht den Rückstand stark und wägt ihn als Sb_2O_4 .

$$Sb_2O_4 \times 0,7898 (\log = 0,89749 - 1) = Sb.$$

Der vorher erhaltene Niederschlag von $MgNH_4$ -Arsenat wird in Pyroarsenat übergeführt (siehe Arsen-Bestimmung S. 449) und als solches gewogen.

$$Mg_2As_2O_7 \times 0,4827 (\log = 0,68372 - 1) = As.$$

In dem Rückstande vom Schmelzen des $(NH_4)_2S$ -Niederschlag mit Soda und Schwefel und Auslaugen mit Wasser sind enthalten: Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn als Schwefelmetalle. Man oxydiert ihn durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 von spez. Gew. 1,2, 2 Vol. H_2O), indem man das Filterchen in einer Porzellanschale ausbreitet, mit der Säure übergießt und ein Uhr glas auflegt. Dann filtriert man, wäscht aus, setzt zur Abscheidung des Bleies etwas Schwefelsäure zu der Lösung, dampft ab, nimmt mit wenig Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab. (Es muß ein erheblicher Überschuß von

Schwefelsäure genommen werden, weil sonst leicht etwas Wismut beim Bleisulfat bleibt; nach neueren Analysen kommen Weichbleisorten mit beträchtlichem Wismutgehalte im Handel vor.)

Das Filtrat vom PbSO_4 wird mit gesättigtem H_2S -Wasser versetzt, eventuell auch Schwefelwasserstoff eingeleitet und einige Zeit mäßig erwärmt; Cu, Bi, Ag, Cd fallen aus, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, das Fe, Zn, Ni usw. enthaltende Filtrat hiervon wird vorläufig beiseite gestellt.

Man oxydiert den Niederschlag wie vorhin mit verdünnter Salpetersäure, treibt die Salpetersäure durch Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure aus, nimmt mit wenig Wasser auf, neutralisiert annähernd mit reinem Natron (aus Natrium hergestellt), setzt dann kohlensaures Natron und etwas reines Cyankalium hinzu und erwärmt mäßig. Entsteht hierbei ein Niederschlag (Wismut), so filtriert man denselben ab, wäscht aus, löst ihn in wenig Salpetersäure, fällt mit einem geringen Überschuß von Ammoniak, filtriert, löst in Salpetersäure, dampft die (jetzt schwefelsäurefreie) Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen und wägt ihn als Bi_2O_3 . (Siehe „Wismutbestimmungen im Handelskupfer“ S. 353.)

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0,8965 \text{ (log} = 0,95257 - 1) = \text{Bi.}$$

Fr. Bullnheimer (private Mitteilung) kontrolliert die Reinheit des gewogenen Bi_2O_3 nach der colorimetrischen Methode.

Das cyankaliumhaltige Filtrat vom Wismutniederschlag wird mit noch etwas Cyankalium versetzt und dann mit einigen Tropfen K_2S -Lösung. Hierbei kann ein Niederschlag von Ag_2S und CdS entstehen, den man abfiltriert und in verdünnter heißer Salpetersäure löst; zur Ausfällung des Silbers werden einige Tropfen Salzsäure zur Lösung gesetzt, das Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, etwa vorhandenes Cadmium durch Kochen mit Sodalösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, und der Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen in CdO übergeführt.

$$\text{CdO} \times 0,8754 \text{ (log} = 0,94220 - 1) = \text{Cd.}$$

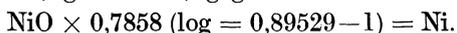
(Cadmium findet sich nur selten in Spuren im Handelsblei.)

Das Filtrat vom Ag_2S und CdS dampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure fast zur Trockne, fällt das Kupfer aus der (wenn nötig filtrierten) Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es als Sulfür (siehe „Kupfer“ S. 330).

$$\text{Cu}_2\text{S} \times 0,7986 \text{ (log} = 0,90234 - 1) = \text{Cu.}$$

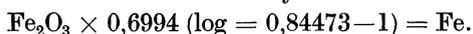
Die Zn, Fe, Ni usw. enthaltende Lösung (siehe oben) wird in einem Stehkolben schwach ammoniakalisch gemacht, mit Schwefelammon versetzt, der bis in 'den Hals gefüllte Kolben verkorkt' und 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Man filtriert erst nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages, säuert das, vielleicht etwas Nickel gelöste enthaltende Filtrat mit Essigsäure an, setzt Ammonacetat hinzu, erwärmt es einige Stunden und filtriert S und NiS ab.

Den mit Schwefelammon erhaltenen Niederschlag behandelt man gleich nach dem Abfiltrieren auf dem Filter mit einer Mischung von 6 Teilen gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 1 Teil Salzsäure von spez. Gew. 1,12, indem man die durchgelaufene Flüssigkeit mittels einer Pipette wiederholt auf das Filter bringt. ZnS und FeS gehen so in Lösung, während NiS und CoS auf dem Filter bleiben. Nach dem Trocknen wird dieses Filterchen zusammen mit demjenigen, auf welchem der NiS-haltige Schwefel (siehe oben) gesammelt worden war, in einem Porzellantiegel eingäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser erwärmt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, mit wenig Ammoniak und Ammoncarbonat-Lösung versetzt, filtriert, mit Kalilauge in einer Platinschale bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, der minimale Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als NiO gewogen.



Nach dem Wägen prüft man qualitativ (in der Boraxperle vor dem Lötrohre) auf einen etwaigen Kobaltgehalt; Trennung von Ni und Co ist nicht erforderlich.

Die beim Behandeln des Schwefelammoniumniederschlags mit H₂S-haltiger verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung von Zn, Fe, Mn dampft man ein, oxydiert durch einen Tropfen Salpetersäure, fällt mit Ammoniak, filtriert ab, löst die Spur Eisenhydroxyd nochmals in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter und wägt das erhaltene Eisenoxyd.

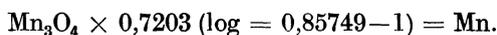


Zur Kontrolle kann man es in wenig Salzsäure durch Erwärmen lösen, die verdünnte Lösung mit Jodkalium in geschlossener Flasche auf 70° erwärmen, abkühlen und das freie Jod mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung titrieren.

Das ammoniakalische Filtrat vom Eisenhydroxyd wird mit Schwefelammon versetzt und mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Etwa abgeschiedene Flocken werden abfiltriert, ausgewaschen und sogleich auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure behandelt, um etwa dem ZnS beigemischt MnS in Lösung zu bringen. Man löst die Spur ZnS auf dem Filterchen in wenig Salzsäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne, setzt etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu (das sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen lassen muß!), dampft zur Trockne, erhitzt allmählich unter dem Abzuge zum starken Glühen und wägt den aus Zinkoxyd bestehenden Rückstand (Methode von Volhard).



Die essigsäure Lösung dampft man ein, fällt etwa vorhandenes Mangan durch Kalilauge, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es, glüht den Rückstand stark bei gutem Luftzutritt und wägt ihn als Mn₃O₄.



Der Silbergehalt im raffinierten Blei wird fast immer durch Kupellation bestimmt (siehe „Silber“ S. 254 u. S. 271. 3); der Bleigehalt ergibt sich aus der Differenz an 100⁰/₀.

IV. Werkbleianalyse.

(Siehe auch S. 262 u. 280.)

Das direkt aus den Erzen gewonnene Werkblei enthält 96–99⁰/₀ Blei und wird entweder auf den Bleihütten selbst raffiniert, entsilbert und zu Weichblei verarbeitet oder besonderen Raffineriehütten zugeführt. (So werden z. B. zu Hoboken bei Antwerpen besonders spanische Werkbleie entsilbert usw.) — Da der Gehalt an Verunreinigungen sehr viel höher als im Weichblei ist, genügt eine viel geringere Einwage für die Analyse, die genau wie eine Weichbleianalyse (S. 390ff.) ausgeführt werden kann.

Wegen des höheren Antimongehaltes löst man es zweckmäßig in Salpetersäure und Weinsäure auf.

Nissenson und Neumann (Chem. Ztg. 19, 1142; 1895) lösen je nach dem Grade der Reinheit des Werkbleies 10–50 g Substanz; für 10 g genügen 16 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,41), 60 ccm Wasser und 5–10 g Weinsäure. Die angegebene Menge Weinsäure genügt, um alles Antimon aus 50 g in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung wird das Blei durch einen Zusatz von 3 ccm H₂SO₄ für 10 g Substanz ausgefällt und die bleifreie Lösung abfiltriert. (Wird die Fällung in einem Meßkolben bewirkt, nach der Abkühlung zur Marke aufgefüllt und nur ein bestimmter Teil der, durch ein trockenes Filter abfiltrierten Lösung zur Analyse verwendet, so muß das Volumen des Bleisulfats mit 2,15 ccm für 10 g Blei in Rechnung gezogen werden, wie dies bei der Weichbleianalyse nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl., II, 476) geschieht.) Das Filtrat vom PbSO₄ wird eingedampft und wie bei der Hartbleianalyse nach Nissenson und Neumann (s. u.) mit Ätznatron- und Schwefelnatriumlösung behandelt. Arsen, Antimon und Zinn gehen in Lösung und werden, wie dort angegeben, getrennt und bestimmt. Der Rückstand enthält Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Co und Ni und wird wie der bei der Weichbleianalyse erhaltene weiter behandelt. Silber wird in einer besonderen Probe durch Kupellation bestimmt (S. 254ff.).

Für die Bestimmung von Antimon und Kupfer allein empfehlen Nissenson und Neumann folgenden Weg: Antimon wird durch Elektrolyse (wie bei Hartblei) bestimmt, der Rückstand vom Schwefelnatriumauszuge wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, filtriert und der Kupfergehalt in der ammoniakalischen Lösung colorimetrisch ermittelt (S. 341).

Den Schwefelgehalt im Werkblei bestimmt man durch Erhitzen einer größeren Einwage im Chlorstrom, Auffangen des Chlorschwefels in einer Vorlage und Fällung der, aus demselben gebildeten Schwefelsäure durch Bariumchloridlösung.

V. Analyse von Hartblei (Antimonblei).

Hartblei wird jetzt gewöhnlich mit höherem Antimongehalte (bis zu 28%) auf den Hüttenwerken dargestellt; zur Bestimmung des Antimons und der Verunreinigungen (Cu, As, manchmal Sn) genügt eine Einwaage von 1–2,5 g.

Nissenson und Neumann lösen 2,5 g Substanz in einem $\frac{1}{4}$ -l-Kolben durch Erwärmen mit einer Mischung von 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), 15 ccm Wasser und 10 g Weinsäure auf, kühlen die Lösung ab, setzen 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, verdünnen mit Wasser, kühlen ab und füllen bis zur Marke auf. Das Blei fällt hierbei (fast) vollständig als Sulfat aus, die Lösung wird durch ein trockenes Filter abfiltriert, 50 ccm des Filtrats (0,5 g Substanz entsprechend) mit Ätznatron stark alkalisch gemacht. 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem Schwefelnatrium (Na_2S) zugesetzt, aufgeköcht, filtriert, der Rückstand ausgewaschen und die etwa 80° C heiße Lösung (die durch einen Mikrobrenner auf dieser Temperatur in der mattierten Platinschale erhalten wird) mit einem Strome von 1,5–2 Ampere und 2–3 Volt Spannung 1 Stunde hindurch elektrolysiert. In der Lösung enthaltenes Arsen kann (nach W. Witter) bis zu 0,2% in das Antimon gehen; Zinn wird nicht ausgefällt.

Man wäscht ohne Stromunterbrechung mit Wasser aus, nimmt den Apparat auseinander, spült die Schale noch einigemal mit heißem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf dem kochenden Wasserbade und wägt nach $\frac{1}{2}$ Stunde. Das besonders an der Wandung der mattierten Schale (Bd. I, S. 406) festhaftende Antimon wird darauf durch eine Mischung von verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst.

Zur Bestimmung des Kupfers löst man den, bei der Schwefelnatriumbehandlung entstandenen Niederschlag (CuS) in Salpetersäure, filtriert die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch oder bestimmt es colorimetrisch, wenn wenig Kupfer vorhanden ist.

Wenn das Hartblei Zinn enthält, wird die vom Antimon befreite Lösung mit den Waschwässern zu etwa 150 ccm eingedampft, 25 g Ammonsulfat zugesetzt, 15 Minuten gekocht und darauf bei einer Temperatur von 50–60° C mit einem Strome von 1–2 Ampère bei 3–4 Volt Spannung 1 Stunde in der Schale elektrolysiert. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, entfernt den oberhalb des Zinns in der Schale etwa abgeschiedenen Schwefel mechanisch, spült aus, trocknet und wägt.

Da es sich meist nur um sehr wenig Zinn handelt, kann man auch dasselbe (als SnS_2) aus der vom Antimon befreiten Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen, auf einem Filter sammeln, trocknen und durch sehr vorsichtiges Rösten, zuletzt durch starkes Glühen mit Ammoncarbonatzusatz im Porzellantiegel in SnO_2 überführen und dieses wägen.

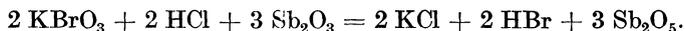
Enthält das Hartblei Zinn und Arsen, so trennt man diese am besten nach dem Verfahren von F. W. Clarke (Fresenius, Quant.

Analyse, 6. Aufl., I, S. 637). W. Witter¹⁾ führt dasselbe in folgender Weise aus: 50 ccm der vom PbSO_4 abfiltrierten Lösung (siehe oben), 0,5 g Einwage entsprechend, werden ammoniakalisch gemacht, mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, 30 g Oxalsäure zugesetzt und in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten hindurch Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sb, As und Cu fallen aus, die kleine Menge Sn bleibt in Lösung. Man filtriert die heiße Lösung ab, macht sie schwach ammoniakalisch, setzt so viel Schwefelammon hinzu, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, übersättigt mit Essigsäure, läßt den Niederschlag (SnS_2 und Schwefel) sich absetzen, filtriert ihn ab und führt ihn wie oben in SnO_2 über.

Aus dem SbAs-Niederschlage wird das As mit Ammoncarbonatlösung extrahiert, durch Ansäuern mit Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt und schließlich als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ gewogen (siehe „Arsen“, S. 449). Das Schwefelantimon löst man nunmehr in 50 ccm der kaltgesättigten Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von 1 g NaOH auf, erhitzt die Lösung in der Platinschale und fällt das Antimon elektrolytisch. (Die Trennung von As und Sb durch Ausfällung des ersteren aus der stark salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff dürfte genauer sein.)

Die auf dem Filter verbliebene geringe Menge Schwefelkupfer wird mit Salpetersäure gelöst und in der mit Ammoniak übersättigten Lösung das Kupfer durch Titration mit Cyankalium (S. 338) bestimmt.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons in Hartblei empfehlen Nissenson und Siedler (Chem. Ztg. 27, 749; 1903) die von ihnen abgeänderte Antimontitration von Stef. Györy mit Kaliumbromat (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 415; 1893). 2,7836 g durch Umkrystallisieren gereinigtes und bei 100° getrocknetes Kaliumbromat werden mit Wasser zu 1 l gelöst; 1 ccm dieser Lösung zeigt genau 6 mg Antimon an:



Ausführung: Etwa 1 g der möglichst zerkleinerten Substanz wird in einem Kolben mit 30 ccm Bromsalzsäure (gesättigte Lösung von Brom in schwacher Salzsäure) unter öfterem Umschütteln bis zur völligen Zersetzung bzw. Lösung gelinde erwärmt. Das gewöhnlich in geringer Menge vorhandene Arsen wird schon hierbei als Bromür verflüchtigt. Nach erfolgter Lösung wird so lange gekocht, bis die Dämpfe höchstens noch schwach gelblich gefärbt erscheinen. Nun verdünnt man mit 50 ccm Wasser, fügt unter Umschütteln in 2—3 Portionen erbsengroße Stückchen von Natriumsulfit hinzu, kocht 7 Minuten zur Austreibung der schwefligen Säure, kocht nach dem Zusatze von 30 ccm schwacher Salzsäure nochmals auf und titriert die heiße Lösung mit der Kaliumbromatlösung. Als Indicator werden vorher einige Tropfen Indigolösung zugesetzt und dies wiederholt, wenn die Färbung eine grüngelbe geworden ist. Dann wird bis zum Umschlag in Gelb weiter titriert.

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung.

Die Resultate sind sehr gute und werden durch die im Hartblei vorkommenden Kupfermengen (höchstens 0,5%) und sehr wenig Eisen nicht beeinflusst. Bei etwaigem höheren, besonders bestimmten Kupfergehalt wird dieser, mit 0,12 multipliziert, von dem durch die Titration ermittelten, prozentualen Antimongehalt in Abzug gebracht; die Richtigkeit dieses Verfahrens ist vielfach praktisch bestätigt worden.

• Ein Silbergehalt im Hartblei wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“, S. 262) durch Ansieden und Abtreiben bestimmt.

Als Betriebsprobe wird auf Hüttenwerken vielfach nur die genaue Bestimmung des Bleigehaltes im Hartblei ausgeführt. 1 g Substanz wird in einer bedeckten Porzellanschale in 15 ccm einer Mischung von 125 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, 500 ccm Wasser und 100 g Weinsäure durch Erwärmen gelöst, 10 ccm 50%ige Schwefelsäure zugesetzt, auf dem Wasserbade abgedampft, mit 30 ccm Wasser aufgenommen, abgekühlt, das Bleisulfat nach 2—3 Stunden abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet usw. und schließlich als reines PbSO_4 gewogen. Der Gehalt an Antimon (As, Cu) ergibt sich dann aus der Differenz.

Über Hartbleianalyse ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse siehe Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 483.

Hartblei-Ersatz.

Legierungen von Blei mit Natrium, Calcium und Barium.

Bleinatrium enthält gewöhnlich 0,5—1,0% Natrium. Man bestimmt das Blei durch Lösen von 1 g in schwacher HNO_3 und Abrauchen mit H_2SO_4 als Sulfat. Für die Natrium-Bestimmung löst man 3 g Feil- oder Bohrspäne in 30 ccm schwacher HNO_3 (spez. Gew. 1,2) und Wasser, kocht, spült in einen 300-ccm-Meßkolben, setzt 2 ccm konzentrierte H_2SO_4 hinzu, schwenkt um, kühlt ab, verdünnt bis zur Marke, mischt sehr gut und filtriert durch ein trockenes Filter. Aus 100 ccm des Filtrats entfernt man durch Einleiten von H_2S und gelindes Anwärmen den Rest Blei als Sulfid, filtriert, dampft bis zum geringen Volumen (etwa 20 ccm) ein, spült in ein gewogenes Platinschälchen, dampft ab, setzt wenig festes Ammonnitrat hinzu, trocknet scharf, glüht, zuletzt stark über der freien Flamme und wägt das 1 g Einwage entsprechende Na_2SO_4 . Dieses $\times 0,3238$ ($\log = 0,51029 - 1$) = Na.

Blei mit Calcium und Barium. Aus der Nitratlösung von 2—3 g Substanz fällt man den größten Teil des Bleis elektrolytisch (S. 62), bei 2 Ampère in etwa 2 Stunden, den Rest als Sulfid aus der mit Ammoniak eben übersättigten Lösung durch H_2S . In dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird das Barium in der Siedehitze mittels einiger Tropfen H_2SO_4 gefällt, abgekühlt und nach 2—3 Stunden abfiltriert.

Calcium fällt man im, mit Ammoniak übersättigten Filtrat mit Oxalsäure, filtriert nach halbstündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade, wägt schließlich als CaO oder behandelt das Oxalat (mit dem Filter) mit verdünnter, erwärmter Schwefelsäure und titriert die Oxal-

säure mit einer eingestellten Lösung von Kaliumpermanganat. Der Eisentiter der Permanganatlösung $\times 0,5$ gibt den Kalktiter.

$$\text{CaO} \times 0,7147 (\log = 0,85409 - 1) = \text{Ca}.$$

Enthält die Legierung auch noch Natrium, dann verfährt man wie oben (Bleinatrium), dampft das Filtrat vom PbS bis auf etwa 30 ccm ein, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt etwas Ammoncarbonat zu und fällt das Calcium als Carbonat durch Kochen. Das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft, der Rückstand schließlich stark geglüht und als Na_2SO_4 gewogen.

Calcium-Bleilegierung und Lurgie-Metall (Ca-Ba-Bleilegierung) nach J. König (Chem. Ztg. 43, 135; 1919). Man löst 2 g Späne in einem 500-ccm-Meßkolben mit 40 ccm HNO_3 (D. 1,2) und etwas Wasser auf, kocht etwas ein, verdünnt mit 100 ccm warmem Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, setzt 300 ccm Bromwasser hinzu, macht ammoniakalisch, kühlt ab, schüttelt, füllt auf, schüttelt wieder und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Anfangs etwa trübe Durchlaufendes wird fortgegossen. 250 ccm des klaren Filtrats, entsprechend 1 g Einwage, werden in einem 600-ccm-Becherglas zum Sieden erhitzt und, wenn Calcium-Legierung vorliegt, dieses aus der ganz bleifreien Lösung durch Ammonoxalat gefällt (siehe oben). Beim Lurgie-Metall (Ca-Ba-Legierung) säuert man mit 20 ccm 60%iger Schwefelsäure (D. 1,5) an, kocht 15 Minuten, filtriert vom BaSO_4 und fällt im Filtrat den Kalk. Die Resultate decken sich mit den nach anderen Methoden erhaltenen; Dauer der Ausführung 2 Stunden. (Das Verfahren ist zu empfehlen. Verf.)

VI. Bleireiche Legierungen¹⁾.

a) **Bleireiche Zinnlegierungen** (Klempnerlot, Legierung für Spielwaren usw.). 1 g der möglichst zerkleinerten (ausgewalzten oder geschabten) Legierung wird mit 20 ccm Salpetersäure von spez. Gew. 1,2 in der bedeckten Porzellan- oder Platinschale bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten gekocht und die Zinnsäure abfiltriert (siehe Bronzeanalyse S. 369). Das Filtrat wird zur Bestimmung des Bleies mit Schwefelsäure abgedampft usw. Da die SnO_2 stets Blei enthält, wird sie nach dem Wägen mit Soda und Schwefel geschmolzen, das beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibende PbS wird in PbSO_4 übergeführt, als solches gewogen und die entsprechende Menge PbO von dem Gewichte der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht. Siehe auch S. 372 ff.

b) **Schrot, antimonfreies**. Es enthält außer Blei 0,2–0,8% Arsen. — Man löst 1 g der plattgeschlagenen Körner im Erlenmeyer-Kolben in 20 ccm schwacher Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) durch Erhitzen auf dem Sandbade auf, setzt 10 ccm destillierte Schwefelsäure hinzu, kocht bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, filtriert vom PbSO_4 ab, kocht das Filtrat zur Reduktion der As_2O_5 nach Zusatz von 20 ccm wässriger schwefliger

¹⁾ Hartblei siehe S. 395 ff.

Säure bis zum Verschwinden des Geruches, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und wägt es schließlich als Magnesiumarsenat.

c) **Letternmetall, Schrot, bleireiches Lagermetall** (Pb, Sb, Sn usw.) wird, wenn es nur einige Procente Zinn enthält, wie Hartblei in verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst und analysiert (siehe S. 395). Solches mit höherem Zinngehalte wird wie Antifrikationsmetall oder Weißmetall (siehe „Zinn“) untersucht.

Für Hartblei, Letternmetall, Lagermetall, Schrot (auch antimonhaltiges) usw. wenden Fernandez-Krug und Hampe das nachstehende, vielfach erprobte Verfahren an: 1 g der geraspelten oder zerschnittenen Legierung wird in einem hohen Becherglase in 12 ccm Königswasser (hergestellt aus 1 Vol. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 3 Vol. Salzsäure vom spez. Gew. 1,12) in der Kälte oder höchstens in sehr gelinder Wärme gelöst. Das ausgeschiedene Chlorblei wird durch ein möglichst kleines Filter abfiltriert, erst mit 25 ccm 5%iger Salzsäure und sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und für sich in bekannter Weise zur Wägung gebracht. ($\text{PbCl}_2 \times 0,7450$ ($\log = 0,87216 - 1$) = Pb). In das mit Wasser auf 500 ccm verdünnte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt den Niederschlag durch 12stündiges Stehen sich absetzen, filtriert ihn durch ein Asbestfilter (Gooch-Tiegel), wäscht mit HCl und H₂S enthaltendem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das nochmals mit H₂S behandelte Filtrat kann zur Bestimmung von Fe, Ni, Zn und Mn dienen. Der getrocknete Niederschlag wird mit dem Asbestfilter auf ein Porzellanschiffchen gebracht und sodann in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase durch reines und trockenes Chlorgas unter gelinder Erwärmung aufgeschlossen (siehe S. 422 ff. 3. Zinnlegierungen). Es verflüchtigen sich die Chloride des Arsens, Antimons, Zinns (und eventuell Wismutes), die in einem Dreikugelrohre in etwa 50 ccm starker Salzsäure (bestehend aus 1 Vol. rauchender Säure und 1 Vol. Säure vom spez. Gew. 1,12) aufgefangen werden; zurück bleiben Bleichlorid und Kupferchlorid, die leicht durch absoluten Alkohol voneinander getrennt werden können. Die, die flüchtigen Chloride enthaltende salzsaure Lösung versetzt man mit 5 g reinem Eisenvitriol, um das Arsen durch Schwefelwasserstoff leicht fällbar zu machen, bringt sie sodann in eine, durch einen Gummistopfen verschließbare Flasche und leitet H₂S bis zur Sättigung ein, indem man das Glasrohr durch die Durchbohrung des fest eingedrückten Stopfens führt. Das Arsen ist nach 12 Stunden vollständig ausgefallen; es wird durch ein Asbestfilter filtriert, mit starker Salzsäure ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt (siehe Arsen, S. 449). Im Filtrate schafft man den H₂S durch einen Kohlendioxydstrom und zuletzt durch wenig Bromsalzsäure fort, stumpft den größeren Teil der Säure vorsichtig durch Ammoniak ab und fällt sodann das Antimon durch einige Gramm chemisch reinen Eisens. Letzteres geschieht in einem Rundkolben von etwa 250 ccm Inhalt, an dem ein Tubus und in einem Winkel von 120° dazu ein, mit einem Asbestfilter versehenes Trichterrohr angeblasen sind. Während der Reduktion leitet man durch den Tubus Kohlendioxyd

in den Kolben, das durch das Asbestfilter entweichen kann; nach beendeter Abscheidung des Antimons und Auflösung des Eisens stellt man das Trichterrohr senkrecht und drückt die Flüssigkeit und die Waschwässer mittels CO_2 durch das Filter. Eine Oxydation des Antimons während des Filtrierens und Auswaschens wird hierdurch gänzlich ausgeschlossen. Will man das Antimon als solches wägen, dann wäscht man zuletzt mit absolutem Alkohol und trocknet es auf dem (vorher getrockneten und gewogenen) Asbestfilter bei 100° . Empfehlenswerter ist es, das regulinische Antimon in Salzsäure und wenig KClO_3 zu lösen und in dieser Lösung, nach der Reduktion mit SO_2 durch Kaliumbromatlösung, zu titrieren (siehe S. 396, titrimetrische Bestimmung des Antimons in Hartblei). Die Bestimmung des Zinns im Filtrate von Antimon geschieht durch Fällung mit H_2S , Abfiltrieren des braunen Niederschlages von SnS und Wägung als SnO_2 (siehe „Zinn“. 3. Zinnlegierungen a. S. 425). Wismut kann durch Alkalisulfide scharf von Arsen und Antimon getrennt werden.

Letternmetall und bleireiches Lagermetall, in feinen Spänen angewendet, lassen sich fast immer mit Weinsäure und HNO_3 klar auflösen, siehe „Hartblei“, S. 395. Man bringt 1 g Späne in ein 200-cm-Becherglas, übergießt mit 15 cm kaltgesättigter Weinsäurelösung und 3 cm HNO_3 (spez. Gew. 1,4), bedeckt mit einem Uhrglase, erhitzt mit ganz kleiner Flamme und entfernt diese noch vor Beendigung der Reaktion. Ist alles gelöst, so spült man Uhrglas und den oberen Teil des Becherglases ab, verdünnt zu etwa 100 cm, setzt 2 cm H_2SO_4 unter Umrühren zu der ganz klaren Lösung, kühlt ab und läßt über Nacht stehen. Inzwischen prüft man die Legierung auf einen etwaigen Gehalt an Kupfer dadurch, daß man etwa 0,5 g Späne mit 10 cm schwacher HNO_3 (spez. Gew. 1,2) im weiten Reagensglase einkocht, abkühlt und mit schwachem Ammoniak gelinde erwärmt. Zeigt dieses nur einen bläulichen Schein, so kann der (minimale) Kupfergehalt vernachlässigt werden.

In 2 besonderen Einwägen von je 1 g wird das Antimon nach der Kaliumbromat-Methode titriert, siehe „Hartblei“, Nissenson und Siedler, S. 396. Ist im weiteren Verlaufe der Analyse ein Kupfergehalt von mehr als einigen Zehntelprozenten bestimmt worden, so wird dieser ($\times 0,12$) von dem durch die Titration gefundenen Antimongehalt in Abzug gebracht, z. B. bei $0,50\%$ Cu und $11,88\%$ Sb, ab $0,50 \times 0,12 = 0,06 = 11,88 - 0,06 = 11,82\%$ Antimon. Dies Verfahren (Wölbling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns. Stuttgart, Karl Enke, 1914, 206) ist bei Gehalten bis zu einigen Prozenten Kupfer zulässig und vielfach praktisch bestätigt worden. — Der gut abgesetzte Bleisulfat-Niederschlag (siehe oben) wird abfiltriert, mit 1% iger Schwefelsäure ausgewaschen und als PbSO_4 gewogen; im Filtrat sind meist nur 1–2 mg Blei enthalten. Man verdünnt das Filtrat zu etwa 500 cm, fällt Sb, Sn und Cu durch einstündiges Einleiten eines flotten Stromes von H_2S , filtriert und wäscht zweimal mit verdünntem H_2S -Wasser aus, in dem 2 g Ammonsulfat gelöst waren. Darauf werden die Sulfide vom Filter mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale (flach,

12—15 cm Durchmesser) gespritzt, auf dem Wasserbade trocken gemacht, mit 30—50 ccm starker Salzsäure gelinde bis zur Lösung und Ausbreitung des H_2S erwärmt. Nun kühlt man ab, setzt einige Zentigramm $KClO_3$ hinzu, erwärmt, um CuS zu lösen und H_2S zu zerstören. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser und 20 ccm gewöhnlicher Salzsäure werden 2—3 g zerkrümeltes, reines Eisen (oder Späne von sehr reinem Flußeisen oder Stahl, Blumendraht-Stückchen usw.) eingetragen, und die Schale, mit einem Uhrglase bedeckt, eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbade zur Abscheidung des Antimons (und Kupfers) erhitzt. Die Anwesenheit des, aus den Sulfiden abgeschiedenen Schwefels stört hierbei nicht. Nun wird durch ein Filter abfiltriert, das mit einigen Krümeln von Eisen bestreut war, mit ausgekochtem, heißem und mit 10 Vol.-% Salzsäure versetztem Wasser ausgewaschen, und aus dem abgekühlten, mit Ammoniak fast neutralisierten Filtrat (etwa 300 ccm) das Zinn als SnS durch H_2S gefällt und schließlich als SnO_2 zur Wägung gebracht. (Weniger genau und weniger zu empfehlen ist die sofort vorzunehmende Titration des zweiwertigen Zinns im Filtrat mit Eisenchlorid-Lösung, siehe Zinn, S. 420). Zur Bestimmung des Kupfers spült man das kupferhaltige Antimon mit dem Eisenrest mit gewöhnlicher Salzsäure vom Filter in einen Kolben, löst unter Zusatz von wenig $KClO_3$, kocht alles Chlor fort, setzt 50 ccm starke Salzsäure hinzu und fällt durch einen flotten Strom von H_2S aus der etwa auf 70° erwärmten Lösung das Cu als CuS , das auf einem Asbestfilter gesammelt, anfangs mit starker, H_2S -haltiger Salzsäure, zuletzt mit heißem, ausgekochten Wasser ausgewaschen wird. Man löst es dann in wenig heißer HNO_3 und bestimmt es in der Lösung elektrolytisch, oder, wenn wenig Kupfer vorhanden, durch Titration der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Cyankalium-Lösung (siehe „Kupfer“ S. 338) oder colorimetrisch (S. 341).

War von dem Letternmetall oder Lagermetall keine klare Auflösung in Weinsäure und HNO_3 zu erzielen, also der Zinngehalt hierfür zu hoch, dann analysiert man es wie Weißmetall, S. 422 ff.

VII. Bleistein und Kupferbleistein, Speisen, Schlacken, geröstete Erze und Glätte.

In diesen Gemischen der Schwefelverbindungen von Fe, Pb, Cu, Zn usw. bestimmt man einen Silbergehalt stets auf trockenem Wege (siehe S. 246 ff.). Blei und Kupfer kann man nach der S. 326 f. beschriebenen Methode für bleihaltigen Kupferkies bestimmen, indem man das Bleisulfat in Ammonacetat löst, das Blei durch Schwefelsäure fällt oder die Acetatlösung mit Ammoniummolybdat oder Kaliumchromat titriert, oder das Sulfat in Carbonat überführt und dessen salpetersaure Lösung elektrolysiert usw. (siehe nasse Bleiprobe für Erze, S. 383 f.). Das Kupfer kann man nach der „schwedischen Probe“, der „Rhodanürprobe“, elektrolytisch oder maßanalytisch bestimmen (siehe Kupferproben für Erze, S. 326 f.).

Nissenson und Neumann a. a. O. lösen 1 g Stein in 30 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4); die Lösung wird aufgekocht, verdünnt, filtriert und

das Blei elektrolytisch als PbO_2 in der mattierten Platinschale gefällt. An der Kathode (Platinscheibe) abgeschiedenes Kupfer löst sich schnell wieder in der vom Blei befreiten, stark salpetersauren Lösung auf, die man mit überschüssiger Schwefelsäure abdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Kupfer aus der kochenden Lösung durch Natriumthiosulfat und bestimmt es schließlich als Kupferoxyd.

Bleispeisen behandelt man wie antimonreiche Bleierze (S. 385), oder wie Kupferspeisen nach dem Verfahren von Hampe (S. 347), oder zerlegt sie durch Erhitzen im Chlorstrom nach der Methode von Rose (Rose-Finkener, Bd. II, S. 479. — Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 493).

Bleischlacken (Bleibestimmung) werden mit verdünnter H_2SO_4 und Fluorkalium in der Platinschale zerlegt, der Rückstand (nach dem Austreiben aller Flußsäure) mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, ausgewaschen, das Bleisulfat daraus mit Ammonacetat gelöst und nach der Molybdatmethode (S. 388) titriert.

Zur Analyse zerlegt man 1–3 g der sehr fein geriebenen Durchschnittsprobe in einer Porzellanschale mit starker Salzsäure, macht die Kieselsäure unlöslich, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Im Filtrate fällt man mittels H_2S das Blei (auch eine Spur Kupfer usw.), filtriert, kocht H_2S fort, oxydiert mit Bromwasser, fällt aus der abgekühlten und neutralisierten Lösung Fe und Al als basische Acetate, aus dem Filtrate hiervon das Zink mittels H_2S , aus dem Filtrate vom ZnS nach dem Fortkochen des H_2S und Oxydieren mit Bromwasser Mn und Ca zunächst gemeinsam durch Ammonoxalat und einige Tropfen H_2O_2 und aus dem letzten Filtrate das Mg. Die Eisen-Bestimmung macht man mit einer besonderen Einwage von 1 g; man digeriert und kocht mit starker Salzsäure, verdampft den größten Teil der Säure, reduziert das Eisenchlorid in der heißen Lösung durch einige Tropfen konzentrierter Zinnchlorürlösung, kühlt ab, setzt Sublimatlösung im Überschuß hinzu, ebenso Mangansulfatlösung, verdünnt zu 1 l etwa und titriert mit Permanganat. Vom Gewichte des Eisenoxyds + Tonerde bringt man die berechnete Menge Eisenoxyd in Abzug und ermittelt so die Tonerde aus der Differenz. — Den getrockneten Kalk-Mangan-Niederschlag glüht man im Porzellantiegel, löst in Salzsäure, fällt aus der mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung das Mn mit Ammonsulfid und aus dem Filtrate hiervon (nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Kochen, Filtrieren vom abgeschiedenen Schwefel, Übersättigen mit Ammoniak) den Kalk manganfrei durch Oxalsäure. Meistens genügt auch Wägen des im Porzellantiegel auf dem Gebläse stark geglühten Gemisches von $\text{CaO} + x\text{Mn}_3\text{O}_4$, Lösen in Salzsäure, Abdampfen mit H_2SO_4 , Lösen in reichlich heißem Wasser, Titration des Mn nach Volnard und Ermittlung des CaO aus der Differenz. CaO und Mn_3O_4 lassen sich auch durch Erwärmen mit 2%iger HNO_3 trennen.

Sulfidschwefel in der Schlacke (meist an Zn gebunden) wird durch Erhitzen einiger Gramm mit Salzsäure ausgetrieben, die Dämpfe

in ammoniakalische AgNO_3 -Lösung geleitet, das Ag_2S abfiltriert, durch Glühen in Ag umgewandelt, gewogen und daraus der S berechnet.

$$\text{Ag} \times 0,1486 (\log = 0,17199 - 1) = \text{S}.$$

Geröstete Erze: Den Gehalt an Metallen ermittelt man wie in rohen Erzen (S. 381 f.). Besonders wichtig ist die Bestimmung des Gesamtschwefels und des Sulfidschwefels zur Beurteilung des Erfolges der Röstung. Gesamtschwefel: 1–3 g des sehr feinen Pulvers werden in einer Porzellanschale mit schwach erwärmtem Königswasser (20 bis 50 ccm) übergossen, erwärmt, gekocht und abgedampft; den Rückstand digeriert man einige Stunden mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoncarbonat (30–90 ccm), filtriert, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit BaCl_2 -Lösung in gewöhnlicher Weise. Den Sulfidschwefel bestimmt man wie in Schlacken (siehe oben); bleiben schwarze Partikel unzersetzt, so filtriert man die heiße, salzsaure Lösung durch ein Asbestfilter, wäscht den Rückstand mit kochender, stark verdünnter Salzsäure sorgsam aus und bringt darauf das meist in sehr geringer Menge vorhandene Schwefelkupfer durch Übergießen des Rückstandes mit einigen Kubikzentimetern von heißem Königswasser in Lösung; der in dieser Lösung mittels BaCl_2 -Lösung niedergeschlagene Schwefel wird dem Sulfidschwefel zugerechnet. — In dem sehr schwefelarmen, nach dem Huntington-Heberlein-Verfahren (dem Savelsberg-Prozeß u. Dwight-Lloyd-Prozeß) gewonnenen Röstprodukte finden sich fast immer erhebliche Mengen von metallischem Blei, welches man durch Absieben vom Pulver trennt und nicht weiter berücksichtigt.

Bleiglätte untersucht man entweder auf trockenem Wege (Bleiprobe für oxydische Erze usw. S. 383), oder man schmilzt sie mit Soda und Schwefel, laugt die Schmelze aus, bestimmt in der Lösung Arsen und Antimon und im Rückstande Blei, Wismut, Kupfer und Eisen nach den unter „Weichbleianalyse“ S. 390ff. beschriebenen Methoden. Den meist geringen Kupfergehalt kann man auch colorimetrisch bestimmen (siehe S. 342). Der Silbergehalt der Glätte wird durch Kupellieren des bei der Bleiprobe daraus erhaltenen Werkbleikönigs ermittelt.

VIII. Bleikrätzen und Bleiaschen¹⁾.

Trockener Weg. Man stampft und sibt eine größere Durchschnittsprobe von mehreren Kilogramm Gewicht, stellt das Gewichtsverhältnis des plattgeschlagenen Metalls zum Siebfeinen fest, wägt in diesem Verhältnisse von beiden zusammen 50 g ab und reduziert daraus das Metall durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl, Borax und einer Kochsalzdecke im eisernen Tiegel (siehe diese Probe S. 381). In dem gewogenen Metallkönige kann man die Verunreinigungen nach den

¹⁾ Ausführliches über die Untersuchung von Bleiaschen und bleiischen Abfällen aller Art, besonders über die in England üblichen Methoden, findet sich in „The Analysis of Ashes and Alloys, by L. Parry, London. The Mining Journal 1903“.

Methoden für die Werkblei- bzw. Hartbleianalyse (siehe S. 394 u. S. 395 f.) bestimmen.

Nasser Weg. Zusammen 10 g des metallischen und des oxydisch-erdigen Teils werden abgewogen, in 75 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 mit Zusatz einiger Gramm Weinsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, abgekühlt, zu 500 ccm verdünnt, 50 ccm (entsprechend 1 g Einwage) entnommen, das Blei durch 5 ccm Schwefelsäure als Sulfat gefällt und als solches gewogen. Im Filtrate können die Verunreinigungen (Sb, Cu usw.) nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Von Bleiaschen, die sehr häufig Bleisulfat enthalten, wird der beim Behandeln von 10 g mit Salpetersäure verbleibende Rückstand ausgewaschen, mit schwach saurer Ammonacetat-Lösung ausgekocht, das Filtrat zu 500 ccm aufgefüllt und aus 50 ccm hiervon (entsprechend 1 g Substanz) das Blei ebenfalls durch H_2SO_4 gefällt.

Die „Analyse silberhaltiger, blei- und zinkreicher Oxyde aus den Blei- und Silberhüttenbetrieben“, welche Ag, Pb, PbO, Zn, ZnO, Cu, CdO, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , Fe_2O_3 und Spuren von NiO enthalten können, beschreibt Stahl (Chem. Ztg. 42, 586; 1918).

IX. Bleiglasuren.

Sie werden wie Bleischlacken (S. 402) analysiert.

Zur Bestimmung des löslichen Bleies in Bleiglasuren schreibt das englische Home Office (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 471; 1902) folgende Methode vor: Eine gewogene Menge des feingeriebenen und getrockneten Materials wird eine Stunde lang mit der 1000fachen Gewichtsmenge einer 0,25%igen Salzsäure andauernd geschüttelt und nach einstündigem Stehen abfiltriert. In einer aliquoten Menge des Filtrats wird das Blei als Sulfid gefällt und darauf als Sulfat gewogen.

Wismut.

Das Wismut wird teils direkt aus Erzen, teils aus den Zwischenprodukten von der Verarbeitung wismuthaltiger Werkbleie (Wismutglätte, wismuthaltiger Herd und Test) gewonnen.

Wismuthaltige Mineralien existieren in größerer Zahl; praktische Bedeutung haben nur folgende Erze:

Gediegen Wismut, enthält oft etwas Arsen,

Wismutglanz, Bi_2S_3 , mit 81,2% Bi,

Kupferwismutglanz, $CuBiS_2$, mit 62,0% Bi und 18,9% Cu,

Wismutocker, Bi_2O_3 , bis 86,9% Bi, immer etwas H_2O , CO_2 und Fe_2O_3 , seltener As_2O_5 und WO_3 enthaltend.

Die Erze, die wismuthaltigen Hüttenprodukte und die Wismutlegierungen werden stets auf analytischem Wege untersucht; die trockenen Proben (Kerls Probierruch) für Erze usw. sind wegen der höheren Flüchtigkeit des Wismuts noch ungenauer als die entsprechenden

Bleiprobe und liefern stets ein unreines Metall, da Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen usw. leicht in das Wismut gehen. Nur die Edelmetalle in den Erzen usw. werden auf trockenem Wege bestimmt (siehe Silber).

I. Untersuchungsmethoden für Erze und Hüttenprodukte.

Eine vollständige Darstellung der analytischen Chemie des Wismuts gibt L. Moser in „Die chemische Analyse“, X. Bd.: Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennungen von den andern Elementen. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1909.)

Methode von Fresenius,

(Quant. Analyse, 6. Aufl., II, 533 u. f.),

die auf das Vorhandensein von Wismut, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel und Tellur Rücksicht nimmt.

‡ Wismutbestimmung. 2–5 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden im schräg auf dem Sandbade liegenden Kolben in HNO_3 vom spez. Gew. 1,3 (30–75 ccm) unter Zusatz von 2–5 g Weinsäure gelöst, die verdünnte Lösung wird filtriert, das Filtrat zu 100 bzw. 250 ccm verdünnt und ohne Erwärmen bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2S -haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatriumlösung ausgekocht. Die ungelösten Schwefelmetalle werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in schwacher Salpetersäure durch Erwärmen gelöst und die Lösung (von S und ? etwas PbSO_4) abfiltriert. Zu der salpetersauren Lösung (von Bi, Pb, Cu, Ag) setzt man Na_2CO_3 , bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann einige Gramm reines Cyankalium, digeriert einige Zeit (etwa 1 Stunde) in gelinder Wärme und filtriert den aus alkali-haltigem Wismut- und Bleicarbonat bestehenden Niederschlag ab; CuS und Ag_2S gehen hierbei in Lösung.

Zur Trennung des Wismuts vom Blei löst man nunmehr die Carbonate in heißer verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einer Porzellanschale mit einem reichlichen Überschusse von H_2SO_4 (etwa 4 ccm für 1 g Einwage) ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert das wismutfreie Bleisulfat ab, wäscht mit 10%iger Schwefelsäure aus, verdünnt die saure Wismutsulfatlösung, übersättigt sie ganz schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtriert das $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ab, wäscht kurze Zeit aus, löst das durch etwas basisches Sulfat verunreinigte Hydroxyd in wenig Salpetersäure, fällt darauf durch einen ganz kleinen Ammoniaküberschuß (wie oben) die reine Verbindung, die nach dem Trocknen durch Glühen in Bi_2O_3 übergeführt wird.

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0,8965 (\log = 0,95257 - 1) = \text{Bi}.$$

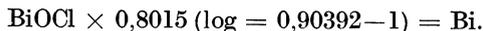
Anmerkung. Wenn es sich um geringe Mengen (bis zu 0,1 g) Wismut handelt, löst man das ausgewaschene Hydroxyd auf dem Filter in mit der Pipette aufgetropfter, verdünnter und erwärmter Salpetersäure auf, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf dem

Wasserbade ab, erhitzt darauf den Tiegel auf dem Finkenerturme (Fig. 45, S. 366) und zerstört das Nitrat schließlich vollkommen durch Glühen des Tiegels über freier Flamme.

Größere Mengen des Hydroxyds werden getrocknet, möglichst vom Filter gebracht, das am Filter Haftende (wie eben beschrieben) gelöst, die Lösung abgedampft, das getrocknete $\text{Bi}(\text{OH})_3$ hinzugefügt usw.

Die Trennung mittels Schwefelsäure geht sehr gut, man muß nur reichlich Säure nehmen und nicht zu stark verdünnen. (Auf einen etwaigen Rückhalt von basischem Wismutsulfat prüft man nach Fernandez-Krug und Hampe, indem man das vom Filter gespritzte, ausgewaschene Bleisulfat durch Abdampfen vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in PbCl_2 umwandelt, nach der Abkühlung zu dem geringen Volumen (etwa 5 ccm) der über dem PbCl_2 befindlichen salzsauren Lösung ca. 50 ccm absoluten Alkohol setzt (Verfahren von Rose), umrührt und nach kurzem Stehen die alles (etwa im Bleisulfat gewesene) Wismut als Chlorid enthaltende, alkoholische Lösung abfiltriert, aus der man durch starkes Verdünnen mit Wasser das Bi als Oxychlorid fällen und so von der Spur in Lösung gegangenen Chlorbleies trennen kann.)

Weniger angenehm in der Ausführung als die vorstehende Methode der Trennung mittels Schwefelsäure ist das auf der Unlöslichkeit des PbCl_2 in starkem Alkohol beruhende Trennungsv erfahren von Heinrich Rose (Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 165). Die etwa 1 g Einwage entsprechende verdünnte Bi-Pb-Nitratlösung wird bis zu einem ganz geringen Volumen (3 ccm) eingedampft, etwas mehr starke Salzsäure, als zur Bildung der Chloride nötig (5 ccm), zugesetzt und unter ganz gelindem Erwärmen einige Minuten umgerührt. Dann wird abgekühlt, 25 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, umgerührt, nach einiger Zeit vom PbCl_2 abfiltriert, dieses zuerst mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. Durch Verdünnen des Filtrates vom PbCl_2 mit viel Wasser (0,5 l) fällt alles Wismut als Oxychlorid aus; es wird nach 24 Stunden auf einem getrockneten Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° als BiOCl gewogen.



Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol in der Bi-Lösung durch gelindes Erwärmen zum größten Teil verflüchtigt, durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak Wismuthydroxyd ausfällt und dieses (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 überführt; die Bestimmung des Bi als BiOCl ist zudem mit einigen Mängeln behaftet.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile in dem Wismuterze ist aus Fresenius a. a. O. zu ersehen. Ein Edelmetallgehalt wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“) ermittelt.

Anmerkung. Das etwas kompliziert erscheinende Analysierverfahren kann in sehr vielen Fällen, je nach der Zusammensetzung des Erzes, erheblich vereinfacht werden. Liegt z. B. ein nur durch Kupferkies (CuFeS_2) verunreinigter Wismutglanz vor, so braucht der erste H_2S -Niederschlag ($\text{Bi}_2\text{S}_3 + x\text{CuS}$) natürlich nicht mit Na_2S -Lösung

extrahiert zu werden, es wird ihm vielmehr sogleich das CuS durch Cyankaliumlösung entzogen, das zurückbleibende Bi_2S_3 in schwacher, heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak gefällt und das Hydroxyd (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 übergeführt und als solches gewogen.

Wismutocker ist, wenn nur durch Eisen und Gangart verunreinigt, noch einfacher zu untersuchen. Man fällt die filtrierte verdünnte Nitratlösung mit Schwefelwasserstoff und behandelt das Bi_2S_3 wie bei „Wismutglanz“ angegeben. Arsensäurehaltigen Wismutocker löst man besser in Salzsäure, filtriert von der Gangart ab, fällt Bi und As aus der etwas verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff usw. (Wismutarsenat löst sich leicht in Salzsäure und in heißer starker Salpetersäure; in kalter schwacher Salpetersäure ist es nicht löslich). Weniger empfehlenswert ist die Ausfällung des Wismuts als Oxychlorid durch sehr starkes Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser.

Wolframsäurehaltiger Wismutocker (von Argentinien) wird zweimal mit HNO_3 zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, und das Wismut durch Einleiten von H_2S gefällt usw. Cu und As pflegen diese Ocker nicht zu enthalten, wohl aber kleine Mengen Pb.

Methode von W. Heintorf

(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, 151 u. f.)

für wismuthaltige Bleihüttenprodukte und Blicksilber.

Nach diesem sehr empfehlenswerten Verfahren stellt man sich eine salpetersaure Lösung her, fällt daraus das Blei durch H_2SO_4 und gleichzeitig das Silber durch etwas NaCl , schlägt aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung das Bi durch Ammoncarbonat und Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser, löst ihn in verdünnter Salzsäure, fällt das Wismut aus der Lösung als Metall durch metallisches Eisen (wie man Kupfer bei der schwedischen Probe fällt), dekantiert mit heißem Wasser, sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, wäscht noch einmal mit Alkohol aus, trocknet einige Stunden im Luftbade und wägt Filter und Wismut zwischen Uhrgläsern.

a) Frischglätte. (Dient mit weniger als 0,02% Bi zur Weichbleifabrikation, mit höherem Gehalte wird sie als Zuschlag beim Erz- und Schlackenschmelzen benutzt.) Aus 250–500 g Material wird durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl usw. (siehe „trockene Bleiprobe“) in 20 bzw. 40 Proben (je 12,5 g Substanz) das Metall reduziert und dieses durch fortgesetztes Verschlacken auf Ansiedescherben in der Muffel bis zu $\frac{2}{5}$ des Gewichtes der Einwage verringert. Das so an Wismut angereicherte Blei wird ausgeplattet, in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst, und Blei und Silber aus der Lösung gefällt. Aus dem Filtrate von dem achtmal mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschenen Bleisulfat + AgCl fällt man das Wismut als Carbonat, löst dieses in verdünnter Salzsäure und fällt nunmehr das Wismut durch 2–3 Eisen-

drahtstifte von 4 cm Länge und Erwärmen der Flüssigkeit. Wenn ein nach einiger Zeit eingetauchter blanker Eisendraht sich nicht mehr mit Wismut überzieht, ist die Ausfällung beendet. Man gießt die saure Flüssigkeit ab, spült Eisen und Wismut in eine Porzellanschale, entfernt das Wismut vom Eisen mit dem Fingern und nimmt das Eisen heraus, dekantiert mehrfach mit heißem Wasser, und zwar wegen der auf dem Wasser schwimmenden kleinen Menge Wismut durch ein gewogenes Filter, spült das ganze Wismut auf das Filter, wäscht einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wägt.

b) **Arme Wismutglätte.** 25 g werden in Salpetersäure gelöst usw. wie unter a).

c) **Armer Wismutherd.** 5 g werden mit „weißem Fluß“, Borax und Glas im Bleischerben auf Werkblei verschmolzen, dieses ausgeplattet, gelöst usw. wie unter a).

d) **Blicksilber.** Man löst 5 g in Salpetersäure, fällt das Silber mit NaCl, das Blei mit wenig H_2SO_4 , filtriert, wäscht mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt aus dem Filtrate das Wismut als Carbonat usw. wie unter a).

e) **Erze.** (Wismutarmer Bleierz.) 5 g werden ebenso wie „armer Wismutherd“, aber mit Zusatz von 1 g wismutfreiem Probierblei auf „Werkblei“ verschmolzen, der ausgeplattete König gelöst usw.

f) **Raffiniertes Weichblei** (mit 0,01–0,046% Bi). 100 Probierzentner (je 5 g) werden auf 20 Ansiedescherben verschlackt, das Verschlacken auf 5 Scherben (jeder mit 4 Königen beschickt) und zuletzt auf einem Scherben wiederholt, bis ein Bleikönig im Gewichte von 40 bis 50 g erhalten wird. Hierbei finden keine nachweisbaren Wismutverluste statt.

Der Bleikönig wird ausgeplattet (ausgewalzt), gelöst usw. wie unter a) beschrieben.

Im Hampeschen Laboratorium, zu Clausthal, mit größter Sorgfalt in vielen Weichbleiprüfungen ermittelte Wismutgehalte stimmten mit den von W. Heintorf nach seinem „schnellen“ Verfahren erhaltenen Resultaten vorzüglich überein; es zeigten sich fast ausschließlich Abweichungen in der vierten Dezimale!

Anmerkung. Die Heintorfsche Probe ist eine Abänderung des Verfahrens von Patera (siehe Kerl, Probierbuch), der die Trennung des Bi vom Pb usw., wie oben beschrieben, ausführte, die Ausfällung des Bi aber mit einem blanken Bleistreifen bewirkte.

Fr. Bullheimer (private Mitteilung) bevorzugt die colorimetrische Bestimmung des Wismutgehalts (siehe Wismut im Handelskupfer S. 360 f.) in Bleierzen und in Werkblei. Aus 25 g Bleierz wird durch eine „trockene Probe“ (belgische Probe) ein Bleiregulus hergestellt und dieser mit Zusatz von etwas Borax (ohne Probierblei) durch Verschlacken auf dem Ansiedescherben auf ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichts verringert, wobei kein nennenswerter Verlust von Wismut stattfindet. Hierauf löst man den Regulus in einem 250-ccm-Kolben in heißer, verdünnter HNO_3 , fällt das Blei mit überschüssiger H_2SO_4 , kühlt ab und füllt zur Marke auf. Die geringe, in Lösung bleibende Menge Blei stört im weiteren

Verlauf des Verfahrens nicht. (Hat man wegen des sehr geringen Volumens des ausgeschiedenen Bleisulfats ein Bedenken, so kann man nach dem Auffüllen zur Marke noch die entsprechende Menge Wasser hinzugeben.) Von den 250 ccm werden dann, nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter, 200 ccm (entsprechend 20 g Einwage) entnommen und im Becherglase mit Ammoniak übersättigt. Nachdem man einige Zeit in der Wärme stehen läßt, sammelt man den Bi, Pb und eventuell etwas Fe enthaltenden Niederschlag auf dem Filter, wäscht aus, löst in verdünnter H_2SO_4 und filtriert in eine für die colorimetrische Bestimmung geeignete Flasche, in welche man dann noch 1–2 g Jodkalium und 2–3 Tropfen wässrige SO_2 -Lösung hinzugibt, umschüttelt und bis zur Marke verdünnt. Das Volumen beträgt zweckmäßig 100–200 ccm; durch den kleinen Überschuß von SO_2 wird die Wirkung von etwa vorhandenem Ferrisalz auf KJ aufgehoben. Die, in den zum Vergleich dienenden Musterflaschen gleicher Form aufbewahrten gelben Lösungen halten sich längere Zeit unverändert, auch können sie mit geringer Mühe mittels der vorrätig gehaltenen Wismutsulfatlösung (1 ccm = 1 mg Bi) erneuert werden. Ist die Gelbfärbung der Lösung aus der Probe zu intensiv, so wird die Lösung so weit verdünnt, daß sie ein colorimetrisches Vergleichen gestattet.

Von Werkblei und Weichblei werden 25 g mit Borax verschlackt und dann wie oben verfahren.

Trennung von Wismut und Blei nach J. Clark¹⁾.

Clark scheidet in der kochenden Lösung der Chloride das Wismut regulinisch durch Stahlspäne aus, filtriert, löst das Wismut und den Eisenüberschuß und fällt das Wismut durch H_2S . Im Filtrate von metallischem Wismut wird das Blei durch Abdampfen mit einem großen Überschuße von H_2SO_4 abgeschieden. Galletly und Henderson (L. Moser a. a. O.) empfehlen das von ihnen geprüfte Verfahren.

Hampes Wismutbestimmung in Silberraffinierschlacke²⁾

(vom Feinen des Blicksilbers durch Schmelzen mit Quarzsand und Silbersulfat).

„1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure längere Zeit digeriert, dann mit 10 ccm konzentrierter Flußsäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtriert von etwas Graphit (aus dem Tiegel stammend) ab. Nach dem Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fällt man Wismut, Blei und Eisen sowie die kleinen Mengen von Tonerde und Kalk durch kohlen-saures Ammon, kocht auf und filtriert den Niederschlag ab. Man löst ihn in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Das ausgefallene und abfiltrierte Schwefelblei und Schwefelwismut braucht,

¹⁾ L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 84 u. 119.

²⁾ Chem. Ztg. 15, 1410; 1891.

da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen zu werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die vom Schwefel abfiltrierte Lösung fällt man mit kohlensaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln, filtriert den, alles Blei und Wismut enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salzsäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismut bis fast zur Trockne. Durch viel heißes Wasser wird dann das Chlorblei in Lösung gebracht, dagegen das Wismut als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrierte Bismutylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, filtriert und trocknet Filter samt Niederschlag. Dann reibt man das Wismutcarbonat so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene beiseite. Die am Filter haften gebliebenen Reste des Wismutcarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht vorsichtig, wonach das Wismutoxyd ausgezogen wird.“

(Am angegebenen Orte teilt Hampe die sehr komplizierte Zusammensetzung der Silberaffinierschlacke von Lautenthal mit.)

II. Handelswismut.

Seit Jahren kommt das Metall im gut gereinigten Zustande in den Handel, da es hauptsächlich zu pharmazeutischen Präparaten verarbeitet wird, die den Anforderungen der Pharmakopöen (in bezug auf Freisein von Arsen usw.) genügen müssen (vgl. Bd. III. Abschnitt „Chemische Präparate“). Kleinere Mengen von Wismut werden zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen (Bi mit Sn, Pb und auch Cd) verbraucht, die z. B. in Dampfkesselsicherheitsapparaten (Pfropf der Blackschen Pfeife, Ringe im R. Schwartzkopffschen Sicherheitsapparat usw.) verwendet werden.

Rohwismut ist häufig stark durch Antimon, Arsen, Kupfer, Blei und Schwefel verunreinigt.

Qualitative Prüfung auf Verunreinigungen. Man löst 2 g Metall in 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unter Erwärmen auf; entsteht hierbei eine bleibende weißliche Trübung von Sb oder Sn (Bi-Arsenat löst sich!), so setzt man 30 ccm Wasser hinzu, kocht einige Minuten und filtriert den näher zu untersuchenden Niederschlag ab. Aus dem Filtrate fällt man vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure als AgCl, filtriert davon ab und dampft die Lösung bis zu einem ganz kleinen Volumen (3–5 ccm) ein. Dann setzt man 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu, rührt gut um, versetzt die Lösung mit 30 ccm absolutem Alkohol, rührt einige Minuten um, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und filtriert von dem ausgeschiedenen Chlorblei ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zu 10 ccm abgedampft, 150 ccm kochendes Wasser zugegeben, das Wismutoxychlorid abfiltriert, das Filtrat hiervon wird durch Abdampfen konzentriert (etwa bis zu 20 ccm), und die Hälfte davon mit Ammoniak übersättigt: Eisen fällt als Hydroxyd in braunen Flocken aus, Kupfer gibt eine blaue Lösung. In der andern Hälfte

des Filtrats vom BiOCl löst man unter Salzsäurezusatz eine größere Quantität des abfiltrierten Oxychlorids auf und prüft die Lösung im vereinfachten Marshschen Apparat auf Arsen. (Arsen gibt sich auch vor dem Lötrohre leicht zu erkennen; mit dem gleichen Gewichte Zink legiert, entwickelt arsenhaltiges Wismut im Marshschen Apparate AsH_3 -haltigen Wasserstoff.)

Quantitative Analyse. Beim Erstarren des Metalls bleibt eine an Verunreinigungen sehr reiche Legierung bis zuletzt flüssig, wird aus dem Innern des Barrens oder Kuchens herausgedrückt und erstarrt dann auf der Oberfläche in Form von Wülsten. Bei der Probenahme schlägt man diese Wülste mit einem scharfen Meißel los, bestimmt ihr Gewicht und das Gewichtsverhältnis zum Gesamtgewichte des betreffenden Barrens und wägt (nach dem Pulvern der Wülste) entsprechende Mengen davon zu den vom Barren entnommenen Aushieben hinzu.

Man löst 3 g Substanz in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unter Zusatz von 3 g Weinsäure im Kolben über freiem Feuer auf, kocht die nitrosen Dämpfe fort, läßt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, verdünnt zu 200–300 ccm und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, ohne zu erwärmen. Nach mehreren Stunden werden die Schwefelmetalle abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und dasselbe 24 Stunden gelinde erwärmt. Hierbei kann sich noch etwas Schwefelarsen abscheiden, das man abfiltriert, auf dem Filter in einer gesättigten Lösung von Ammoncarbonat löst und aus dieser Lösung durch Übersättigen mit Salzsäure und Erwärmen wieder ausfällt. Aus dem Filtrate von den Schwefelwasserstoff-Niederschlägen fällt man das Eisen durch Übersättigen mit Ammoniak, Zusatz von Schwefelammon und Erwärmen aus, filtriert das Schwefeleisen ab, löst es in Salzsäure, dampft die Lösung ein, oxydiert mit Bromwasser und fällt darauf durch Ammoniak Eisenhydroxyd, das als Fe_2O_3 gewogen oder gelöst und titriert wird.

Die Schwefelmetalle werden einige Stunden mit gelber Schwefelnatriumlösung digeriert¹⁾; die As, Sb und eventuell Sn enthaltende Lösung filtriert man ab, fällt die Schwefelverbindungen durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 und längeres Erwärmen im kochenden Wasserbade aus, filtriert sie ab, wäscht mit heißem Wasser aus, dem etwas Ammonacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, verkorkt die Trichterröhre, übergießt das Filter mit Schwefelkohlenstoff und läßt damit mehrere Stunden stehen, um möglichst viel Schwefel in Lösung zu bekommen. Nach dem Ablaufen des CS_2 vom Filter und dem Verdunsten des Rückhaltes davon, löst man die Schwefelverbindungen auf dem Filter in erwärmter schwacher Salzsäure, der etwas KClO_3 zugesetzt worden ist

¹⁾ Hierbei kann eine Spur Wismut in Lösung gehen. Man findet es hinterher bei Schwefelarsen usw. und fällt es aus der mit Weinsäure versetzten, ammoniakalisch gemachten Lösung nach dem Verfahren von Finkener zusammen mit Spuren von Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser.

auf und fällt aus der mit starker Salzsäure versetzten Lösung zunächst nur Arsen als As_2S_5 durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert es durch ein Asbestfilter ab, löst das As_2S_5 auf dem Filter in Salzsäure und KClO_3 , bringt dazu die Lösung des etwa nachträglich gefallenen Schwefelarsens (siehe oben), übersättigt die durch Eindampfen konzentrierte Lösung mit Ammoniak, setzt Magnesiummischung und Alkohol hinzu, fällt dadurch die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und wägt sie schließlich als Magnesiumpyroarsenat (siehe „Arsen“, S. 440).

Das stark salzsaure Filtrat vom As_2S_5 wird mit etwas Weinsäure versetzt, stark verdünnt, durch Einleiten von H_2S Antimon und Zinn als Sulfide gefällt und nach S. 424 f. getrennt und bestimmt. (Zinn findet sich nur sehr selten im Handelswismut.)

Die in Schwefelnatriumlösung unlöslichen Schwefelmetalle wäscht man mit verdünntem H_2S -Wasser aus, bringt sie mit sehr wenig Wasser in eine Schale, setzt einige Gramm festes Cyankalium zu, erwärmt eine halbe Stunde mäßig, filtriert die alles Cu und Ag enthaltende Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit KCN-Lösung und dann mit verdünntem H_2S -Wasser aus. Die Cu-Ag-Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert (Digestorium!), so lange erwärmt, bis sich alles anfangs ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat, vom Cyansilber abfiltriert, mit H_2SO_4 -Zusatz abgedampft, bis HCN vollständig ausgetrieben ist, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, und die kleine Menge Kupfer hieraus durch H_2S -Wasser gefällt. Man filtriert das CuS ab und bestimmt es als CuO . Das Cyansilber wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, bei gutem Luftzutritte schließlich stark geglüht und dann das erhaltene metallische Silber gewogen.

Das nur noch mit etwas PbS gemischte Bi_2S_3 wird in schwacher Salpetersäure gelöst, die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird von ungelöstem Schwefel abfiltriert, anfangs in einer Porzellanschale abgedampft und zuletzt in einem Becherglase bis zu einem ganz geringen Volumen (etwa 5 ccm) eingedunstet. Zu der erkalteten, dickflüssigen Lösung setzt man (nach dem Verfahren von Rose (Rose-Finkener, II, 164 und 165. — Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, 609 und 610) so viel rauchende Salzsäure, daß ein Teil der geklärten Lösung sich beim Zusatze einiger Tropfen Wasser nicht sofort trübt; für 2 g Wismut reichen 7 ccm rauchende reine Salzsäure aus. Dann setzt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und läßt unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, damit sich das anfangs abgeschiedene Chlorblei in Bleisulfat verwandelt; darauf bringt man etwa 30 ccm Alkohol (spez. Gew. 0,8) in das Becherglas, rührt gut um, filtriert nach einigen Stunden das gut abgesetzte Bleisulfat ab, wäscht es zuerst mit Alkohol aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, zuletzt mit reinem Wasser, trocknet das Filter usw. (siehe „Blei“ S. 384) und wägt schließlich das PbSO_4 . Aus der alkoholischen BiCl_3 -Lösung fällt man das Wismut durch Verdünnen mit 500 ccm Wasser als Oxychlorid, das durch etwas basisches Sulfat verunreinigt ist, aus. Man sammelt es auf einem Filter, löst es in verdünnter Salpetersäure, neu-

tralisiert die Lösung mit Ammoniak, setzt Ammoncarbonatlösung hinzu, kocht auf, filtriert das Wismutcarbonat ab, wäscht es mit heißem Wasser aus und wägt es schließlich als Bi_2O_3 (siehe S. 409 „Hampes Wismutbestimmung usw.“).

Anmerkung. Will man die Trennung der meist sehr kleinen Menge Blei vom Wismut mit H_2SO_4 ausführen, so muß man sehr viel davon zu der Nitratlösung der beiden Schwefelmetalle setzen, abdampfen usw.; es bildet sich sonst leicht unlösliches basisches Wismutsulfat.

Selen und Tellur kommen in bolivianischen und anderen ausländischen Wismutsorten vor. Zu ihrer Bestimmung löst man 10–20 g Metall in einem geringen Überschusse von Salpetersäure, verdünnt die erkaltete Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser (wobei sich noch kein basisches Nitrat abscheiden darf), leitet mehrere Stunden hindurch SO_2 ein, filtriert nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen den aus Silber, Selen und Tellur bestehenden Niederschlag ab und behandelt ihn, wie S. 361 („Selen und Tellur im Handelskupfer“) angegeben ist, weiter.

Schwefel bestimmt man (in Rohwismut) durch Auflösen von 10 g in Königswasser, Verdünnen der Lösung, Kochen und Zusatz von heißer verdünnter BaCl_2 -Lösung. Nach 24 Stunden gießt man die geklärte Lösung ab, bringt den aus BaSO_4 und AgCl bestehenden Niederschlag auf ein doppeltes Filter, wäscht mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Ammoniak aus und wägt schließlich das BaSO_4 .

Edelmetalle (Silber, manchmal eine Spur Gold) bestimmt man am besten durch Kupellieren von 50 g Substanz auf einer entsprechend großen Kapelle (siehe Silber). Smith (Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 384) hat die Edelmetallgehalte verschiedener Wismutsorten bestimmt und z. B. in einer Probe von australischem Wismut 0,011% Gold und 0,332% Silber gefunden.

Elektrolytische Bestimmung des Wismuts (S. 60).

Colorimetrische Wismut-Bestimmung nach der Jodid-Methode von C. und J. J. Beringer. Diese bereits unter „Analyse des Handelskupfers“, S. 360, ausführlich beschriebene Methode gibt bei geringen Mengen von Wismut ganz vorzügliche Resultate. H. W. Rowell (L. Moser, a. a. O. S. 113) empfiehlt sie zur Bestimmung geringer Mengen von Wismut in Erzen und Legierungen: „10 g des Erzes oder der Legierung werden gelöst und von dem größten Teile des Kupfers, Zinns, Antimons, Silbers, Bleis und Goldes befreit. Das Wismut wird als Oxychlorid gefällt; es enthält noch geringe Mengen anderer Metalle. Der Niederschlag wird samt dem Filter mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 30 ccm Wasser gekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit Schwefelsäure (1 : 20) ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung wird in ein Neßlersches Gefäß gebracht, mit 5 ccm einer 20%igen Kaliumjodidlösung und mit 10 Tropfen schwefliger Säure versetzt (1 Teil H_2SO_3 (10%) + 2 Teile Wasser). In ein zweites gleich großes Gefäß bringt man 25 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 20 ccm Wasser, setzt 5 ccm derselben Kalium-

jodidlösung zu und läßt so lange eine Wismutlösung von bekanntem Gehalt zufließen, bis die Färbung der Flüssigkeiten in beiden Gefäßen dieselbe ist. Die Wismutlösung wird hergestellt durch Auflösen von 0,1 g Wismut in 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und Verdünnen der Lösung auf 1000 ccm.

Bei gewichtsanalytischen Bestimmungen sehr geringer Mengen Wismut (auf die z. B. bei der Untersuchung von Bleierzen großer Wert gelegt wird) fällt das Resultat leicht durch geringe Verunreinigungen (von Tonerde usw. usw.) viel zu hoch aus. Bullnheimer (Frankfurt a. M.) hat in seiner langjährigen Praxis wiederholt anderweitig zu hoch gefundene, gewichtsanalytische Gehalte colorimetrisch auf etwa die Hälfte reduzieren können!

III. Analyse der Wismutlegierungen¹⁾.

Es kommen nur die leicht schmelzbaren Legierungen in Betracht, deren Zusammensetzung unten mitgeteilt ist. Als Beispiel diene die Analyse von Woodmetall (Bi, Pb, Sn, Cd):

1 g des möglichst zerkleinerten Materials wird in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 15 ccm Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, dann dampft man zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit stark verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen auf, filtriert die durch PbO und Bi₂O₃ verunreinigte Zinnsäure ab, wäscht sie mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt sie. Zur Bestimmung der verunreinigenden Metalle schmilzt man die gewogene unreine Zinnsäure mit dem sechsfachen Gewichte Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat), laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus und bestimmt in dem Rückstande von PbS und Bi₂S₃ die beiden Metalle nach dem S. 406 beschriebenen Verfahren von H. Rose. Das Blei wird als Sulfat, das Wismut als Oxyd gewogen und das Gewicht der beiden Oxyde von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man zur Trockne, führt die Nitrate (von Bi, Pb, Cd) durch 2maliges Abdampfen mit je 20 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade in die Chloride über, scheidet das Blei (nach dem Verfahren von H. Rose, S. 406) als Chlorid ab und sammelt es auf einem gewogenen Filter, fällt das Bi aus der alkoholischen Lösung von BiCl₃ und CdCl₂ durch sehr starkes Verdünnen als reines Oxychlorid, bringt es auf ein gewogenes Filter und wägt es nach mehrstündigem Trocknen bei 100°, dampft die CdCl₂-Lösung (das Filtrat von BiOCl) mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure in einer Schale bis zu einem geringen Volumen ein, bringt die Lösung in einen tarierten Porzellan- oder Platintiegel, dampft ab, verjagt vorsichtig den kleinen Überschuß von H₂SO₄, glüht den Rückstand mäßig und wägt zuletzt das so erhaltene CdSO₄. — Man kann auch das Cadmium aus dem Filtrate vom BiOCl durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als CdS fällen,

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 536 u. 537. — Siehe auch das Verfahren von Jannasch und Etz in: Ber. 25, 736; 1892 (Brommethode).

dieses in verdünnter heißer Salpetersäure lösen, die Lösung mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure abdampfen usw. wie oben.

$$\text{PbCl}_2 \times 0,7450 (\log = 0,87216 - 1) = \text{Pb},$$

$$\text{CdSO}_4 \times 0,5392 (\log = 0,73175 - 1) = \text{Cd}.$$

Jannasch (Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl. 1904, Leipzig) fällt die 4 Metalle aus der Lösung als Sulfide, trocknet sie im Kohlendioxidstrom und erhitzt sie im Schiffchen im Glasrohr im Bromstrom mit einem Bunsenbrenner allmählich bis die Bromide vom Zinn und Wismut vollständig in der Vorlage von der darin befindlichen verdünnten HNO_3 1 : 2 aufgenommen und die im Schiffchen zurückgebliebenen Bromide vom Blei und Cadmium geschmolzen sind. Die Trennung erfolgt dann nach bekannten Methoden.

Die bekanntesten leicht schmelzbaren Legierungen sind:

Legierungen von	Zusammensetzung				Schmelzpunkt
	Bi	Pb	Sn	Cd	Grad in C
Newton	2	5	3	—	94,5
Rose	2	1	1	—	93,75
Lichtenberg	5	3	2	—	91,6
Wood	4	2	1	1	71
Lipowitz	15	8	4	3	60

(Aus Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 366.)

Zinn.

Zur Untersuchung kommen: Zinnerz (Zinnstein), das Metall des Handels, Zinnlegierungen, Weißblechabfälle, Zinnaschen und Krätzen, Zinnschlacken.

Der Zinngehalt des Erzes wird mit Vorliebe auf dem hinreichend genauen dokimastischen Wege bestimmt, alle anderen Substanzen werden der Analyse unterworfen. Den etwaigen Edelmetallgehalt des Zinnsteins ermittelt man durch Ansieden mit sehr viel Proberblei (30faches Gewicht) und Kupellieren des erhaltenen Werkbleies nach der Konzentration (siehe „Silber“).

Zinnerz. Von Bedeutung ist nur der Zinnstein, SnO_2 , mit 78,7% Zinn; er ist auf Erzgängen häufig von Wolframit, Arsenkiesen, Pyrit und Molybdänglanz, seltener von Bleiglanz und Blende begleitet. Auf sekundärer Lagerstätte, in den Zinnseifen, kommt er häufig zusammen mit anderen schweren Mineralien, namentlich mit Wolframit, Titan-eisen, Columbit, Tantalit, Spinell, Granat usw. vor und führt auch manchmal etwas Gold.

Zinnkies, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, mit 24–31% Sn und 24–30% Cu kommt nur vereinzelt (Cornwall, Peru, Tasmanien) und nicht in großen Massen vor.

I. Probieren des Zinnsteins¹⁾.

Reiche oder aufbereitete, angereicherte Erze lassen sich mit gutem Erfolge auf Metall verschmelzen; arme Erze werden zuvor durch Schlämmen (z. B. mit dem Schoeneschen Apparate oder durch Waschen auf dem Sichertroge, der Pfanne usw.) von dem größten Teile der Gangart befreit, was bei dem hohen spezifischen Gewichte des Zinnsteins (6,8) leicht ausführbar ist. Um aus der Probe möglichst reines Metall zu erhalten, sucht man die metallischen Verunreinigungen (Eisen, Wolfram usw.) vorher zu beseitigen.

Das Verschmelzen des mit Reduktions- und Flußmitteln gemischten Erzes wird in Tutten oder Tiegeln (aus feuerfestem Ton) im Windofen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach den sehr gründlichen Untersuchungen von H. O. Hofman gibt die **Cyankalium-Probe von Mitchell** (Manuel of Assaying 1881, 481) die besten Resultate. Sie wird überall in den Laboratorien der Handelschemiker und der Zinnhütten angewendet.

Reinigung der Erzprobe. 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden in der schwachglühenden Muffel, auf einem Röstscherbren ausgebreitet, geröstet²⁾, und das Röstgut in eine Porzellanschale oder Kasserolle gebracht, in der man es zunächst mit 30 ccm Königswasser auskocht. Hierbei geht das meiste Eisen in Lösung, Wolframit wird zersetzt. Nach etwa 10 Minuten gießt man die saure Lösung vorsichtig ab, kocht mit 30 ccm Salzsäure und läßt es dabei bewenden, wenn nur noch wenig Eisen in Lösung geht; andernfalls wird nach dem Abgießen nochmals mit frischer Säure ausgekocht. Man wäscht 2 mal mit Wasser durch Dekantieren aus, löst die fast immer vorhandene Wolframsäure in mäßig erwärmtem Ammoniak, wäscht noch einmal mit Wasser und trocknet das so gereinigte Erz.

Ausführung der Cyankaliumprobe. Etwa 5 g grob zerstoßenes Cyankalium (98%ig) werden in den Boden eines 12–15 cm hohen hessischen Tiegels (oder Battersea-Tiegels) mit einem Holzstempel eingestampft, das mit 20 g Cyankalium innig gemischte Erz darauf geschüttet, 5 g Cyankalium als Decke obenauf gegeben, und der Tiegel in den geheizten Windofen gestellt. Man beginnt mit Heißfeuer und hält dasselbe während der kurzen Dauer der Probe (10–15 Minuten) auf dem höchsten Punkte, bei dem Cyankalium, ohne zu sieden, erhitzt werden kann. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer genommen, sein Inhalt in einen angewärmten Einguß (Fig. 31, S. 254) entleert, die Schlacke durch Wasser fortgespült und der Metallkönig gewogen. Etwa sich vorfindende kleine Zinnkügelchen werden dazu getan. (Hofman erhielt mit einem aufbereiteten Zinnstein von Dakota mit einem analytisch bestimmten Zinngehalte von 67,84% in 3 vollkommen übereinstimmenden Cyankaliumproben ein nur um 0,35% niedrigeres Resultat.

¹⁾ Kerl, Probierbuch. — Das trockene Probieren von Zinnerzen. Von Prof. Heinrich O. Hofman zu Boston (Colorado) in Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1890, 342, 350, 357. — Ch. H. Fulton, Manual of Fire Assaying 1907, S. 155 ff. — C. Schiffner, Einführung in die Probierkunde, Halle a. S. Wilh. Knapp, 1912.

²⁾ Von ungeröstetem Zinnstein können erhebliche Mengen in Lösung gehen!

Die deutsche Ausführung der KCN-Probe, bestehend in einem vorhergehenden Glühen des mit Holzkohlenpulver gemischten Erzes usw., gab sehr unbefriedigende Resultate, bis zu 3,73% Verlust.) Das erhaltene Metall ist natürlich nicht absolut rein, es enthält stets kleine Mengen Eisen usw. Im Erz enthaltenes Gold geht vollständig in den Zinnkönig, wie Pufahl (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, 174) an einem goldreichen Zinnsteine (Seifenzinn) von Viktoria beobachtete, und bleibt beim Auflösen des ausgeplatteten oder ausgewalzten Zinns in Salzsäure als braunes Pulver zurück. Beim Auskochen des betreffenden Erzes mit viel Königswasser war nur $\frac{1}{4}$ des ganzen Goldgehaltes in Lösung gegangen.

Die Zinnwerke Wilhelmsburg (Elbe) bestimmen den Zinngehalt in Erzen in folgender Weise¹⁾: 25 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden auf einem Röstscherven ausgebreitet und in der schwachglühenden Muffel abgeröstet. Das Röstgut wird dann in einem Erlenmeyer-Kolben mit Königswasser (2 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Salpetersäure) 3—4 Stunden gekocht, hierauf mit heißem Wasser verdünnt und abfiltriert, viermal ausgewaschen, etwa ausgeschiedenes Chlorblei mit heißer Lösung von Ammonacetat ausgezogen und Wolframsäure mit verdünntem Ammoniak entfernt. Das getrocknete Filter wird verascht, das gereinigte Erz nebst Asche in einem ca. 200 ccm fassenden Hessischen Tiegel mit 50 g gepulvertem Cyankalium (gepulvert gekauft) und 2 g Holzkohlenpulver mit einem Spatel innig durchgemischt, der Tiegelinhalt mit 75 g Cyankalium bedeckt und darauf in einem Tiegelofen (Windofen) erst 10 Minuten schwach geglüht und schließlich 10 Minuten bei starker Hitze geschmolzen. Man zerschlägt den erkalteten Tiegel, befreit den Zinnregulus von der anhaftenden Cyankaliumschlacke durch Waschen und Bürsten, trocknet und wägt. Auswaage in Gramm $\times 4$ ist gleich dem Rohzinngehalt.

Der Metallkönig wird nun auf einem polierten Amboß mit ebensolchem Stahlhammer ausgeplattet und zu kleinen Schnitzeln zerschnitten. 5 g davon werden abgewogen und in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben in konzentrierter Salzsäure gelöst. Der unlösliche schwarze Rückstand wird nach dem Erkalten durch einen geringen Zusatz von Kaliumchlorat in Lösung gebracht, das Chlor fortgekocht, die wieder erkaltete Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser zu 500 ccm aufgefüllt, nach mehrfachem Umschütteln zweimal je 50 ccm entnommen und in Stehkolben von 150 ccm Inhalt gebracht. Man gibt dann 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 1—2 g Ferrum reductum in die Kolben, setzt Ventilstopfen auf und erhitzt auf dem Sandbade 20 Minuten auf etwa 80° C. Die nunmehr vollkommen reduzierte Zinnlösung wird abgekühlt, durch, mit etwas Ferr. red. bestreute Zellstoffscharpie filtriert, mit HCl-haltigem Wasser viermal ausgewaschen, das Filtrat mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Zufügung von 10 ccm Stärkelösung (siehe B 1. Zinnanalyse nach E. Victor, S. 419) und 10 Tropfen Indicatorlösung mit Eisenchloridlösung bis zur Blaufärbung titriert. — Die Lösungen des Indicators, von Stärke und von Eisenchlorid entsprechen in ihrer

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung des Direktors Herrn Dr. Timmermann.

Beschaffenheit den darüber von E. Victor (früher in Wilhelmsburg) gemachten Mitteilungen. Für die Eisenchloridlösung S. 420, von der 1 cm etwa 10 mg Sn entsprechen soll, kann man statt des sublimierten, reinen Präparats auch das gewöhnliche, im Krystallwasser geschmolzene verwenden; 275 g FeCl_3 (sublimiert) entsprechen etwa 450 von dem gewöhnlichen, sog. krystallisierten Eisenchlorid. Rötlich gewordene Indicatorlösung (S. 419) darf nicht verwendet werden; sie wird durch Zusatz einiger Kupferspäne und wiederholtes Umschütteln bald wieder entfärbt und brauchbar.

Im öffentlichen chemischen Laboratorium Dr. Gilbert, Hamburg¹⁾, werden ständig Zinnerzuntersuchungen ausgeführt. Man röstet 20 g (eventuell nur 10 g) der feingepulverten Probe auf einem Porzellanröstschälchen in der Muffel, digeriert das Röstgut längere Zeit mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtriert, wäscht gut aus und verschmilzt das gereinigte Erz nebst Asche mit Cyankalium und Holzkohle im Hessischen Tiegel (wie in Wilhelmsburg) im Koksofen oder auch im Gasgebläseofen von Fletcher. Der Zinnkönig wird nach dem Wägen mit einer sauberen Feile in Späne verwandelt und 10 g davon in einem Literkolben in Salzsäure gelöst. (Hatte man nur 10 g Erz für die Probe verwendet, so wird der ganze, daraus erhaltene Zinnkönig nach dem Ausplatten gelöst.) Ungelöst Gebliebenes wird durch kleine Zusätze gesättigter KClO_3 -Lösung in Lösung gebracht. Man verdünnt zu genau 1 l, entnimmt 25 cm davon, erhitzt unter Zusatz von Aluminiumspänen, löst das abgeschiedene Zinn wieder in Salzsäure, unter ständigem Durchleiten von CO_2 , läßt im CO_2 -Strom erkalten und titriert wie oben.

Sonstige Methoden. C. Baerwald reduzierte das gereinigte Erz durch starkes Glühen (in einer Porzellanröhre) im Wasserstoffstrome, löste das Metall in Salzsäure und bestimmte das Zinn gewichtsanalytisch.

In der IV. Auflage seiner „Technical Methods of Ore Analysis, New-York 1909“ beschreibt Low das von E. V. Pearce mitgeteilte, in Cornwall übliche Schnellverfahren der Zinnerzuntersuchung und seine Abänderung desselben:

Pearce reinigt pyrrhaltendes Erz mit Königswasser, verdünnt, filtriert und verascht das Filter mit dem gereinigten Zinnstein in einem Porzellantiegel. Je nach dem Gehalte werden darauf 0,2–0,5 g des sehr fein geriebenen Erzes in einem Nickeltiegel mit darin vorher unter Zusatz von wenig Holzkohle geschmolzenem Ätznatron (8–10 g) über einer Bunsenflamme aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze in wenig Wasser wird mit Salzsäure reichlich übersättigt, einige eiserne Nägel von 8–10 cm Länge zugesetzt, durchmäßiges Erhitzen während 30 Minuten alles SnCl_4 in SnCl_2 umgewandelt, durch fließendes Wasser vollkommen abgekühlt, die Nägel entfernt, und nun das Sn mit $n/10$ -Jodlösung in Gegenwart von Stärkelösung titriert. Die Jodlösung ist auf arsenige Säure oder eine Lösung von ganz reinem Zinn eingestellt worden.

A. H. Low reinigt das Erz ebenfalls mit Königswasser; sollte es Sn in löslicher Form (Zinnkies) enthalten, so wird vollständig abge-

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung der Herren Inhaber.

dampft, der Rückstand mit verdünnter HNO_3 aufgenommen, nach Zusatz von Wasser gekocht und dann erst filtriert. Er schmilzt dann mit Ätznatron im dünnwandigen, eisernen Tiegel und reduziert später das SnCl_4 in der, in Salzsäure gelösten Schmelze durch Einhängen eines spiralig aufgewickelten Nickelblechstreifens, der hinterher herausgehoben und abgespritzt wird. Während der Abkühlung setzt er ein Stück Marmor zu, um Luftzutritt und Oxydation zu verhindern. Arsen und Antimon sind in der stark sauren Lösung, die etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens an starker Salzsäure enthält, ohne Einfluß auf die Jodlösung. Die Dauer der Bestimmung beträgt knapp eine Stunde.

Föhr (Chem.-techn. Ztg. 1887, 452) röstet das Erz, kocht es mit Salzsäure, filtriert, kocht den Rückstand wiederholt mit Flußsäure, glüht ihn zuletzt mit Fluorammon und erhält so (?) reinen Zinnstein, der auf Sn berechnet wird. O. Brunck hat festgestellt, daß manche Zinnsteine, als sehr feines Pulver sogar an schwache, heiße Salzsäure Zinn abgeben. (Gerösteter Zinnstein gibt kein Zinn ab. Verf.)

Analysiermethoden für Zinnstein und Zinnkies sind in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 544—546 angegeben. — Zinnstein läßt sich durch wiederholtes Schmelzen mit Soda und Schwefel (Verfahren von Rose) aufschließen, Zinnkies wird in Königswasser gelöst usw.

II. Analyse von Handelszinn, Legierungen usw.

1. Zinnanalyse. Durchschnittsprobe. Von im Ofen befindlichem Metall gießt man beim Auskellen nach je 20 Barren eine Probestange, nachdem das Bad zuvor gut durchgerührt worden war. Sämtliche Probestangen werden zusammengeschmolzen und davon nach gutem Durchrühren einige Probestangen als Analysenmuster gegossen. Liegen Barren vor, so wird das Muster durch Anbohren oder Ansägen möglichst vieler Barren an verschiedenen Stellen hergestellt.

In den reineren Zinnsorten bestimmt man immer nur die Verunreinigungen, gewöhnlich Kupfer, Blei, Antimon und Eisen, seltener Arsen und Wismut; in Zinnsorten mit weniger als 96% Metallgehalt wird dieser titrimetrisch ermittelt.

Roh-Zinn mit weniger als 96% Zinngehalt wird nach Victor (Chem. Ztg. 29, 179; 1905) auf den Zinnhütten nur titrimetrisch auf seinen Zinngehalt untersucht. Man titriert die stark salzsaure, kalte Lösung, die alles Zinn als Chlorür enthält, mit einer auf reine Zinnlösung gestellten Lösung von Eisenchlorid ($2 \text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$); der Endpunkt der Titration wird mittels eines Jodindicators und Stärkelösung ermittelt. Zur Bereitung des Indicators werden 10 g Jodkalium in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung zu 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,5), vermischt mit 3,3 g Kupferjodür, gegeben. Der Indicator muß vor der Verwendung einige Tage gestanden haben, muß wasserhell sein und im Dunkeln aufbewahrt werden; zweckmäßig setzt man ihm einige Kupferstückchen zu. Die Stärkelösung wird aus „löslicher Stärke“ (1 g auf 500 ccm Wasser) bereitet und durch einen geringen

Zusatz von Salicylsäure haltbar gemacht. Für die Eisenchloridlösung verwendet man am besten die reine sublimierte Verbindung, von der man 275 g mit Zusatz von 250 ccm starker Salzsäure in 9750 ccm Wasser löst. Der Titer wird mit einer Lösung von ganz reinem Zinn, die alles Zinn als Chlorür enthält, so gestellt, daß 1 ccm = 10 mg Sn entspricht. (Für die Titration von Lösungen zinnarmer Substanzen sei die Stärke = 1 mg Sn pro Kubikzentimeter.)

Die Titration: Man löst 5 g Substanz mittels Salzsäure und Kaliumchlorat, bringt die Lösung auf 500 ccm und verwendet davon 50 ccm, entsprechend 0,5 g Einwage, zur Titration. Der, in einen Kolben gebrachten Lösung setzt man eine entsprechende Menge (etwa 2 g) Aluminiumgrieß zu, leitet durch den aufgesetzten doppeltdurchbohrten Kork Kohlendioxyd ein und erwärmt gelinde. Hat sich alles Aluminium gelöst, so bringt man durch Zusatz von 50 ccm Salzsäure und Erhitzen das abgeschiedene Zinn in Lösung, läßt im Kohlendioxydstrome erkalten, setzt 10 Tropfen des Indicators und 10 ccm Stärkelösung hinzu und titriert. Man erkennt das Herannahen des Endpunktes an der Bildung von blauen Wolken beim Umschütteln der Flüssigkeit. Die Methode gibt eine Genauigkeit bis auf 0,2⁰/₀.

Anmerkung des Verfassers. Zur Titerstellung verwendet man auf den Zinnhütten solche, nicht häufig vorkommenden Zinnsorten, in denen bei der Analyse überhaupt keine Verunreinigungen aufzufinden waren. Hierzu gehören manche Sorten Nigeria-Zinn und australisches Mount Bishoff-Zinn. Weil sie sich nur sehr langsam selbst in starker Salzsäure lösen, werden sie in Form von feinen Schnitzeln oder Feilspänen zur Auflösung gebracht. Durch Zusatz von etwas reiner Platinchloridlösung kann man den Vorgang beschleunigen.

Handelszinnuntersuchung nach dem Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg¹⁾.

a) Bestimmung von Kupfer, Blei und Wismut:

Je nach der Reinheit des Metalls werden 10–20 g der auf einem polierten Amboß ausgeplatteten und feingeschnitzelten Probe in Königswasser (1 Vol. HNO₃ : 5 Vol. HCl) in einem geräumigen Kolben bis zur vollständigen Lösung erhitzt. (Für 10 g Einwage werden 140 ccm Königswasser angewendet, für 20 g Metall 180 ccm). Die erkaltete Lösung wird mit der mit Ammoniak neutralisierten und abgekühlten, wässrigen Lösung von 25 g (bei 20 g Einwage 35 g) Weinsäure versetzt, nach dem Umrühren abgekühlt, 30 ccm Ammoniak zugefügt und wieder abgekühlt. Hierauf wird mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und unter Umschütteln ca. 25 ccm einer 2⁰/₀igen Na₂S-Lösung hinzugefügt. Nachdem dann die Lösung unter mehrmaligem Schütteln auf 40–50⁰ erwärmt wurde, wird der Niederschlag abfiltriert und einige Male mit heißem Wasser gewaschen. Um den Niederschlag der Sulfide von Cu, Pb und Bi von den geringen Mengen des mitgefällten SnS₂ zu befreien, wird er mit einer heißen und konzentrierten Lösung von Na₂S (der man einige

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung des Direktors Herrn Dr. Timmermann.

Krystalle Na_2SO_3 zugesetzt hat) ausgezogen. Die ungelöst gebliebenen Sulfide werden in heißer, schwacher Salpetersäure gelöst, etwa 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und bis zum beginnenden Abrauchen derselben erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser verdünnt, das abgeschiedene Bleisulfat abfiltriert und als solches gewogen. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak und Ammoncarbonat; als Carbonat abgeschiedenes Wismut wird als Bi_2O_3 gewogen. Im bläulichen Filtrat titriert man das Kupfer mit Cyankaliumlösung nach Parkes (S. 338). Bei 21 g Cyankalium im Liter entspricht 1 ccm annähernd 5 mg Kupfer.

b) Antimonbestimmung:

10 g der wie oben hergestellten Metallschnitzel werden in einem kleinen Kolben mit etwa 100 ccm konzentrierter Salzsäure bis zum Aufhören der H-Entwicklung erhitzt; es verbleibt ein schwarzer, aus Cu, Sb und wenig Sn bestehender Rückstand. Man setzt nun einige Zentigramm Eisenpulver hinzu und läßt unter Luftabschluß langsam erkalten. Der Rückstand wird auf einem Scharpiefilter gesammelt, mit HCl-haltigem Wasser gut ausgewaschen, das Filter mit Inhalt in den Kolben zurückgebracht und mit 50 ccm Salzsäure und 1 g KClO_3 digeriert. Man kocht darauf das Chlor fort, filtriert wieder durch ein Scharpiefilter, wäscht aus und leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff. Der Sulfidniederschlag von Sb und Cu wird auf einem Filter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Antimonsulfid mittels Na_2S -Lösung ausgezogen. Man versetzt dann die Sulfosalzlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Antimonsulfids mit Oxalsäure, fügt einen kleinen Überschuß davon hinzu, kocht auf, filtriert, löst das Antimonsulfid in konzentrierter Salzsäure, kocht den H_2S fort, setzt einige Tropfen Methylorangelösung (besser Indigolösung) zu und titriert heiß mit Kaliumbromatlösung (nach Györy) bis zur Entfärbung (bzw. Gelbfärbung). Bei 2,443 g KBrO_3 in 1 l entspricht 1 ccm = 5 mg Sb.

c) Arsenbestimmung:

5 g gefeiltes Metall werden in einem Destillationskolben mit 75 ccm Eisenchloridlösung (2 Teile festes Chlorid in 1 Teil konzentrierter Salzsäure gelöst) und 100 ccm 25%iger Salzsäure (nach dem Verfahren von Ducru) mit Anschließung eines Liebigkühlers abdestilliert, bis ein Rückstand von etwa 50 ccm bleibt. Man fängt das Destillat in einer etwas salzsaures Wasser enthaltenden Vorlage auf, fällt das Arsen durch H_2S und wägt es schließlich als Magnesiumpyroarsenat (siehe S. 440).

d) Eisenbestimmung.

5 g des sorgfältig gefeilten und mit einem Magneten ausgezogenen Metalls werden mit etwa 100 ccm Salpetersäure (1 : 1) bis zur vollständigen Zersetzung gekocht, verdünnt und abfiltriert. Man neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure schwach an und fällt Cu und Pb durch Einleiten von H_2S . Die Sulfide werden abfiltriert, im Filtrat der H_2S fortgekocht, mit etwas Bromwasser oxydiert, das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Fe_2O_3 gewogen.

Zinnfolie (Stanniol) wird gewöhnlich aus sehr reinem Handelszinn hergestellt und wie solches untersucht. Es kommen häufig „Zinnfolien“

für Flaschenkapseln usw. in den Handel, die zu etwa 90% aus Blei bestehen, das beiderseitig mit je 5% Zinn plattiert ist. Sie haben natürlich das Ansehen von reinem Zinn; ihr hoher Bleigehalt gibt sich bei der Vorprüfung mit dem Lötrohr durch einen starken Bleibeslag auf der Kohle zu erkennen. Man untersucht sie wie bleireiche Zinnlegierungen nach dem Verfahren S. 430.

2. Zinn auf Weißblech und Weißblechabfällen wird nach den von Mastbaum (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 330; 1897) und von Lunge und Marmier (ebenda, 8, 429; 1895) angegebenen Methoden bestimmt. Nach dem letzteren Verfahren können auch größere Probemengen (100 g) und darüber im Chlorstrome entzint werden, wenn man statt des Kugelrohrs ein Verbrennungsrohr von entsprechender lichter Weite benutzt und zwei Wölblingsche Vorlagen (S. 426) anschließt. Die Weißblechstreifen werden mit der Zange etwas gewunden, um festes Aneinanderlegen im Rohr zu verhindern; zum Erhitzen dient ein Verbrennungssofen, dessen Flammen sehr klein gestellt werden können, z. B. ein solcher mit Finkenerscher Luftzutrittsregulierung. Es wird bei großer Einwage (auf Weißblech sind ungefähr 5 bis 7% Zinn) natürlich nur ein Teil des Inhalts der Vorlagen für die Bestimmung des Zinns als SnO_2 verwendet. Aus bleihaltiger Verzinnung (z. B. von den in den Eisengießereien viel verwendeten „Kernstützen“) entstandenes und im Rohr verbliebenes Chlorblei wird nach dem Erkalten mit kochendem, schwach salzsaurem Wasser in Lösung gebracht, daraus mit H_2S das Sulfid niedergeschlagen, und dieses als PbSO_4 gewogen. — Sehr bleireiche Verzinnung wird mit heißer, verdünnter Salzsäure durch kleine Zusätze von Salpetersäure gelöst; nach der Abkühlung wird stark verdünnt, ein Teil entnommen, annähernd neutralisiert, Pb und Sn mit H_2S gefällt, die Sulfide mit Schwefelnatriumlösung getrennt, das Blei als PbS oder PbSO_4 bestimmt und das Zinn aus der Lösung elektrolytisch abgestudien (siehe S. 65).

Bleigehalt in Verzinnung. Um schnell festzustellen, ob der Bleigehalt nicht über den zulässigen Gehalt von 0,5% beträgt, wird nach Vannier (Chem. Ztg. Repert. 37, 90; 1913) 0,1 g der abgeschabten Verzinnung mit HNO_3 behandelt, zur Trockne verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen, das Filtrat auf 20 ccm gebracht, abgekühlt, 1 ccm einer 40%igen Jodkaliumlösung zugesetzt und kräftig geschüttelt. Wenn innerhalb von 5 Minuten kein Niederschlag von Bleijodid entsteht, enthält die Verzinnung höchstens 0,5% Blei.

3. Zinnlegierungen. Analyse der Weißmetalle (Antifriktionsmetalle), Britannia-Metall und ähnlicher Legierungen von Zinn mit Antimon, Blei, Kupfer, selten auch Quecksilber und Zink.

Weißmetalle (oder Weißgußmetalle) dienen zum Ausgießen der Achsenlager von Lokomotiven und sonstigen Maschinen. Die besten sind von weißer Farbe und enthalten bis zu 85% Zinn, 10–11% Antimon, 5–4% Kupfer und sind bleifrei; geringere 40–75% Zinn, 10–15% Antimon, Rest Blei und Kupfer. Zink ist in „Prima-Weißmetall“ verpönt; Weißmetall-Ersatz enthält bis über 70% Zink, Rest Antimon, Zinn (selten über 5%), einige Prozente Kupfer und etwas Blei; sie werden schon von schwacher HNO_3 stürmisch zersetzt. — Quecksilber findet

sich manchmal in zinnreichen Weißmetallen (bis zu 7^o/_o). Es gibt sich beim Glühen einiger Dezigramm im kleinen Glasrohr durch den grauen Beschlag von Quecksilbertröpfchen zu erkennen. — In Form von Spänen angelieferte Weißmetallproben sind häufig durch Späne von Bronze oder Rotguß verunreinigt, die beim Ausdrehen der Lager hineingekommen sind; sie werden im Handel als „gemischte Späne“ bezeichnet. Den Spänen anhaftendes Schmieröl und Reste von Seifenwasser geben sich beim Erhitzen einer Probe im Reagensglase durch Dämpfe von brenzlichem Geruch zu erkennen. In diesem Falle reinigt man die Späne zuerst mit kochendem Wasser, dann mit starkem Weingeist, schließlich mit Tetrachlorkohlenstoff (oder Chloroform) und trocknet sie auf einer flachen Schale im Luftbade oder auf dem kochenden Wasserbade. Zuletzt entfernt man Eisensplitter mit dem Magneten.

Die besten hoch zinnhaltigen Weißmetalle werden zweckmäßig durch Chloraufschluß zerlegt. Finkener ließ die betreffenden Legierungen (ca. 1 g), auf einem Porzellanschiffchen abgewogen, in ein etwa 70 cm langes Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) bringen, das an einem Ende rechtwinklig umgebogen und von der Biegungsstelle an 20 cm lang ausgezogen ist. Das Ende des verjüngten Rohres ragt tief in eine U-förmige Dreikugelvorgabe, in der sich verdünnte Salzsäure (1 : 3) und etwas Weinsäure befindet und an die sich eine ebensolche Vorlage mit verdünnter roher Natronlauge (1 : 1) anschließt. Die Verbindung des Rohrendes mit der Vorlage ist durch einen durchbohrten Kork (kein Kautschuk!) hergestellt, das Rohr selbst wird nach dem ausgezogenen Ende zu etwas geneigt, damit die kondensierten flüchtigen Chloride tropfenweise in die Vorlage fließen können. Man entwickelt (wenn man nicht über flüssiges Chlor verfügt) das nötige Chlor aus einem mit Braunstein bester Qualität (Pyrolusit in Stücken) und starker Salzsäure beschickten 2-l-Kolben, der in einem Wasserbade auf Drahtgeflecht stehend allmählich erwärmt wird. Das entweichende Chlor wird in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen und darauf in zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen getrocknet. Erst wenn die Luft aus dem Chlorentwickler und den Waschflaschen vollkommen verdrängt worden ist, läßt man das Chlor in das Verbrennungsrohr (Korkverbindung) treten und auf die auf dem Schiffchen liegende Legierung einwirken. Wenn keine Einwirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wird die Mitte des Rohres, der Teil, in dem sich das Schiffchen befindet, gelinde durch Fächeln mit der Bunsenflamme angewärmt. Schließlich erhitzt man stärker, bis die Masse in dem Schiffchen schmilzt, und treibt dann durch langsam vorschreitendes Erhitzen der Röhre (in der Richtung auf die Vorlage) die leichtflüchtigen Chloride (von Sn, Sb, eventuell Bi, Hg und As) in die Vorlage hinein. Der Chlorüberschuß wird in der zweiten Vorlage absorbiert. Man verdrängt das Chlor nach Beendigung des Chloraufschlusses durch Einleiten von trockener Luft oder Kohlendioxyd aus dem Rohre und der Vorlage und nimmt den Apparat auseinander. Das Schiffchen mit dem CuCl_2 , PbCl_2 und FeCl_3 läßt man in eine Schale oder in ein weites Reagensglas gleiten, spült das Rohr mehrfach mit heißem Wasser

aus, löst die Chloride in dem Spülwasser unter Zusatz von Salzsäure durch Erwärmen auf, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ab usw., bestimmt das Blei als Sulfat, fällt aus dem Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und aus dem Filtrate vom CuS das Eisen (nach dem Oxydieren durch Bromwasser) durch Ammoniak. Den Inhalt der Vorlage spült man in ein geräumiges Becherglas, leitet unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoff ein (die As_2O_5 wird nur sehr langsam gefällt!), filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünntem H_2S -Wasser aus, dem etwas Ammonacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist. Etwa vorhandenes Wismut und Quecksilber geben sich durch Dunkelfärbung des Niederschlages zu erkennen. Sind sie anwesend, so digeriert man den vom Filter gespritzten Niederschlag mit Schwefelammon, filtriert durch dasselbe Filter ab, wäscht mit heißem $(NH_4)_2S$ -haltigem Wasser aus und fällt dann aus dieser Lösung die reinen Sulfide von Sn, Sb und As (mit Schwefel) durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Erwärmen im kochenden Wasserbade aus.

Die Trennung von Zinn, Antimon und Arsen geschieht in folgender Weise: Man behandelt die Sulfide mit rauchender Salzsäure und kleinen Zusätzen von $KClO_3$, erwärmt gelinde, damit der abgeschiedene Schwefel nicht schmilzt, bis er weißlich geworden ist, filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht dasselbe mit starker Salzsäure aus und fällt aus der abgekühlten und stark salzsauren Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (1 Stunde hindurch) das Arsen als As_2S_5 . Dasselbe wird auf ein Asbestfilter gebracht, mit starker Salzsäure, hinterher mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure oder mit Chlorwasser oxydiert, eingedampft und die As_2O_5 schließlich als $Mg_2As_2O_7$ oder als Silberarsenat, Ag_3AsO_4 , gewogen oder im letzteren das Silber nach Volhard titriert. Als Silberarsenat bestimmt man gewöhnlich nur ganz kleine Mengen von Arsen (siehe S. 440); Weißmetalle pflegen nur Spuren davon zu enthalten. In dem stark salzsauren Filtrate vom As_2S_5 zerstört man den Schwefelwasserstoff durch einige Körnchen von $KClO_3$ und Erhitzen, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, verdünnt sie mit wenig Wasser und fällt das Antimon durch 2–3 g reines Eisen unter Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade aus. (Ganz reines Eisen für diesen Zweck, das man auch von den Firmen Kahlbaum, Merck u. a. beziehen kann, erhält man in folgender Weise. Man fällt eine verdünnte Eisenchlorürlösung durch Oxalsäure, wäscht das gelbe Oxalat vollständig durch Dekantieren mit Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in der Muffel in Fe_2O_3 über und reduziert dieses durch Glühen in einer Porzellanröhre in einem Strome von reinem Wasserstoff. Das erhaltene schwammige, graue Eisen eignet sich vorzüglich zur Trennung des Antimons vom Zinn nach dem Verfahren von Tookey. Späne von schwefel- und kupferfreiem Eisen oder Stahl, auch Klaviersaitendraht können in Ermanglung von ganz reinem Eisen angewendet werden, vgl. Bd. I, S. 151.) Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Ausfällung des Antimons als schwarzes Pulver beendet; man erwärmt noch so lange, bis nur noch wenig Eisen un-

gelöst ist, filtriert durch ein Filter, auf das man einige Zentigramm Eisen geschüttet hat, ab und wäscht mit ausgekochtem, stark salzsaurem Wasser aus. Das abgekühlte Filtrat wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt, abfiltriert, mit verdünntem H_2S -Wasser, in dem einige Gramm Ammonsulfat gelöst sind, ausgewaschen, getrocknet und durch vorsichtiges Rösten im Porzellantiegel in SnO_2 übergeführt. Nach längerem Rösten gibt man ein erbsengroßes Stück Ammoncarbonat in den Tiegel, legt den Deckel auf, glüht sehr stark und erhält so die SnO_2 frei von Schwefelsäure.

Das Antimon wird in Salzsäure und wenig KClO_3 gelöst, die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung stark verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das erhaltene Schwefelantimon schließlich als Sb_2O_4 oder Sb_2S_3 gewogen oder in Salzsäure gelöst, der H_2S fortgekocht und das dreiwertige Antimon nach der Kaliumbromat-Methode titriert (S. 396).

Zur Trennung der in Schwefelammon unlöslichen Schwefelmetalle (HgS und Bi_2S_3) übergießt man das Filter mit heißer schwacher Salpetersäure, fällt das Bi aus der Lösung durch Neutralisieren mit Ammoniak, Hinzufügen von Ammoncarbonatlösung und Erhitzen als Carbonat und wägt es schließlich als Bi_2O_3 (siehe „Wismut“, S. 405). Minimale Mengen werden besser nach S. 360 colorimetrisch bestimmt. Etwa vorhandenes und ungelöst gebliebenes HgS wird in Königswasser oder rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst, aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 mit Wasser versetzt) als Chlorür gefällt und als solches auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen.

$$\text{HgCl} \times 0,8498 (\log = 0,92923 - 1) = \text{Hg}.$$

Genauer wird die Quecksilberbestimmung, wenn man etwa 5 g der Legierung auf einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohre im Wasserstoffstrom ganz allmählich zum Glühen erhitzt und den Glühverlust ermittelt. Quecksilber kommt übrigens sehr selten in Weißmetallen vor.

H. Wölbling (Chem. Ztg. 33, 449; 1909), hat durch Kombination der Volhardschen Vorlage mit der Winklerschen Absorptionsspirale eine Absorptionsvorlage, Fig. 46, geschaffen, welche sich besonders für den Chloraufschluß (auch für Ammoniakbestimmung) eignet und vielfach sich hierfür bewährt hat. Die große Oberfläche der Flüssigkeit und starke Luftkühlung der Vorlage sind der Absorptionsgeschwindigkeit günstig. Eine eingeschmolzene Düse am Anfangspunkt der Spirale sorgt für kleine Gasblasen und die Spirale für lange Berührung des Glases mit der Absorptionsflüssigkeit. Bei tiefer Anbringung der Spirale gelingt es, mit einem Minimum von Absorptionsflüssigkeit auszukommen. Die Vorlage ist durchaus stabil, und ihre quantitative Entleerung ist schnell und einfach zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck spült man zunächst die innere Fläche der kugelförmigen Spiralerweiterung mit der Spritzflasche ab und treibt die Spülflüssigkeit durch Drehung im Sinne der abwärtsgehenden Spirale in das Hauptgefäß. Letzteres wird durch Ausgießen und Abspritzen der Wandung entleert. Die Dauer eines Chloraufschlusses wird bei Benutzung der Vorlage auf etwa eine

Viertelstunde herabgemindert. Die nur bei korrekter Ausführung gut funktionierende Vorlage wird von der bekannten Firma Gustav Müller in Ilmenau vorschriftsmäßig geliefert.

Anmerkung. Der sehr einfach auszuführende Chloraufschluß läßt sich selbst in mäßig eingerichteten Laboratorien ausführen; die Röhren kann man von jedem Glasbläser beziehen oder anfertigen lassen. Kann man die Arbeit nicht unter einem gutventilierten Digestorium ausführen, so schütze man sich möglichst gegen Chlor, z. B. durch Anschließen eines Kalktopfes oder von Vorlagen mit Natronlauge und Verspritzen von starkem Alkohol im Arbeitsraume.

Stark bleihaltige Legierungen, an der Farbe des Bruchs oder der Späne und an dem hohen Gewichte kenntlich, und solche mit mehr als 5% Zinkgehalt eignen sich nicht für den Chloraufschluß; sie neigen

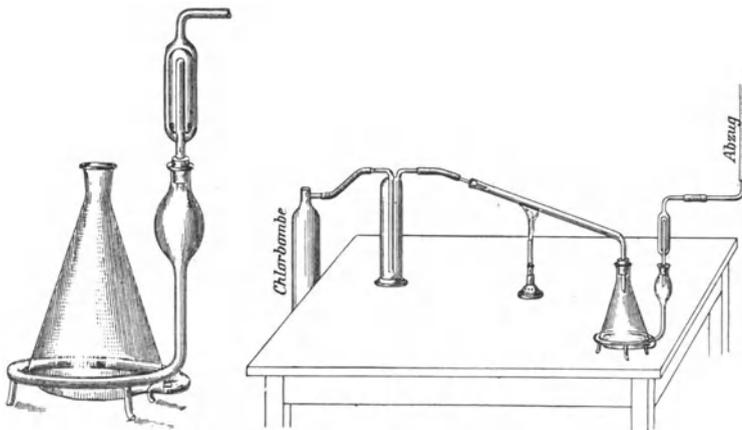


Fig. 46. Absorptionsvorlage nach Wölbling.

sehr zum Spritzen beim Erwärmen im Chlorstrom. (Den hohen Bleigehalt der betreffenden Legierung erkennt man auch an der reichlicheren Ausscheidung von PbCl_2 nach dem Auflösen einiger Dezigramm in Königswasser, dem Abkühlen der Lösung und dem Zusatz von absolutem Alkohol.)

Derartige Legierungen und eigentliche Weißmetalle, ferner solche mit Quecksilber- und Zinkgehalt analysiert Pufahl nach folgendem, vielfach erprobten Verfahren.

Einwage stets 1 g möglichst feiner Späne, Behandlung mit HNO_3 im bedeckten Becherglase oder, was bequemer, in einer Platinschale (200 ccm Inhalt), die so geformt ist, daß das bedeckende Uhrglas überall (auch auf dem Ausguß oder „Schnauze“) dicht aufliegt. (Seitdem das Platin vor vielen Jahren über den Goldpreis stieg, werden von W. C. Heraeus, Hanau, für diesen und viele andere Zwecke geeignete Schalen aus einer Legierung von 90% Gold und 10% Platin hergestellt.) Von weißen Spänen wird 1 g in der bedeckten und durch Einstellen in etwas

Wasser gekühlten Schale (oder Becherglas) mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) übergossen, die Schale nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung der Säure auf ein kochendes Wasserbad gebracht und dort bis zur vollständigen Zersetzung der Späne belassen, was in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde eingetreten ist. Nun setzt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtriert durch ein glattes, starkes Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. Darauf breitet man das Filter mit Inhalt auf einem flachen Uhrglase aus und spritzt das Gemisch von Zinnsäure und Antimonsäure quantitativ und mit möglichst wenig Wasser in eine flache Porzellanschale von 10–12 cm Durchmesser und macht den Inhalt auf dem Wasserbade beinahe trocken. Man übergießt ihn darauf mit 40 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19), rührt gut um und beschleunigt die Lösung durch ganz gelindes Erwärmen der bedeckten Schale, falls nicht sofort Lösung erfolgte. Nach dem Verdünnen mit 30–40 ccm Wasser trägt man 3 g reines Eisen (Ferrum reductum oder auch Späne oder Schnitzel von kupferfreiem und nur Spuren von Schwefel enthaltendem Flußeisen, Blumendraht usw.) ein und erhitzt 20–30 Minuten über kleiner Flamme oder auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit ist die Antimonfällung sicher beendet; es muß ein kleiner Überschuß von Eisen vorhanden sein. Nach kurzem Abkühlen filtriert man durch ein Filter (11–12 cm Durchmesser), auf dem sich einige Krümel Eisen befinden, in ein 500-ccm-Becherglas ab und wäscht das Antimon schnell und sorgsam mit heißem und mit 5 Vol.-% Salzsäure angesäuertem Wasser aus.

Das Antimon (mit dem kleinen Eisenrest) wird vom Filter mit schwacher Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben gespült, darin mit Zusatz von wenig KClO_3 unter Erwärmen gelöst, das Chlor ausgetrieben, 10 ccm Salzsäure und 200 ccm heißes Wasser zugegeben und durch einen flotten Strom von H_2S ausgefällt. Den auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen Sulfidniederschlag bringt man mit dem Filter in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben, fügt 75 ccm gewöhnliche Salzsäure hinzu, erhitzt und kocht, bis aller H_2S ausgetrieben ist und titriert schließlich das dreiwertige Antimon in der Lösung nach der Bromatmethode von Györy, S. 396. (Beim Kochen im „Erlenmeyer“ bedecke man stets mit einem leichten, vor der Lampe geblasenen Trichter mit kurzem, schräg abgeschnittenen Rohr.) (Weniger zu empfehlen, aber schnell und bequem ausführbar ist die Bestimmung des Antimons als solches. Hierzu ist völlige Beseitigung des Eisens nötig. Man sorgt für einen geringfügigen Überschuß davon bei der Ausfällung, löst den Rest [bis zum Verschwinden der Reaktion mit Ferricyankalium im Ablauf] in heißer, schwacher Salzsäure auf dem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit kochendem Wasser, zuletzt zweimal mit starkem Weingeist oder absolutem Alkohol, trocknet drei Stunden bei 100° und wägt wieder zwischen Uhrgläsern.) Das alles Zinn enthaltende Filtrat vom Antimon, etwa 300 ccm, wird abgekühlt, mit Ammoniak annähernd neutralisiert, auf 500 ccm verdünnt und das Zinn durch halbstündiges, flottes Einleiten von H_2S als schwarzbraunes Sulfür gefällt. Man filtriert ab und wäscht mit stark verdünntem

H₂S-Wasser aus, in dem, auf etwa 300 ccm, 2 g Ammonsulfat gelöst sind. Es filtriert anfangs oft trübe; man wartet, bis sich die Poren genügend verstopft haben, gießt dann das trübe Filtrat auf, wäscht aber nur durch einfaches Aufgießen, ohne Benutzung der Spritzflasche aus. Man trocknet, führt das Sulfid durch Rösten im Porzellantiegel in SnO₂ über, die nach starkem Glühen, zuletzt nach Zusatz eines Stückchens Ammoncarbonat bei aufgelegtem Deckel, gewogen wird. (Über den Bleigehalt dieser Zinnsäure siehe unten.)

Das Filtrat vom Gemisch von SnO₂ + SbO₂ (siehe oben) enthält Kupfer, vielleicht auch wenig Wismut, Blei und Zink. Man dampft es nach dem Zusatze von 5 ccm H₂SO₄ ab, erhitzt den Rückstand bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure, läßt erkalten, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, setzt 5 ccm Alkohol hinzu und filtriert vom Bleisulfat ab, das als PbSO₄ im Porzellantiegel gewogen wird. Im Filtrat fällt man das Kupfer (mit dem etwa vorhandenen Wismut) nach dem Verdünnen zu etwa 150 ccm und Zugabe einiger Tropfen HNO₃, am besten durch Schnellektrolyse, S. 52. Nach dem Wägen der Kathode löst man das Kupfer in möglichst wenig schwacher HNO₃, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, unter Zugabe von etwas Ammoncarbonat, erwärmt, kühlt ab, filtriert, wäscht den etwa entstandenen Niederschlag von Wismutcarbonat mit ammoniakalischem Wasser aus, löst ihn in einigen Tropfen HNO₃, wiederholt die Fällung, löst wieder in wenig HNO₃, dampft diese Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab und führt den Rückstand durch vorsichtiges Glühen in Bi₂O₃ über, das gewogen wird.

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0,8965 \text{ (log} = 0,95257 - 1) = \text{Bi.}$$

Handelt es sich um minimale Mengen Wismut, dann löst man die zweite Fällung in wenig heißer und stark verdünnter H₂SO₄ und bestimmt das Wismut colorimetrisch nach S. 360.

(Natürlich kann man Kupfer und Wismut im Filtrat vom Bleisulfat auch durch H₂S fällen, die ausgewaschenen Sulfide nach dem Herunterspritzen vom Filter mit heißer Cyankaliumlösung trennen, wobei Bi₂S₃ ungelöst bleibt und durch dasselbe Filter abfiltrieren. Der Wismutniederschlag wird dann mit HNO₃ behandelt, die Lösung mit Ammoniak und Ammoncarbonat im Überschuß erwärmt, der Niederschlag in HNO₃ gelöst und das Wismut, wie oben, als Bi₂O₃ gewogen. Die cyanikalische Kupferlösung wird abgedampft, die Cyanverbindungen mit HNO₃ zerstört und das Kupfer elektrolytisch bestimmt.) Erhebliche Mengen von Wismut finden sich, wegen des hohen Preises des Wismuts sehr selten, nur in solchen Legierungen, denen es absichtlich zugesetzt wurde.

Falls keine Einrichtung für elektrolytische Bestimmungen vorhanden sein sollte, wird, wie oben, Kupfer und Wismut gemeinsam durch H₂S gefällt, das cyanikalische Filtrat nach der Behandlung mit HNO₃ mit wenig H₂SO₄ abgeraucht, der abgekühlte Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Kupfer entweder aus dieser Lösung mit H₂S gefällt und als Cu₂S (nach Rose, siehe „Kupfer“, S. 330) gewogen, oder als Rho-

danür gefällt (S. 332) und als solches oder als CuO gewogen, oder, wenn es sich um geringe Mengen handelt, in ammoniakalischer Lösung mit Cyankaliumlösung nach Parkes titriert (S. 338).

Zink, in besseren Weißmetallen nicht enthalten, fällt man aus dem elektrolytisch oder durch H₂S entkupferten Filtrat vom Bleisulfat (im letzteren Falle nach dem Fortkochen des H₂S und Oxydieren mit Bromwasser) durch kurzes Kochen mit einem Überschuß von Natriumcarbonat als Carbonat, das mit heißem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch vorsichtiges Einäschern des Filters und Glühen in ZnO übergeführt wird.

$$\text{ZnO} \times 0,8034 (\log = 0,90492 - 1) = \text{Zn}.$$

Eisen ist in besseren Weißmetallen nur in Spuren vorhanden, die bei dem vorstehend beschriebenen Analysengänge vollständig in die Zinn-Antimon-Abscheidung gehen. Will man es bestimmen, dann wird gleich nebenher eine besondere Einwage von 1 oder 2 g Substanz in Salzsäure und KClO₃ (oder Königswasser) gelöst, alle Metalle der H₂S-Gruppe aus der stark verdünnten Lösung mit H₂S gefällt, das Filtrat bis zu 100 ccm abgedampft, mit Bromwasser oxydiert, das Eisen als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und als Fe₂O₃ gewogen.

Bei der eingangs beschriebenen Zersetzung der Legierung geht, wenn Blei in nennenswerter Menge vorhanden, stets etwas Blei (als Antimonat) in die Abscheidung von SnO₂ + SbO₂; da es aus der salzsauren Lösung dieses Gemisches nicht durch Eisen gefällt wird, findet es sich schließlich beim Zinnsulfür und der daraus erhaltenen und gewogenen Zinnsäure als Verunreinigung, als PbO. (Zuerst wohl als PbSO₄, das aber durch die Behandlung mit festem Ammoncarbonat und nochmaliges Glühen in PbO umgewandelt wird.) Man schließt die in einer Achatschale feingeriebene und mit dem sechsfachen Gewicht der Mischung von Soda und Schwefel (oder der gleichen Menge von entwässertem Na₂S₂O₃) innig gemischte, unreine Zinnsäure durch Schmelzen im bedeckten Porzellantiegel in mäßiger Glühhitze auf, behandelt die Schmelze mit dem Tiegel in einer halbkugeligen Schale mit heißem Wasser, sammelt die geringe Menge PbS auf einem kleinen Filter, wäscht anfangs mit etwas Na₂S-haltigem heißem Wasser, nachher mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht es im Porzellantiegel, dampft den Rückstand mit einigen Tropfen HNO₃, darauf nach Zusatz eines Tropfens 50%iger H₂SO₄ ab, raucht ab, glüht und wägt als PbSO₄. Nach dem Wägen erhitzt man eine Viertelstunde mit einigen Tropfen HNO₃, setzt 2 ccm Wasser hinzu, übersättigt mit Ammoniak, erwärmt, filtriert, wenn eine bläuliche Lösung entstand, und titriert die minimale Menge Kupfer im Filtrat mit Cyankaliumlösung. Aus dem gewogenen PbSO₄ ergibt sich durch Multiplikation mit 0,7360 (log = 0,86687 - 1) das vom Gewicht der unreinen Zinnsäure abzuziehende Bleioxyd.

Quecksilberhaltiges Weißmetall. Hat die Vorprüfung (Erhitzen und Glühen im Glasröhrchen) das Vorhandensein von Quecksilber ergeben, dann verfährt man zunächst wie oben, wäscht aber das Gemisch

von Zinn- und Antimonsäure mit heißer 5%iger Salpetersäure aus, raucht das mit H_2SO_4 eingedampfte Filtrat ab und versetzt das etwa 50 ccm betragende Filtrat (nach Rose - Finkener, Quant. Analyse) mit 10 ccm Salzsäure und einer wässrig-salzsäuren Lösung von phosphoriger Säure, die man durch Behandlung von 3—5 ccm Phosphortrichlorid mit einigen Kubikzentimetern Wasser hergestellt hat. Zur vollständigen Abscheidung des Quecksilberchlorürs läßt man 12 Stunden stehen, kann aber die Ausfällung durch vorsichtiges Erwärmen, nicht über 50° , beschleunigen. Der auf einem gewogenen Filter gesammelte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, das Filter mit Inhalt 3 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen.

$$\text{HgCl} \times 0,8498 (\log = 0,92923 - 1) = \text{Hg}.$$

Aus dem Filtrat fällt man nach dem Verdünnen zu 100 ccm Kupfer (und Wismut) durch H_2S und so weiter wie oben.

Zinkhaltige und zinkreiche (nie rein weiß aussehende) Legierungen werden unter Abkühlung mit 20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2!) in einer Schale behandelt, abgedampft, der Rückstand mit 5 ccm HNO_3 und 10 ccm Wasser digeriert, 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt usw. wie oben verfahren. Das als Carbonat abgeschiedene Zink wird in ZnO übergeführt und als solches gewogen. Man löst es nach dem Wägen in einigen Kubikzentimetern Salzsäure, erwärmt die verdünnte Lösung auf etwa 70° , setzt etwa 1 dg Kaliumjodid hinzu, rührt um, kühlt die kleine Porzellanschale auf Wasser und titriert das (meist vorhandene) Eisen mit $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung. Das Eisen wird als Fe_2O_3 von dem gewogenen, unreinen Zinkoxyd in Abzug gebracht.

Bleireiche Legierungen aller Art können nicht mit starker Salpetersäure zersetzt werden, weil das sofort entstehende Bleinitrat in dieser fast unlöslich ist. Man kocht die möglichst feinen Späne bis zur vollständigen Zersetzung ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) unter Ersatz des verdampften Wassers mit 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und verfährt dann wie bei der eingangs beschriebenen Weißmetall-Analyse, S. 422. Da die Zinnsäure stets bleihaltig ist und mehrere Milligramm davon enthalten kann, muß sie aufgeschlossen werden. Der Antimongehalt in diesen, meistens antimonreichen Legierungen, aber auch in Weißmetallen, wird sehr häufig in doppelt angesetzten Einwagen von je 1 g Substanz nebenher und sehr genau titrimetrisch nach der Bromatmethode bestimmt. Man löst durch Erhitzen mit 50 ccm schwacher Salzsäure (25%ig) und kleinen Zusätzen von KClO_3 im „Erlenmeyer“ von etwa 500 ccm Inhalt, indem man, wenn nötig, wiederholt abkühlt und einen neuen Zusatz macht; statt dessen kann man auch bromierte, 25%ige Salzsäure anwenden, die beim Stehenlassen über Nacht auch sehr bleireiche Legierungen vollständig zersetzt, beim Erhitzen dagegen schnell unwirksam wird. Nach der Zersetzung gibt man Wasser hinzu, kocht und verfährt wie unter „Hartblei“ und „Letternmetall“ beschrieben ist. In der einen Einwage bestimmt man den annähernden Verbrauch an Kaliumbromatlösung, in der anderen den endgültigen.

Arsen ist in Weißmetallen (und ähnlichen Legierungen) gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen enthalten. Zu seiner Bestimmung (nach dem Verfahren von Ducru) verfährt man wie unter „Handelszinn“, S. 421 angegeben ist, kann es aber auch im Destillat jodometrisch nach Mohr titrieren („Arsen“, S. 441). Hierzu neutralisiert man das stark salzsaure Destillat annähernd durch Zusätze von pulverisierter Soda oder Ammoncarbonat, versetzt darauf mit 20 ccm kaltgesättigter wässriger Lösung von NaHCO_3 und etwas Stärkelösung und titriert mit $n/10$ -Jodlösung in der Kälte, bis zur bleibenden Blaufärbung durch Jodstärke. Nach weiterem Zusätze von 0,5 ccm Jodlösung wird mit eingestellter $n/10$ -Thiosulfatlösung auf farblos titriert. Die Resultate sind sehr genau. 1 ccm $n/10$ -Jodlösung entspricht 3,748 ($\log = 0,57380$) mg Arsen. — Wölbling (l. c. S. 73) bevorzugt die Titration mit Kaliumbromatlösung in der schwach erwärmten salzsauren Lösung (Destillat) nach einer Methode, welche der Titration des dreiwertigen Antimons nach Györy (S. 396) nachgebildet ist. Als Indicator werden einige Tropfen Indigolösung benützt und bis auf Gelb titriert. Auch hierbei erzielt man sehr genaue Resultate. Die $n/10$ -Bromatlösung wird durch Auflösen von 2,7837 g des bei 110° getrockneten KBrO_3 zum Liter hergestellt und ist unbegrenzt haltbar, ein besonderer Vorzug des einfachen Verfahrens. 1 ccm entspricht auch hier 3,75 mg Arsen.

Aluminium findet sich selten und fast nur in zinkreichen Legierungen. Man neutralisiert die schwefelsaure, entkupferte Lösung annähernd bis zur schwachvioletten Färbung von Kongorotpapier, verdünnt, fällt Zink durch H_2S und im eingedampften und mit Bromwasser oxydierten Filtrat hiervon durch Ammoniak die Hydroxyde von Al und Fe. Nach dem starken Glühen im Platintiegel und Aufschließen mit dem 12fachen Gewicht KHSO_4 löst man in stark verdünnter Salzsäure, erwärmt nach Zusatz von wenig Jodkalium auf 70° , kühlt ab, titriert das freigemachte Jod mit $n/10$ -Thiosulfat in Gegenwart von Stärkelösung, berechnet auf Fe_2O_3 und bringt dieses vom ermittelten Gewichte von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abzug. Der Rest ist Al_2O_3 .

Von den zahlreichen, in neuester Zeit veröffentlichten Methoden für die Analyse von Weißmetallen erscheint die von Kurck und Flath (Chem. Ztg. 42, 133; 1918) mitgeteilte besonders empfehlenswert. Es werden alle in Weißmetallen vorkommenden Metalle berücksichtigt; die Methode hat sich im Laboratorium der Werft von Blohm und Voß, Hamburg, bestens bewährt.

Schnellmethode. Drawe (Zeitschr. f. angew. Chem. 31, I, 88; 1918) hat die von Pufahl bereits in der IV. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, 1900, S. 289 mitgeteilte „einfache Methode von hinreichender Genauigkeit“ insofern abgeändert und schneller ausführbar gemacht, als er das aus der salzsauren Lösung des durch Zersetzung der Legierung mit HNO_3 erhaltenen Gemisches von Zinn- und Antimonsäure mittels Eisen abgeschiedene Antimon als solches wägt und das Zinn im Filtrat vom Antimon heiß mit Eisenchloridlösung titriert. — Bei bleihaltigen Legierungen geht aber stets Blei in das Gemisch von $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$, das bei seiner Art der Ausführung verloren geht und einen Fehler bis

zu 0,5% zu wenig Blei verursachen kann, auch erscheint das Trocknen des mit Wasser in ein gewogenes Schälchen gespülten Antimons wegen teilweiser Oxydation desselben bedenklich. Trotz dieser Mängel ist das Verfahren in vielen Fällen angebracht.

Bleibestimmung allein. Im Altmetallhandel wird Weißmetall gewöhnlich nach dem Bleigehalt bewertet, mit hohem Bleigehalte niedrig und umgekehrt. 1 g feine Späne werden in einem Bechergläschen mit 15 cm rauchender Salzsäure gelinde erwärmt und ab und zu ein Tropfen starke Salpetersäure hinzugefügt. Man läßt nach der Auflösung erkalten, fällt dann das $PbCl_2$ durch das 3fache Volumen absoluten Alkohols unter Umrühren aus, filtriert es nach 24 Stunden ab und bestimmt es nach dem Trocknen. Im Filtrate vom $PbCl_2$ scheidet sich beim Zusatz von Schwefelsäure eine sehr kleine Menge $PbSO_4$ aus, die vernachlässigt oder bestimmt werden kann.

Anmerkung. Barren, sogar Platten von Weißmetallen sind nicht homogen! Zur Probenahme (s. S. 241) lasse man mehrere Barren oder Platten mit einem kleinen Bohrer vollständig durchbohren und wäge von den gut durchgemischten feinen Spänen ab. Besser durchsägt man die Blöcke oder Barren in der Diagonale, mischt die Späne und verfährt, wie S. 241 angegeben.

Hat man beim Durchbohren zahlreicher Blöcke einer Lieferung (meist mit garantiertem Zinngehalt) eine größere Menge Späne erhalten, dann werden diese zweckmäßig in einem Eisenblechtiigel bei mäßiger Hitze unter einer Decke von Paraffin (Stearin, Palmöl usw.) eingeschmolzen, die Legierung nach dem Entfernen der Flamme mit vielfach zusammengefaltetem Fließpapier umgerührt (und so gleich das Paraffin entfernt) und die noch dünnflüssige Legierung in eine eiserne Schale entsprechender Größe gegossen, die man durch Eintauchen in kaltes Wasser schnell abkühlt. Von dem so erhaltenen kleinen Metallkuchen entnimmt man durch völliges Durchbohren mit einem feinen Bohrer an verschiedenen Stellen die Späne für die Analyse. Für zinkreiche (minderwertige) Weißmetalle empfiehlt sich dies Verfahren wegen erheblicher Krätzbildung nicht!

4. Zinnhärtlinge, Eisensauen von der Zinngewinnung, enthalten bis zu 31% Zinn, außerdem Fe, Sb, As, Mo, Wo, Pb, Al, Cu usw. Zur annähernden Zinnbestimmung löst man 1 g des fein zerkleinerten Materials in Salzsäure und $KClO_3$, übersättigt die etwas verdünnte Lösung mit Ammoniak, setzt reichlich Schwefelammon hinzu, digeriert längere Zeit, filtriert, fällt Sn, Sb, As (nebst Mo und Wo), trennt, wie oben beschrieben ist, und erhält schließlich eine durch etwas WO_3 und MoO_3 verunreinigte Zinnsäure. Den Gang einer genauen Analyse von Zinnhärtlingen beschreiben R. Fresenius und E. Hintz in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 412; 1885.

5. Phosphorzinn. Dasselbe kommt in dunkelgrauen Blöcken in den Handel, die auf dem Bruche ein krystallinisches, stengligblättriges Gefüge zeigen und einen P-Gehalt bis zu 10%, gewöhnlich 4% besitzen; es dient als Zusatz bei der Herstellung von Phosphorbronze.

0,2—0,3 g Feilspäne oder feine Bohrspäne werden in einem geräumigen hohen Bechergläse (oder 0,5-l-Erlenmeyerkolben) mit 1 g KClO_3 überschüttet, 30 ccm abgekühlte, schwache Salzsäure zugegeben und so lange umgeschwenkt, bis sich alles gelöst hat. (Der schwache Rauch vom Verbrennen einiger etwa auftretender Bläschen von PH_3 schlägt sich bald nieder; die Lösung erfolgt in wenigen Minuten.) Darauf treibt man das Chlor durch gelindes Erhitzen aus, verdünnt zu 300 ccm, fällt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zinn als Sulfid, erwärmt das Glas $\frac{1}{2}$ Stunde im kochenden Wasserbade, filtriert ab und wäscht mit stark verdünntem H_2S -Wasser aus, dem man Ammonacetat und Essigsäure zugesetzt hat. Das getrocknete Sulfid wird möglichst vom Filter gebracht, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, das SnS_2 dazu gebracht, mit kleiner Flamme erhitzt und der Rückstand nach dem Verglimmen stark geglüht, zuletzt mit Zusatz eines Stückchens Ammoncarbonat. Die erhaltene Zinnsäure wird gewogen. Das Filtrat wird bis zu einem Volumen von etwa 50 ccm eingedampft und nach dem Zusatz von Magnesiamischung mit Ammoniak stark übersättigt. Nach 6 Stunden wird das Ammonmagnesiumphosphat abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) ausgewaschen, getrocknet, vom Filter gebracht, das am Filter Haftende in erwärmter schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abgedampft, das getrocknete NH_4 -Mg-Phosphat zugesetzt, ganz allmählich über der Bunsenflamme erhitzt und schließlich 2 Minuten bedeckt über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird gewogen.



Gemmel und Archbutt lösen eine kleine Einwage in Salzsäure und leiten die Gase durch einige mit Bromwasser beschickte Waschflaschen. Der vereinigte Inhalt derselben nebst Waschwasser wird abgedampft, etwa vorhandenes Arsen nach dem Zusatze von Salzsäure durch längeres Einleiten von H_2S gefällt und im Filtrate die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt. Aus der salzsauren Lösung kann man das Zinn erforderlichenfalls mit H_2S als braunes Sulfür fällen (das man in SnO_2 überführt) und im Filtrate hiervon etwa vorhandenes Eisen usw. bestimmen.

Lee, Fegely und Reichel (Chem. Zentralbl. 1918, I, 1072; Chem. Ztg. 43, 603; 1919) teilen eine relativ schnelle und genaue Methode für Phosphorzinn mit: 0,5 g der Durchschnittsprobe werden in einem Strome von CO_2 oder von Leuchtgas in 30 ccm rauchender Salzsäure gelöst und das mit PH_3 beladene Wasserstoffgas durch drei hintereinander geschaltete Vorlagen geleitet, die mit je 90 ccm Permanganatlösung und 10 ccm konzentrierter Salpetersäure beschickt sind. Die hierbei entstandene Lösung von SnCl_2 wird im Lösungskolben selbst mit Eisenchloridlösung titriert. Man vereinigt den Inhalt der drei Vorlagen, der nun allen Phosphor als Orthophosphorsäure enthält, in einem Kochbecher, kocht einige Minuten, versetzt bis zur Entfärbung mit Kaliumnitritlösung, kocht die nitrosen Dämpfe fort und konzentriert zum

Zwecke der Fällung mit Molybdänsäurelösung auf ungefähr 200 ccm. Nach dem Zusatze der erforderlichen Menge hiervon stellt man das Becherglas für $\frac{3}{4}$ Stunden in Wasser von 50° C, wobei quantitative Abscheidung des Ammonphosphormolybdats erfolgt, das gewichtsanalytisch bestimmt werden kann.

Die Verfasser ziehen es vor, die ammoniakalische Auflösung des (zweckmäßig mit einer kaltgesättigten, neutralen wässerigen Lösung von K_2SO_4 ausgewaschenen) Niederschlags nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure mittels Zink in einem Jones-Reduktor¹⁾ zu reduzieren und das gebildete Molybdänsesquioxid in der Lösung mit $n/_{10}$ -Permanganatlösung zu titrieren.

Der Eisentiter der Kaliumpermanganatlösung gibt multipliziert mit 0,0165 den Phosphortiter. Natürlich kann die Reduktion auch durch Erhitzen der schwefelsauren Lösung im Kolben nach dem Zusatze von eisenfreiem Zink (Späne oder Granalien von Sterling-Zink oder Elektrolyt-Zink) bewirkt werden; nach 15 Minuten langem Erhitzen auf dem Sandbade, bei dem Kochen nicht eintreten soll, wird die dunkelolivgrüne Lösung vom ungelösten Zink schnell durch ein Faltenfilter getrennt, dieses mit ausgekochtem, kaltem Wasser zweimal ausgewaschen und sofort titriert. — Döring (Chem. Ztg. 43, 609; 1919) weist darauf hin, daß nur dann ein richtiges Resultat erhalten wird, wenn die Molybdänsesquioxid-Lösung sofort in eine gemessene, überschüssige Menge der $n/_{10}$ -Kaliumpermanganatlösung eingegossen und der Überschuß der letzteren mit $n/_{10}$ -Oxalsäurelösung zurückgemessen wird.

6. Arsenzinn mit sehr hohem Arsengehalt wird neuerdings als Zusatz für Kupferlegierungen hergestellt. Die graue Legierung ist sehr spröde. Zur Arsenbestimmung wird eine kleine Einwage, 0,2—0,3 g des feingepulverten Materials nach der unter „Handelszinn“ (S. 421) beschriebenen Methode von Ducru mit stark salzsaurer Eisenchloridlösung abdestilliert, und das dreiwertige Arsen im Destillat nach der Kaliumbromatmethode (S. 442) titriert. Für die Zinnbestimmung benutze man einen 0,5-l-Stehkolben und dazu passenden, grauen Kautschukstopfen mit 3 Durchbohrungen, für 1 Glaszuleitungsrohr, 1 Aufsatztrichter mit Hahn und 1 Gasableitungsrohr, am besten eine Volhardsche Ente, welches die austretenden Gase zu 2, mit Kupfervitriollösung beschickten Waschflaschen führt. Man bringt die Einwage von etwa 0,5 g des feinen Pulvers in den Kolben, setzt den Stopfen auf und verdrängt die Luft durch in Wasser gewaschenes Kohlendioxyd, dann läßt man 100 ccm 25%ige Salzsäure einfließen, unter ständigem Einleiten von CO_2 , erwärmt allmählich bis zum Sieden, kocht nach der vollständigen Lösung 5 Minuten und kühlt ab. Darauf entfernt man den Stopfen und titriert das dreiwertige Zinn sogleich mit gestellter Eisenchloridlösung nach S. 419. In den beiden Waschflaschen wird der furchtbar giftige Arsenwasser-

¹⁾ Jones-Reduktor ist eine mit Abflußhahn versehene Glasröhre von 50 cm Länge, 2 cm lichter Weite, die mit leichtamalgamiertem, gesiebttem und eisenfreiem Zink beschickt ist. Etwa 600 g Zink werden kurze Zeit mit 250 ccm einer Lösung geschüttelt, welche durch Auflösen von 0,5 g Quecksilber in 25 ccm konzentrierter HNO_3 und Verdünnen mit Wasser hergestellt wurde.

stoff absorbiert und unter Bildung von Kupferarsenid zerlegt. Man überlasse derartige Bestimmungen keinem Ungeübten und arbeite unter einem gut gelüfteten Digestorium!

7. Zinnkrätze und Zinnasche¹⁾. Die beim Verzinnen von Eisen (Weißblechfabrikation), Kupfer, Messing und Bronze auf feurig-flüssigem Wege fallenden Aschen oder Krätzen enthalten viel Zinn (als Oxydul, Oxyd und Metall), ferner Eisenoxyd und Kupferoxyd, vermischt mit Koks, Salmiak, Fett usw.

Nach Rürup (Chem. Ztg. 20, 406; 1896) wird eine Durchschnittsprobe im Gewicht von 500 g nach Kerls Vorschrift (Metallurgische Probierkunst, 2. Aufl., S. 482) mit 100 g Weinstein, 400 g Soda und 60 g Kreide innig gemischt in einen entsprechend großen hessischen Tiegel gebracht, eine Decke von Soda und 100 g Borax gegeben, der Tiegel in das Koksfeuer eines gutziehenden Windofens gestellt und seine Beschickung in einer halben Stunde (oder etwas mehr) dünnflüssig eingeschmolzen. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen, in ein passendes Gestell gesetzt und darin in 20 Minuten durch Luftkühlung mittels eines Wasserstrahlgebläses so weit abgekühlt, daß man ihn zur vollständigen Abkühlung in kaltes Wasser stellen kann. Man zerschlägt dann den Tiegel, reinigt den Metallkönig von der anhaftenden Schlacke und wägt ihn. Darauf bohrt man den König an mehreren Stellen an, wägt 1 g Späne ab, zerlegt sie mit Salpetersäure (s. „Bronzeanalyse“), scheidet die Zinnsäure ab, dampft das Filtrat davon mit Schwefelsäure ab und fällt das Kupfer elektrolytisch. Die getrocknete Zinnsäure wird geglüht und gewogen. (Wiederauflösen der gefällten Zinnsäure in starker Salzsäure, Reduzieren mit Eisen, Filtrieren und Titrieren des Zinnchlorürs mit Eisenchlorid (siehe S. 419) dürfte ein genaueres Resultat ergeben.)

W. Witter, Hamburg, entnimmt von gestampften und gesiebten Zinnaschen und Krätzen eine Durchschnittsprobe von 25 g im Verhältnis des Groben zum Feinen, mischt mit 5% Kohlenstaub und verschmilzt mit Cyankalium (75–100 g) in einem, in den Windofen gestellten Tiegel. Von dem gewogenen König werden Bohrspäne entnommen und der Zinngehalt darin analytisch bestimmt. (Siehe „Weißmetall“, S. 426.)

8. Zinndroß (das durch längeren Gebrauch zur Verzinnung von Kupfer usw. auf feurigem Wege entstandene, stark verunreinigte Zinn) enthält Kupfer, Zink, Eisen usw. Bei der Erneuerung des Bades wird diese Legierung ausgeschöpft und in Barren gegossen. Zur Untersuchung bohrt man mehrere Barren durch, wägt 1 g ein und verfährt wie bei einer Bronzeanalyse; ein höherer Eisenoxydgehalt der geglühten Zinnsäure gibt sich an der bräunlichen Farbe zu erkennen.

9. Zinnschlacken sind sehr eisenreiche Silicatschlacken, die (außer Tonerde, Kalk, Magnesia) meist über 1% Zinn als Oxydulsilicat und

¹⁾ Ausführliches über die in England übliche Untersuchung von zinnhaltigen Abfällen aller Art bringt „The Analysis of Ashes and Alloys by L. Parry, London 1908“. Beachtenswert, wenn auch in manchem anfechtbar, ist ferner „Die analytische Bestimmung von Zinn und Antimon von L. Parry. Deutsche Ausgabe durch Ernst Victor, Leipzig, Veit & Co. 1906“.

sehr schwankende Mengen von Antimon, Blei, Wolfram, seltener Zink und Kupfer als verschlackte Oxyde enthalten; in der Schlacke eingeschlossene Zinnkörnchen bleiben bei der Herstellung der Durchschnittsprobe auf dem Sieb zurück. Meist interessiert nur der Zinngehalt: Man bringt 1–2 g der sehr fein geriebenen Schlacke in einer Platinschale durch gelindes Erhitzen mit gleichen Teilen starker Salzsäure und Flußsäure in Lösung, verdünnt in einem Becherglase auf etwa 300 ccm, leitet $\frac{1}{2}$ Stunde flott H_2S ein, filtriert die Sulfide ab, wäscht aus, digeriert sie mit starker Salzsäure und wenig $KClO_3$, fällt aus der Lösung (ohne vorher vom Schwefel abzufiltrieren) Antimon und Kupfer durch Erwärmen mit Eisen, filtriert durch ein mit etwas Eisen bestreutes Filter, wäscht mit heißem HCl -haltenden Wasser aus und titriert das Zinn im vollständig abgekühlten Filtrate sogleich mit Eisenchlorid nach der von Victor (S. 419) mitgeteilten Methode. — Will man Pb , Cu , Bi , Sn und Sb bestimmen, so werden Sn und Sb aus dem H_2S -Niederschlage mit heißer Na_2S -Lösung ausgezogen und die Trennung, auch der Metalle im Sulfidrückstande, nach bekannten Methoden ausgeführt.

W. Witter schmilzt 1 g des sehr feinen Pulvers mit 5 g Ätznatron im Nickeltiegel, löst die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an, fällt das Sn (ev. auch Sb , Cu , Pb) durch Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht aus, löst das SnS_2 in Schwefelammon, filtriert usw. und wägt schließlich die erhaltene Zinnsäure. Bei einem Antimongehalt in der Schlacke erfolgt die Trennung vom Zinn durch Eisen nach der Methode von Tookey-Clark (s. Weißmetallanalyse“, S. 427).

Zinn in Zinn- und Weißmetallaschen, in Zinnschlamm, Schlacken, Zinnerz und Zinnhärtlingen nach Welwart (Chem. Ztg. 40, 458; 1916). 3–10 g Substanz, je nach dem Gehalt an Zinn, werden mit 30–100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in einer bedeckten Schale bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe gekocht, die 3–4fache Menge siedendes Wasser zugesetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, filtriert und mit HNO_3 -haltigem Wasser ausgewaschen. Mit Erde und Kohle verunreinigte Proben geben bei dieser Behandlung ein trübes Filtrat; man dampft solche mit HNO_3 auf dem Sandbade vorsichtig zur Trockne ab, nimmt nach der Abkühlung mit verdünnter HNO_3 auf, kocht mit Zusatz von heißem Wasser und filtriert. Die unreine, mit dem Ungelösten gemischte Zinnsäure wird getrocknet, das Filter für sich im Porzellantiegel eingeäschert, gegläht und gewogen. Sie wird darauf in der Achatschale mehlfein zerrieben und 0,3–0,35 g davon mit dem 6–10fachen Gewicht der Mischung von Schwefel und Soda (1 : 1) oder entwässertem $Na_2S_2O_3$ im Berliner Porzellantiegel in bekannter Weise aufgeschlossen. Die abgekühlte Schmelze (Tiegel und Deckel) wird darauf in einem bedeckten Becherglase mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) bis zum vollständigen Austreiben des H_2S gekocht; bei sehr eisenreichen Substanzen wird der heiße, wässrige Auszug der Schmelze ebenso behandelt. Darauf bringt man die salzsaure Lösung verlustlos in einen Erlenmeyerkolben (Tiegel und Deckel auf einem Trichter wiederholt mit heißem Wasser abgespült), setzt 25 ccm starke Salzsäure und 2–2,5 g feingepulvertes Antimon

(Kahlbaum) hinzu, erhält $\frac{1}{2}$ Stunde im CO_2 -Strome in mäßigem Kochen, läßt unter Wasserkühlung im CO_2 -Strome erkalten und titriert das Zinnchlorür in der Lösung nach Zusatz von Stärkelösung mit einer etwa $n/10$ -Jod-Jodkaliumlösung oder mit einer etwa $n/10$ -Kaliumbijdodatlösung. Diese Jodlösung (oder die von Kaliumbijdodat) muß nach Weltwart auf eine Zinnchlorürlösung eingestellt werden, die man wie folgt herstellt: Etwa 0,3 g chemisch reines Zinn werden in einem kleinen, bedeckten Becherglase in 10 ccm H_2SO_4 siedend gelöst; nach dem Erkalten verdünnt man mit 50 ccm Wasser, setzt 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht einige Minuten, um das bei der Auflösung des Zinns gebildete Schwefeldioxyd vollständig auszutreiben. In die darauf in einen Erlenmeyerkolben gebrachte, nochmals mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure versetzte Lösung gibt man 2–3 g feingepulvertes Antimon (Marke Kahlbaum), kocht eine halbe Stunde mäßig, kühlt dann durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser ab und läßt in einer CO_2 -Atmosphäre erkalten. (Verf. reinigt das aus Marmor und Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd durch Waschen in, mit Zinnchlorürlösung und mit Kupfersulfatlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure beschickten Waschflaschen.) Die Resultate von 10 Zinnbestimmungen, welche vom Verfasser und zwei anderen Analytikern mit Materialien von 10–88 $\frac{1}{10}$ Zinngehalt nach seiner Methode ausgeführt wurden, zeigen recht gute Übereinstimmung.

Anmerkung des Verfassers: Bei der Bestimmung des Zinns in Zinnstein (Kassiterit) dürfte es sich empfehlen, den beim Zersetzen der Sulfidschmelze verbleibenden Rückstand nach dem Glühen und Feinreiben in der Achatschale nochmals mit dem Soda-Schwefel-Gemisch aufzuschließen; dies dürfte auch bei Schlacken und Zinnhärtlingen angebracht sein. Der höchst selten zur Untersuchung kommende Zinnkies läßt sich leicht aufschließen und zersetzen. Den wiederholt festgestellten, geringen Gehalt an Kaliumjodat im, als „rein“ bezeichneten käuflichen Jodkalium hat Referent in den von ihm bezogenen Präparaten früherer Zeit niemals gefunden.

10. In Zinnbädern, Schlämmen und der aus den Abfallwässern der Beizbäder durch Fällen mit Kalk gewonnenen Zinnpaste (Metazinn-säure) bestimmt man maßanalytisch mittels Ferrichlorid nach dem in Treadwell, Quant. Analyse, 1921, 603 mitgeteilten Verfahren von O. Meister.

Maßanalytische Bestimmungsmethoden¹⁾.

Sie werden sämtlich durch die Neigung der stark salzsauren Zinnchlorürlösungen, sich an der Luft schnell zu oxydieren, in ihrer Genauigkeit beeinflusst. Leidlich genau ist die Titration heißer, stark salzsaurer SnCl_2 -Lösung mit Eisenchloridlösung, von der 1 ccm etwa 10 mg Sn entspricht. Ein Tropfen im Überschuß färbt bei Tageslicht

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. 1. — Mohr-Classen, Die Titrirmethoden. — H. Beckurts, Methoden der Maßanalyse, 1910, I, 336. — F. T. Treadwell, Quant. Analyse, 9. Aufl., 1921.

deutlich gelb, wenn die Zinnlösung konzentriert ist und nicht viel Zinn enthält. Bei viel Zinn stört die Färbung des Eisenchlorürs. Praktisch erprobt ist ferner die von Victor (S. 419) mitgeteilte kombinierte Methode der Zinnhütten, nach der in der Kälte mit Eisenchlorid titriert und der Endpunkt der Titration mittels eines Jodindicators und Stärkelösung erkannt wird.

Elektrolytische Zinnbestimmung (S. 63).

Nachweis kleinster Mengen von Zinn.

Nach Novillon (Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 603) kann man durch die Sublimatreaktion noch 1 mg zweiwertiges Zinn in 50 ccm salzsaurer Flüssigkeit, durch die Trübung von sich abscheidendem HgCl nachweisen; sehr empfindlich ist auch die Reaktion mit Goldchloridlösung, bei der die minimale Goldpurpurfällung im durchfallenden Lichte blaugrün erscheint.

Feigl (Chem. Ztg. 43, 861; 1919) benutzt den von Tschugaëff und Orelkin angegebenen Nachweis kleinster Mengen von Ferroeisen in Gegenwart von Ferrieisen mittels Stannochlorid und Dimethylglyoxim umgekehrt zum indirekten Nachweis kleinster Mengen von Zinn im Gange der qualitativen Analyse: „Nach Auflösung der Sulfide des Antimons und Zinns in starker warmer Salzsäure versetzt man einen Teil der unfiltrierten Lösung mit Eisendraht zur Prüfung auf Antimon. In dem anderen Teil fällt man durch blei- und eisenfreies Zink gemeinsam das Antimon und Zinn und löst aus dem Metallschwamm durch starke Salzsäure das Zinn (etwa gleichzeitig gelöstes Antimon stört die nachfolgende Reaktion nicht). Die Lösung gießt man in eine sehr verdünnte, heiße Ferrichloridlösung, fügt etwas festes Seignettesalz oder Citronensäure hinzu und versetzt hierauf, nach dem Abkühlen, mit einer ammoniakalischen, alkoholischen Dimethylglyoximlösung, die zweckmäßig (nach Fortini, Chem. Ztg. 36, 1461; 1912) durch Auflösen von 0,5 g Dimethylglyoxim in 5 ccm 98⁰/₁₀igem Alkohol und Zusatz von 5 ccm konzentriertem Ammoniak hergestellt ist. Bei Anwesenheit von Stannoeisen gibt das gebildete Ferroion eine schöne Rotfärbung (fast carminrot), die sich beim Umschütteln in der ganzen Flüssigkeit verteilt, und deren Stärke von dem Gehalt an Zinnchlorür abhängt.“
Noch 0,00001 mg Zinn in 1 ccm Flüssigkeit kann so noch erkannt werden. — Durch die reduzierende Einwirkung von SnCl_2 auf MoO_3 -Lösungen, wobei blaugrüne bis tiefblaue Färbung eintritt, läßt sich nach Zenghelis (Zeitschr. phys.-chem. Unters. 24, 137; 1911) noch 0,001 mg Zinn nachweisen.

Arsen.

Die im Handel vorkommenden Arsenverbindungen (Arsenikalien) werden nur zum kleinsten Teile direkt aus Arsenerzen gewonnen; sie entstammen in überwiegender Menge der beim Rösten arsenhaltiger Erze als Nebenprodukt in den Giftkanälen gewonnenen rohen arsenigen Säure (Giftmehl).

Eigentliche Arsenerze sind:

Gediegen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein), oft Antimon und Silber sowie wenig Eisen, seltener Nickel und Kobalt enthaltend.

Arsenkies (Mißpickel, Arsenopyrit), $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$, mit 46% Arsen, 34,4% Eisen und 19,6% Schwefel. Begleitet sehr häufig Zinnstein, Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Fahlerz usw.

Arsenikalkies, Arsenikeisen, Leukopyrit, FeAs_2 , mit 72,8% Arsen und Löllingit, Fe_2As_3 , mit 66,8% Arsen. Führt nicht selten etwas Gold; das Reichensteiner Erz enthält 0,0022—0,0024% Gold.

Die natürlichen Sulfide des Arsens, Realgar (As_2S_2) und Auripigment (As_2S_3), werden auch direkt verwendet.

Außerdem findet sich Arsen in vielen anderen Erzen (Speiskobalt, Kupfernichel, Fahlerzen usw.) und wird bei deren Verhüttung zum Teil gewonnen.

Zur Untersuchung gelangen: Arsenerze, Arsen, Giftmehl, weißes, gelbes und rotes Arsenikglas. Von besonderer Wichtigkeit ist der Nachweis des Arsens in Farben usw. und den rohen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) des Handels.

Über trockene oder dokimastische Proben (vgl. Kerl, Probierbuch, 3. Aufl., S. 170ff.). Diese bezwecken die Bestimmung der aus Erzen gewinnbaren Mengen von Arsen, arseniger Säure oder Arsen-schwefelverbindungen.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Man bestimmt das Arsen als Trisulfid (As_2S_3), Magnesiumpyroarsenat ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$) und als Silberarsenat (Ag_3AsO_4). Die Bestimmung als wasserhaltiges Ammonmagnesiumarsenat ist nicht empfehlenswert.

1. Als Trisulfid, As_2S_3 , kann man das Arsen aus Lösungen der arsenigen Säure (z. B. in Salzsäure) abscheiden, wenn keine den Schwefelwasserstoff oxydierenden Substanzen zugegen sind. Eine solche Lösung erhält man z. B. durch Abdestillieren des Arsens als AsCl_3 und Kondensieren des Destillats, AsCl_3 und HCl , in luftfreiem Wasser. Durch sofortiges Einleiten von Schwefelwasserstoff wird alles Arsen als As_2S_3 gefällt; beigemischte Spuren von Schwefel kann man dem mit H_2S -haltigem Wasser¹⁾ ausgewaschenen Niederschlage, der auf einem bei 105° getrockneten Filter oder Goochtiegel gesammelt wurde, durch heißen Alkohol entziehen. Man trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

$$\text{As}_2\text{S}_3 \times 0,6092 \text{ (log} = 0,78475 - 1) = \text{As.}$$

Kleine Mengen von As_2S_3 löst man in Ammoniak, dampft die Lösung ab, oxydiert den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die gebildete As_2O_5 als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ oder Ag_3AsO_4 (siehe unten).

¹⁾ E. Schmidt (Arch. f. Pharm. 255, 45; 1917) hat festgestellt, daß frischgefälltes Trisulfid beim Auswaschen mit Wasser, besonders mit heißem, mit salzsäurehaltigem Wasser, mit Salzsäure und mit Alkohol teilweise und unter Bildung von As_2O_3 zersetzt wird; dieser Vorgang wird durch die Anwesenheit geringer Mengen von H_2S in der Waschflüssigkeit praktisch verhindert.

As_2S_3 kann auf dem Filter durch Übergießen mit einer erwärmten Mischung von Ammoniak und 30%igem Wasserstoffsperoxyd gelöst werden; aus der abgekühlten Lösung fällt man die Arsensäure wie gewöhnlich durch Zusatz von Magnesiamischung, kohlenstofffreiem Ammoniak und Alkohol.

2. Als Ammoniummagnesiumarsenat wird das Arsen sehr häufig abgeschieden und (bei Gegenwart von Weinsäure) auch von Antimon und Zinn getrennt. Es wird stets in das Pyroarsenat übergeführt und als solches gewogen. Man löst die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und KClO_3 (As_2S_3 und As_2S_5 werden mit rauchender Salpetersäure behandelt) und steigert die Temperatur nicht so weit, daß der ungelöst bleibende, beinahe weiße Schwefel schmilzt. Wenn Sb und Sn zugegen sind, setzt man etwas Weinsäure zu der Lösung, verdünnt etwas, filtriert durch ein kleines Filter in ein Becherglas und wäscht das Filter mit wenig Wasser aus.

Dann setzt man eine hinreichende Menge Magnesiamischung hinzu (bereitet durch Auflösung von 110 Teilen krystallisiertem Chlormagnesium und 140 Teilen Salmiak in 1300 Teilen Wasser und 700 Teilen konzentriertem Ammoniak), übersättigt stark mit Ammoniak, setzt $\frac{1}{4}$ des Volumens absoluten Alkohols zu, rührt um und läßt bedeckt 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen. Auf Kosten der Genauigkeit, aber ohne bedeutenden Fehler kann man schon nach 6–12 Stunden abfiltrieren und mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak mit 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Alkohol auswaschen. Von dem im Luftbade getrockneten Filter bringt man die Substanz soweit wie möglich herunter auf Glanzpapier, setzt das Filter wieder in den Trichter, übergießt es mit verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab, bringt die Substanz in den Tiegel, legt den Deckel auf und erhitzt zur Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser bei langsam, bis zur dunklen Rotglut steigender Temperatur; dann nimmt man den Deckel ab, erhitzt zum starken Glühen, zuletzt über einem „Blaubrenner“ oder Bunsenbrenner mit großer Flamme, besser in einem elektrischen Widerstandsofen von Heraeus, in dem keine reduzierenden Gase auftreten. (Wenn der Tiegel mit aufgelegtem Deckel geglüht wird, kann eine sehr starke Arsenverflüchtigung, veranlaßt durch die reduzierenden Verbrennungsgase, stattfinden!) Der noch über 100° heiße Tiegel wird in einen Schwefelsäureexsiccator gestellt und nach einer halben Stunde bedeckt gewogen.

$$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 \times 0,4827 \text{ (log} = 0,68372 - 1) = \text{As.}$$

3. Bestimmung als Silberarsenat, Ag_3AsO_4 . Versetzt man eine chloridfreie Lösung von Arsensäure nach dem annähernden Neutralisieren mit Ammoniak mit einer Silbernitratlösung und neutralisiert dann genau mit Ammoniak, so erhält man einen schokoladenbraunen Niederschlag von Ag_3AsO_4 , der sich beim Erwärmen der Lösung gut absetzt. Man sammelt das eventuell durch Dekantieren ausgewaschene Arsenat auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt.

$$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \times 0,1621 \text{ (log} = 0,20962 - 1) = \text{As.}$$

Auch durch Ansammeln des Arsenats in einem gewogenen Tiegel, Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes im Luftbade kann sein Gewicht ermittelt werden; noch schneller ergibt sich der Arsengehalt, wenn man das ausgewaschene Silberarsenat in verdünnter Salpetersäure löst, zu der verdünnten Lösung etwas Ferrisulfatlösung zusetzt und das gelöste Silber durch Titration mit einer auf Silber gestellten Rhodanammonlösung (Volhards Methode, siehe S. 269) bestimmt.

$$\text{Ag} \times 0,2316 (\log = 0,36477 - 1) = \text{As},$$

$$\text{Ag} \times 0,3058 (\log = 0,48540 - 1) = \text{As}_2\text{O}_3.$$

Man nimmt einen reichlichen Überschuß von Silbernitratlösung für die Fällung und prüft das Filtrat vom Ag_3AsO_4 durch Zusatz einiger Tropfen von verdünntem Ammoniak, wodurch keine neue braune Trübung von Ag_3AsO_4 entstehen darf. (In der schwach überneutralisierten Lösung fällt kein Ag_2O aus, weil kleine Mengen davon, nach Le Roy W. Mc Cay, in der NH_4NO_3 -haltigen Lösung löslich sind.)

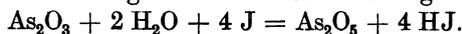
Wegen des hohen Molekulargewichtes und des geringen As-Gehaltes des Ag_3AsO_4 löst Finkener kleine Mengen von Ammoniummagnesiumarsenat nach dem Trocknen in verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab, setzt Silbernitrat im Überschuß zu und dampft mehrfach mit je 10–20 ccm Wasser ab, bis beim erneuten Zusatze von Wasser zum Abdampfungsrückstande keine Neubildung von Arsenat (bzw. kein Dunklerwerden des vorhandenen Ag_3AsO_4) mehr beobachtet wird; dann wird durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Eine etwaige Verunreinigung des Arsenats durch Chlorsilber gibt sich beim Auflösen des gewogenen Ag_3AsO_4 in schwacher Salpetersäure zu erkennen; man würde entweder das Chlorsilber auf einem kleinen Filter sammeln, als Ag wägen und von dem Gewichte des unreinen Arsenats in Abzug bringen oder, wie oben, die salpetersaure Lösung des Arsenats titrieren.

Anmerkung. Ein Chloridgehalt der betreffenden Lösung kann vorher, vor der Neutralisation mit Ammoniak, durch Zusatz von Silbernitratlösung konstatiert und das entstandene Chlorsilber abfiltriert werden. — Schwefelsäurehaltige Lösungen müssen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats verdünnt werden.

Colorimetrische Bestimmungen des Arsens nach den Methoden von Hefti und von Sanger und Black, ferner die elektrolytische Bestimmung von Thorpe und Hefti sind in Bd. 1 S. 851 ff. sowie in F. P. Treadwell (Quant. Anal. 1921, 173) beschrieben.

II. Maßanalytische Methoden.

1. Für arsenige Säure. Die beste Methode ist die von Mohr, bestehend in einer Oxydation der durch NaHCO_3 alkalisch gemachten Lösung durch Jod bei Gegenwart von Stärkelösung als Indicator:



(Zinnoxidul und antimonige Säure dürfen nicht zugegen sein; ihre mit

Seignettesalz versetzt und dann mit NaHCO_3 schwach alkalisch gemachte Lösung kann ebenfalls mit Jodlösung titriert werden.)

Über Bereitung und Titerstellung der Jodlösung vgl. Bd. I, S. 159.

Die zu titrierende Lösung (z. B. von Giftmehl oder Flugstaub usw.) enthält zweckmäßig 0,1 g As_2O_3 ; sie wird mit Sodalösung oder festem Ammoncarbonat annähernd neutralisiert, dann mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von NaHCO_3 (hergestellt aus dem gepulverten käuflichen, durch Abspülen mit Wasser von anhaftender Soda befreiten Salz) versetzt, Stärkelösung zugefügt und titriert. Alkalische Lösungen werden vorher mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit NaHCO_3 -Lösung versetzt usw.

Lösungen von Arsensäure werden zur Austreibung der Salpetersäure mit etwas Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit einem großen Überschusse gesättigter wässriger schwefliger Säure aufgenommen, gelinde erwärmt, die schweflige Säure im Kolben vollständig fortgekocht, die Lösung abgekühlt, neutralisiert usw. wie oben.

Nissenson und Mittasch (Volumetrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Nickelseise, Chem. Ztg. 28, 184; 1904) titrieren in der Auflösung der Sulfide in heißer konzentrierter Schwefelsäure nach dem Verjagen von SO_2 und Verdünnen mit Wasser dreiwertiges Arsen und Antimon zusammen mit $n_{/10}$ -Kaliumbromatlösung (Methode Györy)¹⁾ in Gegenwart einiger Tropfen Indigolösung. 1 ccm der Bromatlösung entspricht 3,748 ($\log = 0,57380 - 1$) mg Arsen und 6,01 mg Antimon. Zur Antimonbestimmung wird eine zweite Probe von 1 g Gewicht mit Bromsalzsäure behandelt und zur Vertreibung des Arsens längere Zeit unter dem Abzuge erhitzt; nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dieses wird dann in 50 ccm kaltgesättigter Schwefelnatriumlösung aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, in eine Platinschale filtriert, siedendes Wasser zugesetzt und mit einer Stromdichte von ungefähr 1,6 A/qdm 40 Minuten elektrolysiert. Aus dem Gewicht des Antimons berechnet man die bei der gemeinsamen Titration vorhandene Menge Arsen, indem man die berechnete Menge Kaliumbromatlösung, die für dreiwertiges Antimon verbraucht wurde, von dem Gesamtverbrauch (in Kubikzentimeter) für $\text{As} + \text{Sb}$ in Abzug bringt. — Die für die Bestimmung des Antimons sehr häufig angewendete Titration nach Györy kann auch für die des dreiwertigen Arsens gelegentlich empfohlen werden. Zur Beschleunigung der Reaktion mit dem Kaliumbromat kann man die stark salzsaure Lösung bis auf $60 - 70^\circ$ erwärmen, ohne Verflüchtigung von AsCl_3 befürchten zu müssen. Als Indicator nehme man einige Tropfen Indigolösung (indigischwefelsaures Natron, in Wasser gelöst). Doppelte Ausführung (doppelte Einwage oder Teilung vorhandener Arsenlösung) ist zweckmäßig, weil der Endpunkt, Umschlag des Indicators in Gelb, leicht überschritten wird. Die so erhaltenen Resultate sind völlig zufriedenstellend.

¹⁾ Methode von Györy, Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 415; 1893; H. Wölb-ling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1914, S. 204 ff. Siehe auch „Hartblei“ S. 396.

2. Für Arsensäure. Die Methode von Baedeker und Brügelmann beruht auf der Fällung der Arsensäure durch eine Lösung von Uranylacetat oder Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) unter Ermittlung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyaniumlösung.

Die Uranlösung soll im Liter etwa 20 g Uranoxyd enthalten. Zur Titerstellung löst man eine abgewogene Menge (etwa 0,2 g) As_2O_3 im Kolben in starker Salpetersäure unter Kochen auf, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser, neutralisiert mit Natronlauge oder Ammoniak, macht stark essigsauer, läßt Uranlösung zu der kalten Lösung fließen, bis der größte Teil der As_2O_5 gefällt ist, erhitzt einige Minuten zum Kochen und titriert dann mit Uranlösung weiter, bis eben eine rötlich-braune Färbung mit den Tropfen von Ferrocyaniumlösung auf der Porzellanplatte eintritt. (Da für diese Titerstellung Vorproben notwendig sind, tut man gut, sich eine größere Quantität von As_2O_5 oder Natriumarsenatlösung herzustellen; bei der Vorprobe werden immer je 2–5 ccm Uranlösung zugesetzt und dann mit Ferrocyaniumlösung probiert.)

Sehr zweckmäßig ist die jodometrische Methode von Rosenthaler (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 319; 1906), welche auf der Reaktion: $\text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{J}_2$ beruht.

III. Spezielle Methoden.

1. Für Erze, Speisen, Abbrände usw. (vgl. auch Bd. I, S. 713).

a) Man löst 1 g der sehr fein gepulverten Substanz in Königswasser oder in Salpetersäure und Weinsäure, verdünnt die Lösung stark, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, extrahiert den Niederschlag mit heißer Schwefelkaliumlösung, fällt aus der erhaltenen Lösung die Schwefelverbindungen von As (Sb u. Sn?) mit verdünnter Schwefelsäure, behandelt den Niederschlag mit Salzsäure und KClO_3 , fällt aus der mit Weinsäure versetzten, etwas verdünnten Lösung das Arsen durch Magnesiamischung (siehe S. 440), Ammoniak und Alkohol und wägt schließlich als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Aus dem Filtrate läßt sich Antimon und Zinn bestimmen, wie unter „Weißmetallanalyse“ beschrieben ist.

b) Verfahren der Freiburger Hüttenwerke von F. Reich und Th. Richter für rohe und geröstete Erze: 0,5–1 g Substanz wird in einem geräumigen Porzellantiegel mit Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) übergossen, ein Uhrglas aufgelegt, auf dem Sandbade erhitzt, nach der Zersetzung das Uhrglas abgenommen und der Tiegelinhalt auf dem Sandbade eingedampft. Dann setzt man das 3fache Gewicht reine (chlorfreie) entwässerte Soda und ebensoviel Salpeter hinzu und erhitzt über dem Brenner oder sehr bequem in der Muffel bis zum ruhigen Fließen der Schmelze. Die erkaltete Masse wird mit heißem, sodahaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert, das CO_2 durch Kochen ausgetrieben, abgekühlt, Silbernitratlösung zugesetzt, mit Ammoniak im ganz kleinen Überschuß versetzt und dadurch die Arsensäure (nach Methode 3, S. 440) als Ag_3AsO_4 gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter gebracht, das Filter auf einem An-

siedescherben verascht, die Substanz und etwa 10 g Probierblei zugesetzt, angesotten und der erhaltene Werkbleikönig auf der Kapelle abgetrieben (siehe „Silber“, Ansiedeprobe, S. 246). Aus dem Gewicht des erhaltenen Silberkornes ergibt sich das in der Einwage enthaltene Arsen. 100 Teile Silber entsprechen 23,17 ($\log = 1,36477$) Teilen Arsen bzw. 30,58 ($\log = 1,48540$) Teilen As_2O_3 .

Pearce kocht die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung der Schmelze, neutralisiert nach der Abkühlung mit Ammoniak, filtriert etwa ausgefallene Tonerdeverbindungen ab, fällt nach 3, S. 440), löst das Ag_3AsO_4 in verdünnter Salpetersäure und titriert das Silber nach Volhard.

Rohe Erze können auch mit dem 10fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Salpeter gemischt und mit einer starken Lage davon bedeckt ganz allmählich im unbedeckten Tiegel erhitzt und schließlich geschmolzen werden. Weitere Behandlung wie oben.

Bullheimer (private Mitteilung) schließt von Erzen mit sehr niedrigem Arsengehalt (unter 0,2%) 5–10 g mit Salpetersäure auf, dampft mit einem Überschuß von Schwefelsäure ab, löst die Salzmasse in Salzsäure und destilliert das Arsen nach dem Zusatze von Ferrochlorid über. Das Arsen wird mit H_2S gefällt, aber schließlich als Magnesiumpyroarsenat gewogen. Bei Arsengehalten zwischen 0,2 und 0,5% wendet Bullheimer das Freiburger Verfahren an, titriert aber das Silber (nach Volhard) in dem in HNO_3 gelösten Arsenat. Bei größeren Arsengehalten fallen die Bestimmungen leicht zu hoch aus, da der Niederschlag häufig etwas mehr Silber enthält, als er dem Arsengehalte nach enthalten sollte.

Aus Erzen mit hohem Arsengehalt gibt auch die Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ häufig ein zu hohes Resultat. Bullheimer löst deshalb den mit Magnesiummixtur erhaltenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak und einem kleinen Zusatze des Fällungsmittels.

c) Schmelzen des Erzpulvers mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel, Auslaugen der Schmelze mit heißem Wasser usw. wird seltener ausgeführt, gewöhnlich nur, wenn Blei, Kupfer, Eisen bzw. Antimon und Zinn in der Probe außer Arsen bestimmt werden sollen.

d) Abbrände werden nach einer der vorstehenden Methoden untersucht oder zweckmäßiger aus ihrer Lösung in Königswasser nach dem Eindampfen durch Zusatz von Eisenchlorür, rauchender Salzsäure und Abdestillieren alles Arsen als Chlorür (siehe S. 447) verflüchtigt und in dem Destillate das Arsen als As_2S_3 (analytische Methode 1a) bestimmt oder schneller nach Mohr (maßanalytische Methode 2a) titriert.

e) Arsen-Erze (Scherbenkobalt, Arsenkies, Arsenikalkies) und Speisen werden nach Nissenson und Crotogino (Chem. Ztg. 26, 847; 1902) durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. „5 g der möglichst feingeriebenen und bei 100° getrockneten Speise werden mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Rundkolben oder einem kleinen Erlenmeyer, den man mit einem Trichterchen zu-

deckt, übergossen und so lange erhitzt, bis das metallische Aussehen der Speise verschwunden ist; man erreicht dies je nach der Temperatur, der Natur und der Feinheit der Substanz in $\frac{1}{2}$ bis höchstens 3 Stunden. Man läßt dann erkalten und fügt heißes Wasser zu (beim Zufügen von kaltem Wasser scheidet sich leicht arsenige Säure ab), läßt absitzen und filtriert. In das siedend heiße Filtrat leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis sich der Niederschlag zusammenballt, was meist in etwa 10 Minuten geschehen ist, filtriert in einen 0,5-l-Kolben und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Das Filtrat kocht man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs auf, versetzt zur Oxydation des Eisens mit einer genügenden Menge von Ammonpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd, fügt 200 ccm Ammoniak hinzu und füllt nach nochmaligem Aufkochen und Wiedererkalten zu $\frac{1}{2}$ l auf. Dann filtriert man 100 ccm der Lösung durch ein trockenes Filter ab und fällt in der üblichen Weise das Nickel und Kobalt elektrolytisch, indem man die auf ca. 180 ccm verdünnte Lösung in einer Classenschen Schale mit einer Stromdichte von 1 Amp. auf 100 qcm, je nach der Menge des vorhandenen Nickels (Kobalts) 1–2 Stunden elektrolysiert. Den H_2S -Niederschlag löst man in Salzsäure und KClO_3 , verjagt das Chlor, füllt zu $\frac{1}{2}$ l auf, filtriert 100 ccm ab, neutralisiert diese nach Zusatz von Weinsäure mit Ammoniak und fällt mit Magnesiamischung, Ammoniak und Alkohol das Arsen als Ammonmagnesiumarsenat. Im Filtrate bestimmt man das Kupfer, wenn seine Menge sehr gering ist, colorimetrisch. Bei größeren Mengen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und fällt in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet, verascht, glüht und wägt das CuO .“ Ist Antimon vorhanden, so digeriert man den H_2S -Niederschlag nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoncarbonatlösung zur Abtrennung des Arsens, extrahiert den Rückstand mit 20 ccm konzentrierter Schwefelnatriumlösung und fällt aus dieser Lösung das Antimon elektrolytisch (siehe S. 67). Zur Bestimmung von Kupfer, bzw. auch Wismut und Cadmium werden die auf dem Filter verbliebenen Schwefelmetalle mit Salpetersäure gelöst usw. — Das Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure eignet sich auch ganz vorzüglich für Schwefelkies, Kupferkies, gemischte Zink-Bleierze u. a. m.

2. Für Arsen, oder Fliegenstein. Dieses Hüttenprodukt kann durch bei der Sublimation mitgerissene Arsenkiespartikelchen verunreinigt sein. Spuren von Schwefel weist man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure und Fällung der heißen und verdünnten salzsauren Lösung durch BaCl_2 -Lösung nach. Eisen findet man als wägbares FeS , wenn man einige Gramm der Probe, mit dem gleichen Gewichte Schwefel gemischt, im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrom allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und den Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten läßt.

Ein Silbergehalt im natürlichen, gediegenen Arsen wird durch die Anseideprobe und Kupellation (siehe S. 246 ff.) bestimmt.

3. Für rohe arsenige Säure (Giftmehl) und Flugstaub. Etwa 0,5 g Substanz wird im Kolben durch fortgesetztes Kochen in überschüssiger

Kalilauge gelöst, die gewöhnlich durch Ruß, Sand, Eisenoxyd usw. getrübe Lösung wird nach dem Abkühlen zu annähernd 100 ccm verdünnt und durch tropfenweise zugesetzte Salzsäure ganz schwach angesäuert. Dann setzt man 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem NaHCO_3 hinzu, verdünnt zu 500 ccm, entnimmt davon 25 ccm und titriert die arsenige Säure nach dem Verfahren von Mohr (maßanalytische Methode S. 441).

Das Arsenmehl des Handels ist ziemlich reine As_2O_3 , meist nur durch eine minimale Menge Flugasche (von der Feuerung des Röstofens) und durch Spuren von Schwefelarsen verunreinigt. Beide erkennt man bei der Auflösung in heißer Salzsäure, wobei Schwefelarsen sich in Flocken abscheidet. Beim vorsichtigen Sublimieren aus einer Porzellanschale gibt S-haltiges Arsenmehl im Anfange einen rötlich gefärbten Anflug auf der, als Deckel benutzten Schale.

Weißes Arsenikglas ist nahezu chemisch reine As_2O_3 .

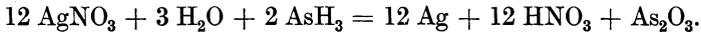
4. Für künstlich hergestelltes Realgar (rotes Arsenglas) und Auringment (gelbes Arsenglas). Diese entsprechen in ihrer Zusammensetzung den natürlichen S-Verbindungen (AsS bzw. As_2S_3) nur annähernd, beide, namentlich das gelbe Arsenglas enthält viel arsenige Säure. Verunreinigungen (Erzpartikel usw.) bleiben beim Kochen der feingepulverten Substanzen mit Kalilauge und Schwefel ungelöst zurück. Zur Schwefelbestimmung löst man 0,1–0,2 g Substanz in Königswasser und behandelt die Lösung weiter, wie S. 445 unter „2“, Arsen. beschrieben wurde. Zur Arsenbestimmung kocht man eine kleine Einwage mit starker Salpetersäure ein, löst den Rückstand in Wasser, fällt die As_2O_5 durch Magnesiamischung (Methode 2, S. 440) oder titriert sie mit Uranlösung (Methode 2, S. 443). Erdige Verunreinigungen bleiben bei der Verflüchtigung einiger Gramm im Glühgeschälchen zurück.

5. Aus Fuchsin, Fuchsinrückständen und arsenverdächtigen Farben destilliert man das Arsen als AsCl_3 ab, indem man eine Mischung der Substanz mit Eisenvitriol und viel Kochsalz in einem sehr geräumigen Kolben mit reiner (arsenfreier) Schwefelsäure übergießt, den Kolben auf dem Sandbade erwärmt und die Dämpfe durch eine gut gekühlte Kühlschlange verdichtet. (Von den sehr arsenreichen Fuchsinrückständen genügt eine kleine Einwage.) In dem Destillate bestimmt man das Arsen als As_2S_3 (gewichtsanalytische Methode S. 439), oder man titriert nach dem Verfahren von Mohr (maßanalytische Methode II, 1), S. 441).

6. Für rohe Salzsäure und Schwefelsäure des Handels. (Ausführliches in Bd. I, S. 842ff. und S. 905ff.) Arsenhaltige Säuren entwickeln bei der Benutzung zum Abbeizen von Eisen, bei der Herstellung von Wasserstoff, der Fabrikation von Chlorzink aus Zinkaschen usw. entsprechende Mengen des furchtbar giftigen Arsenwasserstoffs und verursachen häufig schwere Erkrankungen und Todesfälle. Prauß fand im russischen Handel enorm stark verunreinigte Säuren, Schwefelsäure mit bis zu 120 g Arsen in 100 kg und Salzsäure, die bis zu 520 g Arsen in 100 kg enthielt! Zur Bestimmung des Arsengehaltes entwickelt Prauß mittels arsenfreien Zinks und der zu untersuchenden

(verdünnten) Säure mit Arsenwasserstoff beladenen Wasserstoff, leitet das Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, die mit einer gemessenen Menge titrierter neutraler Silberlösung beschickt sind, und titriert nach dem Versuche das noch in Lösung befindliche Silber im Filtrate vom ausgeschiedenen Metalle mit Rhodanammonlösung (nach Volhard) zurück.

Die Umsetzung von AsH_3 mit AgNO_3 ist folgende:



Prauß erhielt nach seinem Verfahren für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate, z. B. 0,10% statt 0,12% durch Gewichtsanalyse.

Natürlich kann man auch das Arsen durch längeres Einleiten von reinem Schwefelwasserstoff (aus CaS oder Na_2S bzw. NaHS und reiner Salzsäure bzw. Schwefelsäure entwickelt) aus den verdünnten und mäßig erwärmten Säuren als Schwefelarsen ausfällen und genau bestimmen.

7. Schrot (Hagel, Arsenblei) siehe unter „Blei“ S. 398.

Die Bestimmung des Arsens in Erzen, Hüttenprodukten usw. (vgl. Bd. I, S. 713) wird seit der Vervollkommnung der Destillationsmethode von E. Fischer (Ann. Chem. 208, 182; 1881), der zur Reduktion von fünfartigem Arsen Eisenchlorür in Vorschlag brachte, überwiegend und in vielen Laboratorien fast ausschließlich derart ausgeführt, daß man die, alles Arsen (auch als Arsensäure) enthaltende, stark salzsaure Lösung nach dem Zusatze einer zur Reduktion von As_2O_5 mehr als hinreichenden Menge eines geeigneten Mittels (Ferrochlorid, Ferrosulfat oder Mohrsches Salz, Cuprochlorid, Hydrazinbromid oder Hydrazinsulfat und Kaliumbromid) bis fast auf ein Drittel ihres Volumens abdestilliert, die Dämpfe von Arsenrichlorid und Salzsäure in einer Kühlschlange oder einem kurzen Liebigkühler verdichtet, das Destillat in vorgelegtem Wasser auffängt und das dreiwertige Arsen in dieser Lösung nach der Methode von Mohr (S. 441) oder ebensogut und schneller nach der von Györy (S. 442) titriert. Die mehr Zeit erfordernde Fällung des Arsens aus dem salzsauren Destillat mittels H_2S als As_2S_3 und seine Wägung als solches oder Überführung des Sulfids in Ammonmagnesiumarsenat und Wägung als Magnesiumpyroarsenat (S. 440) werden selten ausgeführt. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, das Arsen vorher durch H_2S -Fällung von einer anwesenden, großen Menge von Eisen usw. zu trennen, den (außer As, Sb, Sn, Cu, Bi usw. enthaltenden) Niederschlag mit Salzsäure und wenig KClO_3 zu lösen und diese Lösung der Destillation zu unterwerfen.

In Salzsäure lösliche, arsenhaltige Substanzen werden direkt im Destillationskolben (4–500 ccm Inhalt) in 25%iger Säure gelöst, das Reduktionsmittel in fester oder besser gelöster Form zugesetzt und das Volumen mit Salzsäure von annähernd dieser Konzentration auf etwa 200 ccm gebracht. Man setzt dann einen grauen Gummistopfen mit Volhardscher Ente auf, verbindet diese mit dem Kühler (Glas auf Glas) durch ein kurzes Stück Schlauch von bestem Paragummi und destilliert

etwa $\frac{2}{3}$ des Volumens ab. Alles Arsen, bis zu 0,5 g und darüber, geht als AsCl_3 über, und zwar in einer Destillation, ohne Wiederholung der Destillation mit Zusatz von Salzsäure. (Sind Antimon und Zinn zugegen, so darf die Temperatur der siedenden Lösung 110° nicht übersteigen, weil sonst kleine Mengen Sb oder Sn mit überdestillieren; [Wölbling, a. a. O., S. 100]. Nach M. Hoffmann [Inaug.-Dissert., Berlin 1911] verhindert man das Übersteigen dieser Temperatur ganz sicher, wenn man mit einer Auflösung von 12 g KCl auf 5 g FeCl_2 in 20%iger Salzsäure arbeitet; so können 0,3 g Arsen von 0,5 g Antimon getrennt werden und der Siedepunkt der salzsauren Lösung steigt nicht über 110° , selbst wenn alle Flüssigkeit abdestilliert wird!) Das (leider kostspielige) Hydrazinbromid (nach Jannasch), oder das Gemisch von Hydrazinsulfat mit Kaliumbromid (KBr von Rohmer empfohlen) im Verhältnis 3:1, hat sich als wirksamstes Reduktionsmittel herausgestellt. Nach Jannasch und Seidel (Ber. 43, 1218; 1910) bringt man das Analysenmaterial mit wenig Wasser in den Destillierkolben, setzt 100 ccm rauchende Salzsäure, ferner 3 g salzsaures oder schwefelsaures Hydrazin und 1 g Kaliumbromid hinzu, verbindet die Schliffstücke, erhitzt und destilliert innerhalb einer Stunde bis auf ca. 30 ccm ab. Alles Arsen ist übergegangen, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pb, Bi, Au, V und P bleiben im Kolben quantitativ im Rückstande und können darin, nach der Zerstörung des Hydrazins durch Eindampfen mit HNO_3 (wobei starkes Aufschäumen erfolgt) bestimmt werden.

Sehr beachtenswerte Mitteilungen über „Schnellmethoden zur Arsenbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation mit nachfolgender Titration“ machte G. Fenner (Chem. Ztg. 41, 793; 1917).

Fenner destilliert aus einem 800-ccm-Erlenmeyer mit einmal durchbohrtem, grauem Gummistopfen, das schiefwinklig gebogene Glasrohr an einen Liebigkühler angeschlossen, der nur mit Wasser zu füllen ist. Der Kühler wird durch ein schweres Stativ gehalten, der Kolben steht auf einem Dreifuß mit Asbestdrahtnetz. Es wird stets mit einem Gemisch destilliert, das nur zur Hälfte aus konzentrierter Salzsäure besteht; so kann das Destillat im offenen Gefäß aufgefangen werden, ohne Belästigung durch Säuredämpfe und unter Vermeidung des Zurücksteigens des vorgelegten Wassers, in welches das gekühlte Rohr des Liebigkühlers nicht einzutauchen braucht. In einzelnen Fällen, wenn das betreffende, auf Arsen zu untersuchende Metall in feinen Spänen und schwefelfrei vorliegt, wird die Einwage direkt mit CuCl_2 und Salzsäure (1:1) abdestilliert (Methode Du cru, andere destillieren mit FeCl_3 und Salzsäure. Anm. des Verfassers), sonst wird stets ein Gemisch von Hydrazinsulfat (10 g) und Natriumbromid (20 g) in Wasser zu 1 l gelöst als Reduktionsmittel angewendet. 50 ccm hiervon genügen sicher für 0,02 g Arsen. Die zuzusetzende Menge ist lediglich von der Menge des anwesenden fünfwertigen Arsens abhängig, da Ferri- und Cupriverbindungen davon nicht oder doch nur unerheblich reduziert werden. Ein Überschuß schadet in keinem Falle. Ist Schwefelsäure zugegen, so darf bei der Destillation nicht bis zur Sirupdicke eingekocht werden, weil sonst

leicht etwas SO_2 übergehen kann! Etwaige Gehalte an freiem Chlor und an HNO_3 sind vor der Destillation zu beseitigen, abgeschiedener Sulfidschwefel ist vorher zu oxydieren oder abzufiltrieren.

Die Titration des Arsens im Destillat, das in einem 1,5-l-Erlenmeyerkolben aufgefangen wurde, erfordert zunächst Neutralisation, die mit gepulvertem NaHCO_3 , ohne zu schütteln, vorgenommen wird; man setzt dann noch 1 Eßlöffel des Bicarbonats hinzu und verdünnt zu $\frac{3}{4}$ —1 l mit kaltem Wasser. Nach Zugabe von Jodzinkstärkelösung wird mit $n/100$ - oder $n/10$ -Jodlösung auf eine bestimmte Intensität der Bläuung titriert, wobei etwa $\frac{1}{10}$ ccm $n/10$ -Jodlösung (oder 1—1,5 ccm $n/100$ -Lösung) für blinden Versuch (vgl. Treadwell) abzuziehen sind. — Zur Herstellung der Jodzinkstärkelösung werden 20 g Stärkepaste (Kahlbaum) und 2,4 g Zinkjodid in wenig kaltem Wasser gelöst, und die Lösung zu 1 l verdünnt. (Statt der sehr teuren Stärkepaste lassen sich auch billige Stärkearten verwenden, die ebenfalls haltbare Lösungen und guten Farbumschlag geben, z. B. mancher holländische Kartoffelsago u. a. m.)

Anmerkung: Die zu empfehlende Titration des dreiwertigen Arsens, direkt in dem stark salzsauren Destillat, nach der Kaliumbromatmethode von Györy ist S. 442 beschrieben.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig oder notwendig, das Arsen gravimetrisch zu bestimmen, z. B. wenn sehr wenig Arsen vorhanden ist: Man hat luftfreies Wasser vorgelegt, leitet flott H_2S ein und erwärmt, sammelt das As_2S_3 im gewogenen Gooch- oder Neubauertiegel und wägt es als solches; oder man löst es in rauchender HNO_3 (oder Ammoniak + H_2O_2), dampft ab und fällt mit MgCl_2 -Lösung und kohlenstoffsaurem Ammoniak, weil sonst basisches Magnesiumcarbonat in den Niederschlag eingeht.

Der Niederschlag wird zur Überführung in das Pyroarsenat entweder im Neubauertiegel allmählich erhitzt und schließlich stark geglüht oder auf dem Filter in wenig verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel abgedampft, der Rückstand gelinde erhitzt und zuletzt in einem elektrischen Widerstandsofen von W. C. Heraeus stark im unbedeckten Tiegel geglüht. Bei der Benutzung eines solchen Ofens, der in etwa 15 Minuten auf 1100° gebracht werden kann, ist natürlich das Auftreten reduzierender Gase nicht zu befürchten (siehe S. 440). In Hochsommerhitze entziehen sich kleine As-Mengen der Ausfällung, weshalb Fenner bei Zimmertemperaturen über 20°C Eiskühlung dringend empfiehlt. Bei der sehr bequemen Auflösung des As_2S_3 -Niederschlags in Ammoniak und H_2O_2 benutze man nur das reine Präparat, am besten Mercks Perhydrol, weil das gewöhnliche, schwache H_2O_2 („medizinale“) häufig etwas H_3PO_4 enthält. — Selbstverständlich sind die bei der Destillation zu benutzenden Chemikalien (namentlich die Salzsäure, Ferro- und Ferrichlorid, Cupro- und Cuprichlorid usw.) vorher durch einen blinden Versuch auf ihr völliges Freisein von Arsen zu prüfen!

Spezielle Verfahren. Bemerkungen: a) Die Säuren sind stets „konzentriert“ gemeint, wenn es nicht anders angegeben ist. b) HNO_3

darf bei der Destillation durchaus nicht zugegen sein. c) Die Hydrazinbromidlösung (siehe oben) enthält 10 g technisch-reines Hydrazinsulfat und 20 g Natriumbromid im Liter.

1. Raffinadkupfer für Feuerbuchsen. As-Gehalt 0,4—1%. 1 g wird in 20 ccm Wasser + 12 ccm HNO_3 + 2 ccm H_2SO_4 gelöst, die Lösung bis zum Abrauchen erhitzt und mit 50 ccm Salzsäure + 50 ccm Hydrazinlösung destilliert. Man kann auch unter Vermeidung von H_2SO_4 in HNO_3 allein lösen, abdampfen und den Rückstand zweimal mit je 15 ccm schwacher Salzsäure abdampfen, wobei keine Arsenverflüchtigung stattfindet!

2. Arsenarmes Raffinadkupfer. Einwage bis 10 g in entsprechenden Mengen von Säuren gelöst und abgeraucht, dazu 25 ccm Wasser, 25 ccm Hydrazinlösung und 50 ccm starke Salzsäure zur Destillation.

3. Zementkupfer (manchmal stark arsenhaltig) und Schwarzkupfer wird nach 1 behandelt. Feinkörniges Zementkupfer kann, wenn es frei von Sulfidschwefel ist, wie auch Kupferlegierungen in feinen Spänen (Verfahren von Ducru) direkt mit Cupri- oder Ferrichlorid und Salzsäure (1:1) destilliert werden.

4. Kupfererze werden mit schwacher HNO_3 gekocht und zersetzt, mit H_2SO_4 abgeraucht, der Rückstand mit Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, 25—50 ccm Hydrazinlösung zugesetzt und zweimal destilliert. Um Stoßen zu vermeiden, wird unter Umständen vom Ungelösten (SiO_2 usw.) abfiltriert, und dann das Filtrat + Washwasser mit rauchender Salzsäure versetzt usw.

5. Bleierze werden mit schwacher HNO_3 und H_2SO_4 eingedampft, mit Wasser aufgenommen, gekocht und sogleich filtriert. Das Filtrat wird eingengt, mit 50 ccm Hydrazinlösung und einer dem Volumen der Lösung gleichen Menge rauchender Salzsäure versetzt und destilliert.

6. Pyrite werden mit HNO_3 (spez. Gew. 1,2) und H_2SO_4 eingedampft. Je nach dem Arsengehalt werden 10—50 ccm Hydrazinlösung gebraucht, also z. B. 10 ccm Hydrazinlösung + 40 ccm Wasser + 50 ccm starke Salzsäure.

7. Kiesabbrände und Eisenerze werden mit Salzsäure, wenig HNO_3 und reichlich H_2SO_4 eingedampft, z. B. 5 g Abbrand + 50 ccm Salzsäure + 5 ccm HNO_3 + 10 ccm H_2SO_4 . Der Rückstand wird mit Salzsäure (1:1) gelöst usw. wie bei 6.

8. Zinkerze werden mit Königswasser (1:5) gelöst, mit H_2SO_4 abgeraucht usw.

9. Hochprozentige Silbererze, Zinnerze, Chromeisenstein, Speisen, Schlacken, überhaupt alle Materialien, die den gewöhnlichen Lösungsmitteln widerstehen, schmilzt man am einfachsten mit Na_2O_2 im Tiegel (Nickel-, Eisen- oder Porzellantiegel), löst, dampft mit schwacher Salzsäure ab und destilliert. Man kann vorher von AgCl oder sonstigem Rückstand abfiltrieren. Soda-Salpeterschmelze ist weniger zu empfehlen, weil dann Nitrat und Nitrit durch wiederholtes Abdampfen mit schwacher Salzsäure zerstört werden muß, und weil die Na_2O_2 -Schmelze rascher und sicherer zum Ziele führt.

10. Metalle, wie Antimon und Zinn (siehe auch S. 421 „Handelszinnanalyse“) in feiner Verteilung können direkt mit Kupferchlorid (oder Eisenchlorid) und Salzsäure (1:1), also ohne Zusatz von Reduktionsmittel, der Destillation unterworfen werden. Antimon betreffend, wird auf das Verfahren von M. Hoffmann (siehe S. 448) hingewiesen. Von Zink und Cadmium sind große Einwägen erforderlich; sie können sehr gut mit Kupferchlorid destilliert werden.

Die Titrationen nach Mohr und Györy sind sehr genau, auch läßt sich die Genauigkeit durch größere Einwägen steigern. Untersucht man z. B. Kupfer mit 0,75% Arsen, so sind bei 1 g Einwage 20 ccm $n_{/100}$ -Jodlösung erforderlich. Ein Fehler von $\pm 0,3$ ccm bewirkt einen Analysenfehler von $\pm 0,02\%$ Arsen, bei 2 g Einwage nur $\pm 0,01\%$. Andere Fehlerquellen sind nicht vorhanden, da Filtration und sonstige Fehler verursachende Arbeiten gewöhnlich nicht erforderlich sind. Nach Fenner wurden die vorstehend beschriebenen Verfahren im Jahre 1917 bereits seit 6 Jahren in wenigstens 4 großen, sehr beschäftigten Laboratorien ständig und mit durchaus guten Resultaten angewendet.

Nachweis des Arsens.

(Siehe auch Bd. I, S. 842 bis 862.)

In vielen Erzen und Hüttenprodukten ist Arsen in erheblicher Menge enthalten und leicht durch Lötrohrversuche nachzuweisen, nämlich durch das Auftreten eines knoblauchähnlichen Geruchs beim Erhitzen der Probe durch die Lötrohrflamme auf der Kohle, und durch die Bildung des metallisch glänzenden, schwarzbraunen Arsenspiegels beim Schmelzen der mit Soda und Cyankalium gemischten Substanz im einseitig geschlossenen Glasröhrchen. Viel schärfer sind die Proben auf nassem Wege, namentlich die bekannte Marshsche Probe, für deren Ausführung man nur vollkommen reine, besonders geprüfte Reagenzien benutzen darf. Hierbei ist zu beachten, daß Glasgefäße manchmal aus arsenhaltigem Glase hergestellt wird. Warren (Chem. News 60, 187; 1889) empfiehlt, für die Benutzung im Marshschen Apparate an Stelle von Zink das stets arsenfreie Magnesium zu verwenden.

Die auf Arsen zu prüfende Substanz wird zweckmäßig in gelinder Wärme mit reiner 25%iger Salzsäure und etwas $KClO_3$ digeriert, die erhaltene Lösung in einen vereinfachten Marshschen Apparat (siehe Bronzeanalyse, Prüfung der unreinen Zinnsäure, S. 372) gebracht, darin mit reinem Zink Wasserstoff entwickelt, derselbe angezündet, und eine glasierte Porzellanplatte in die Flamme gehalten. Die schwarzbraunen, glänzenden Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit frischem Eau de Javelle. Zur Unterscheidung von Antimonflecken löst G. Denigés (Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 263; 1891) die Flecken in einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt die Lösung und setzt dann 4–5 Tropfen der nach seiner Angabe bereiteten Molybdänlösung hinzu. Bei Gegenwart von $\frac{1}{100}$ – $\frac{1}{50}$ mg Arsen bildet sich sofort etwas gelbes Ammon-Arsen-Molybdat, dessen reguläre Krystalle unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Aussehen

besitzen. Man beobachtet sie am besten im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols.

Bringt man in eine salzsaure Antimon- und Arsenlösung reines Eisen (elektrolytisch abgeschiedenes oder aus ganz reinem Fe_2O_3 durch Wasserstoff reduziertes), so entwickelt sich nur Arsenwasserstoff: das Antimon wird quantitativ als solches, zusammen mit einer erheblichen Menge Arsen in der Lösung abgeschieden. Thiele (Ann. Chem. 265, 55; 1891) benutzt dieses Verhalten zum Nachweis geringer Mengen Arsen neben viel Antimon. Während in einer Arsenlösung sich durch AsH_3 -Entwicklung mittels reinen Eisens 0,1–0,15 mg Arsen nachweisen lassen, wird die Reaktion sehr viel empfindlicher, wenn man in den Apparat allmählich 2–3 ccm einer konzentrierten Lösung von Antimonoxydchlorid in Salzsäure von spez. Gew. 1,124 einfließen läßt. (Zur qualitativen Prüfung pharmazeutischer Antimonpräparate auf einen Arsengehalt scheint dieses Verfahren besonders geeignet zu sein.) Schwedische Handelschemiker (Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 88; 1895) untersuchen nach einer Vereinbarung, mit Wasserfarben bedruckte oder bemalte Tapeten, Jalousien usw., indem sie ein 200 qcm großes Stück des betreffenden Stoffes zerschnitten in einem Kolben von 300 ccm Inhalt nach dem Zusatze von 2 g arsenfreiem Eisenvitriol mit 50–80 ccm reiner Salzsäure (1,18–1,19 spez. Gew.) übergießen und das Arsen als AsCl_3 abdestillieren. Das aus dem Destillate erhaltene As_2S_3 wird in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit 0,02 g Na_2CO_3 auf einem Uhrglase verdunstet, der Rückstand mit 0,3 g einer Mischung von Na_2CO_3 und KCN zusammengerieben, die Mischung in eine Kugelröhre (Durchmesser der Kugel 2 cm) gebracht, durch Erhitzen der Kugel daraus Arsen im Kohlendioxydstrome verflüchtigt und in dem direkt an die Kugel sich anschließenden Röhrchen (von 1,5–2 mm lichter Weite) als Arsenspiegel verdichtet. Wenn so ein teilweise undurchsichtiger Arsenspiegel erhalten wird, darf die betreffende Ware nach schwedischem Gesetz nicht in den Verkehr gebracht werden.

Antimon.

Das Metall (Regulus), die geschmolzene Schwefelverbindung Sb_2S_3 (Antimonium crudum) und die zahlreichen Antimonpräparate werden fast ausschließlich aus dem häufigst vorkommenden Antimonerze, dem Antimonit (Grauspießglanzerz, Antimonglanz), Sb_2S_3 , mit 71,7% Antimon, gewonnen bzw. dargestellt. Als eigentliche Antimonerze sind noch zu erwähnen: die Antimonblüte (Valentinit und Senarmontit), Sb_2O_3 , der Antimonocker (Cervantit), Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , und der Stiblich, Sb_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Aus antimonhaltigen Blei- und Kupfererzen wird im Hüttenbetriebe Hartblei (Antimonblei) in großen Quantitäten erzeugt; es kommt mit sehr verschiedenen Gehalten an Antimon (bis zu 28%) in den Handel.

Häufiger untersucht werden: Erze, metallisches Antimon, Antimonoxyd, Hartblei und andere antimonreiche Legierungen (Weißmetalle usw.). — Die dokimastischen Proben für Erze (siehe Kerls Probier-

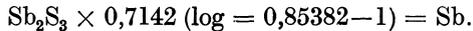
bücher) sind recht ungenau, stehen aber auf den Hüttenwerken vielfach als Betriebsproben in Anwendung. Von den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden des Antimons ist die bewährteste Bestimmung die als Sb_2S_3 ; demnächst ist die als Sb_2O_4 zu empfehlen. Ziemlich unzuverlässige Resultate gibt die elektrolytische Abscheidung größerer Mengen des Antimons aus Sulfosalzlösungen, die, weil sehr bequem, häufig ausgeführt wird. Die Titriermethoden von Mohr und von Györy (mit Kaliumbromat) geben vorzügliche Resultate, wie auch bei der Bestimmung des dreiwertigen Arsens.

A. Bestimmungsmethoden.

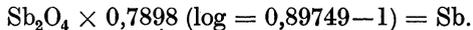
1. Bestimmung als Trisulfid (Sb_2S_3) nach F. Henz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 6; 1903). Man fällt das Antimon durch Einleiten von H_2S in die mäßig salzsaure oder schwefelsaure, zweckmäßig mit etwas Weinsäure versetzte Lösung, auch kann es aus HNO_3 und weinsäurehaltigen Lösungen, wie sie öfter bei der Analyse von Antimonlegierungen und Oxyden erhalten werden, nach sehr starker Verdünnung und in der Kälte quantitativ gefällt werden. Aus salzsauren Lösungen erhaltene Niederschläge enthalten stets gebundenes Chlor, doch ist der Gehalt an Halogenantimon im Niederschlage sehr gering, wenn man mit dem Einleiten von H_2S in der Kälte beginnt, allmählich zum Sieden erhitzt und noch einige Zeit einen flotten Strom von H_2S hindurchgehen läßt. Der so oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Niederschlag wird in einem gewogenen, bei 300° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Goochtiiegel mit Asbestfilter filtriert und darin anfangs mit heißer, verdünnter und mit H_2S gesättigter Essigsäure, dann mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung des Waschwassers ausgewaschen. Nun wird der Goochtiiegel mit dem möglichst trocken abgesogenen Niederschlag in ein entsprechend weites Glasrohr geschoben, das in einen dafür angefertigten keilförmigen Trockenschrank von 18 cm Länge und 10 cm Höhe hineinpaßt. (Siehe H. Wölbling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns. Stuttgart, Ferd. Enke, 1917. Fig. S. 189 und F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1921, S. 180.) Man trocknet zunächst durch zweistündiges Erwärmen auf $100\text{--}130^\circ\text{C}$ im flotten Strome ganz luftfreier CO_2 , dann wird weitere 2 Stunden im CO_2 -Strome auf 300° erhitzt, wobei sich der etwa beigemischte Schwefel in den oberen Teil des schrägliegenden Rohres begibt, und auch Antimonpentasulfid in graphitähnliches Trisulfid und Schwefel zerlegt wird. Dann läßt man das Rohr mit Inhalt in dem nicht weiter beheizten Trockenschrank im CO_2 -Strome erkalten, verdrängt diese durch Luft, nimmt den Tiegel heraus und wägt ihn unbedeckt, da das Antimontrisulfid nicht hygroskopisch ist.

H. Wölbling (l. c.) sammelt den Antimonsulfidniederschlag in einem Filterrohr von 2,4 cm lichter Weite und 18–20 cm Länge, in dem die Filterschicht aus einer 1–2 mm starken Lage von langfaseriger Asbestschlämme zwischen 2 Wittschen Porzellanfilterplättchen hergestellt wird. Derartige Filter fassern nicht aus und filtrieren bis zuletzt schnell ohne Absaugen.

In vielen Fällen genügt folgende, von H. Wölbing oft angewendete Schnellmethode. Der auf einem glatten Filter gesammelte und ausgewaschene Sulfidniederschlag wird im Luftbade bei 100° getrocknet, das trockene Sulfid (Klumpchen) mit einem graden Messer vom Filter genommen, auf ein gewogenes Porzellanschiffchen gebracht, dieses in ein Glasrohr geschoben (am besten durchsichtiges Quarzrohr), flott luftfreies und trockenes CO₂ durchgeleitet und das Rohr mit fächelnder Flamme so lange erhitzt, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Nach der Abkühlung im CO₂-Strome wird gewogen. — Etwa am Filter haften gebliebene, minimale Mengen kann man mittels (NH₄)₂S in einen gewogenen Porzellantiegel bringen, Abdampfen und den Rückstand mit HNO₃ usw. in wägbares Sb₂O₄ überführen.



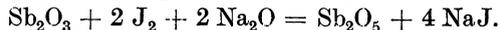
2. Bestimmung als Sb₂O₄ (antimonige Säure). Das durch Ausfällung mittels Schwefelwasserstoffs oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Schwefelantimon wird zweckmäßig vorsichtig mit starker Salpetersäure so lange behandelt, bis aller Schwefel oxydiert ist (Rössing, Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 9; 1902), der Säureüberschuß durch Abdampfen entfernt, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt und der Rückstand im unbedeckten Porzellantiegel, der in dem kreisrunden Ausschnitte eines Stücks Asbestpappe hängt (nach Brunck), stark geblüht und als Sb₂O₄ gewogen.



Einige Milligramm Sb₂S₃ löst man in erwärmtem Schwefelammon, dampft die Lösung in einem geräumigen, gewogenen Porzellantiegel ab und oxydiert dann den Rückstand mit starker Salpetersäure. Größere Mengen von gefällttem Sb₂S₃ und Schwefel bringt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, bedeckt die Schale und oxydiert mit starker Salpetersäure vollständig; hierbei wird fast aller Schwefel momentan oxydiert. Nach kurzem Erwärmen wird der Schaleninhalt in einen gewogenen Tiegel gespült, abgedampft usw. wie oben.

3. Elektrolytische Bestimmung. (Siehe S. 67 f.)

4. Titration des Antimonoxys mit Jodlösung nach Mohr (vgl. die Methoden der Maßanalyse von Dr. H. Beckurts, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1913, S. 334). Die Oxydation vollzieht sich in schwach alkalischer Lösung nach folgender Gleichung:



Nach Fresenius wird eine etwa 0,1 g Antimonoxyd enthaltende, mit Weinsäure und Wasser hergestellte Lösung mit kohlen-saurem Natrium neutralisiert, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von NaHCO₃ und etwas Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ) von bekanntem Gehalte bis zur Blaufärbung titriert. Finkener setzt Jodlösung im geringen Überschusse hinzu und titriert mit einer, auf die Jodlösung gestellten Natriumthiosulfatlösung zurück, also bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 Gewichtsteil Jod entspricht 0,5681 ($\log = 0,75441 - 1$) Gewichtsteilen Sb_2O_3 oder 0,4735 ($\log = 0,67534 - 1$) Gewichtsteilen Antimon.

5. Titration des Antimonoxyds und der Antimonsäure nach F. A. Gooch und H. W. Gruener (Am. J. Science 1891, 213). Das Antimonoxyd wird wie oben mit einer Jodlösung titriert, die auf eine Brechweinsteinlösung gestellt ist. In einem besonderen Teile der Lösung reduziert man nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure die Antimonsäure durch Jodwasserstoff (Kochen der mit KJ versetzten Lösung), entfärbt durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, kühlt ab, neutralisiert usw., titriert wie oben und findet so den ganzen Antimongehalt.

6. Titration des Antimonoxyds mit Kaliumbromat siehe „Hartblei“ S. 396 und Beckurts, Methoden der Maßanalyse. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1913, S. 468.

7. Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs nach R. Schneider (Pogg. Ann. 110, 634; 1860). Sb_2S_3 und Sb_2S_5 geben beim Kochen mit Salzsäure 3 H_2S ; aus Sb_2S_5 scheiden sich hierbei 2 S ab. Leitet man den entwickelten Schwefelwasserstoff in, mit sehr viel Wasser verdünnte, überschüssige und abgemessene Jodlösung, die sich in einer geräumigen Retorte befindet, so scheidet sich nach der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2 \text{HJ} + \text{S}$ Schwefel ab, und der Jodüberschuß kann mit einer, auf die Jodlösung gestellten Lösung von Natriumthiosulfat zurücktitriert werden. Hierbei wird die Stärkelösung erst zugesetzt, wenn die Lösung weingelb geworden ist. Sb_2S_3 gibt 3 H_2S , der zur Oxydation 6 J erfordert. 1 Gewichtsteil verbrauchtes Jod entspricht daher 0,3157 ($\log = 0,49925 - 1$) Gewichtsteilen Antimon.

Zur Ausführung bringt man das Filter mit dem Schwefelantimon (dem Schwefelarsen beigemischt sein kann) in einen Kolben mit weitem Hals, läßt durch das Trichterrohr 25⁰/₀ige Säure einfließen, taucht das lange Entwicklungsrohr in den Bauch der mit verdünnter Jodlösung gefüllten und umgekehrt auf einen Strohkranz gelegten Retorte, erhitzt den Kolben, läßt die Flüssigkeit 10 Minuten sieden und zieht das Entwicklungsrohr während des Siedens aus der Jodlösung. Dann kühlt man die Vorlage (Retorte) unter der Wasserleitung ab, spült die Jodlösung in ein großes Becherglas und titriert den Jodüberschuß zurück. (Zur Kontrolle kann die Antimonlösung aus dem Kolben nach dem Zusatze von Weinsäure, Verdünnen und Filtrieren nach dem Verfahren von Mohr (Nr. 4, S. 454) titriert werden.) Da der Schwefelantimonniederschlag in den meisten Fällen etwas chlorhaltig ist, gibt diese Methode keine ganz genauen Resultate, für technische Bestimmungen kann sie indessen angewendet werden.

B. Nachweis und Trennung von Antimon, Arsen und Zinn.

Nachweis von Antimon, Arsen und Zinn in dem mit viel Schwefel gemischten Sulfidniederschlage, der im Gange der qualitativen Analyse beim Ansäuern des, diese Körper als Sulfosalze enthaltenden $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Auszuges erhalten wird.

F. L. Hahn (Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 168; 1915; Chem. Ztg. 40, 817; 1916) gibt eine wesentliche Verbesserung des bisher allgemein angewendeten Verfahrens an, darin bestehend, daß er zunächst den mit viel Schwefel gemischten Sulfidniederschlag mit etwa 5^o/_oiger, kalter Na₂S-Lösung auszieht und die vom S abfiltrierte Lösung mit einigen Kubikzentimetern 10^o/_oiger Natronlauge und etwas H₂O₂ (Perhydrol-Merck oder reines, weniger starkes Präparat) zum Sieden erhitzt. Vorhandenes Antimon scheidet sich als Dinatriumpyroantimonat ab, und zwar vollständig nach dem Abkühlen und Zusatz von starkem Weingeist. Aus dem vom Alkohol befreiten Filtrat wird das Zinn in der Siedehitze, nach Zusatz von Ammonnitrat vollständig als Zinnsäure (jedenfalls arsenhaltig, Verf.) gefällt und in bekannter Weise nachgewiesen. Aus dem, wenn nötig, eingengten Filtrat von der Zinnsäure fällt man das Arsen nach der Abkühlung durch Zusatz von Magnesiummischung und Ammoniak als Ammonmagnesiumarsenat. Nach Hahn lassen sich so noch je 1 mg Antimon und Arsen sowie 2 mg Zinn in 1 g Kupfer oder Blei mit Sicherheit nachweisen.

R. Gilmour (Chem. News 11, 206; 1915; Chem. Ztg. Repert. 39, 458; 1915) vermeidet die lästige Trennung der sulfosalzbildenden Metalle von den übrigen Metallen der H₂S-Gruppe mittels (NH₄)₂S, indem er den H₂S-Niederschlag mit 5 ccm normaler Salzsäure auskocht, wobei nur die Sulfide des Hg, Cu und As zurückbleiben. Das Arsen-sulfid wird mit heißer, verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Sulfide des Cu und des Hg mittels heißer, schwacher HNO₃ getrennt. Die salzsaure Lösung, die neben Sn und Sb noch Pb, Bi und Cd enthalten kann, wird durch Erhitzen vom H₂S befreit, mit H₂O₂ versetzt, fast zur Trockne verdampft, mit starkem H₂S-Wasser versetzt und erwärmt. Dem hierbei entstehenden Sulfidniederschlag wird nach dem Abfiltrieren Sn und Sb mit schwacher, heißer Natronlauge entzogen und beide (wie oben) nach dem Zusätze von H₂O₂ und Kochen, Abkühlen usw. getrennt. Zur Trennung von Pb, Bi und Cd im Rückstande werden die Sulfide mit heißer, schwacher HNO₃ gelöst, die Lösung mit NaOH fast neutralisiert, Pb und Bi mit Kaliumchromatlösung gefällt, und die Chromate mit Natronlauge getrennt, in der das Bismutyldichromat (im Gegensatz zum Bleichromat) unlöslich ist; aus dem Filtrate scheidet sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure vorhandenes Blei als Chromat ab. Dampft man das Filtrat von dem Niederschlag der Chromate mit etwas H₂SO₄ ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so fällt Cd als gelbes Sulfid beim Einleiten von H₂S.

Antimonflecken, aus verbrennendem, SbH₃ enthaltendem H auf der Porzellanplatte gebildet, werden bekanntlich von frisch bereiteten Alkalihypochloritlösungen (wie Eau de Javelle usw.) im Gegensatz zum Verhalten der Arsenflecken nicht aufgelöst, ältere Lösungen, die vermutlich Chlorit enthalten, wirken nach W. Vaubel und A. Kasche (Chem. Ztg. 40, 209; 1916) nicht selten auflösend! Man prüfe daher stets mit einer nicht lange aufbewahrten Lösung.

Die besten Trennungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse“ S. 395 f. und „Weißmetallanalyse“ S. 422 ausführlich beschrieben.

Arsen und Antimon trennt man, indem man die Lösung der Schwefelmetalle in Salzsäure und wenig KClO_3 nach dem Zusatze von Weinsäure verdünnt, filtriert, mit Ammoniak stark übersättigt und die Arsensäure durch Magnesiamischung fällt usw. Wenig Arsen kann dem Gemische der Schwefelmetalle durch eine gesättigte Ammoncarbonatlösung (zugekorkter Trichter) entzogen werden. Zinn und Antimon trennt man am besten durch Eisen, löst das metallische Antimon wieder auf und bestimmt es schließlich als Sb_2O_4 — oder man fällt das Antimon elektrolytisch aus der Sulfosalzlösung (siehe S. 67) als Metall und aus der vom Antimon befreiten Lösung das Zinn als Sulfid usw., oder bestimmt es elektrolytisch als Metall, indem man das Sulfid mit Oxalsäure in heißem Wasser löst, Ammonoxalat zusetzt und elektrolysiert. Panajolow (Ber. 42, 1296; 1909 und Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2049; 1909) trennt Antimon und Zinn durch H_2S in ihrer Lösung in 15%iger Salzsäure bei 50–60°, wobei nur Antimon fällt. H. Wölbling trennt Zinn und Antimon in dem bei Weißmetallanalysen erhaltenen (geglühten und gewogenen) Gemisch von SnO_2 und Sb_2O_4 in folgender Weise: Die in einem geräumigen Porzellantiegel befindlichen Oxyde werden darin mit einem Porzellanpistill sehr fein zerrieben, mit dem doppelten Volumen von reduziertem, feinpulverigem Eisen innig vermischt, ca. 25 ccm gewöhnliche Salzsäure zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Man spült darauf den Inhalt des Tiegels mit wenig Wasser in ein Becherglas, setzt 25 ccm starke Salzsäure hinzu, erhitzt eine halbe Stunde mäßig, kocht ca. 5 Minuten (bis die H-Entwicklung nahezu aufgehört hat), filtriert durch ein, mit etwas Eisenpulver bestreutes Filter und wäscht mit ausgekochtem heißen und salzsauren Wasser aus. Alles Antimon befindet sich auf dem Filter und wird nach S. 425 bestimmt. Man bringt es als Sb_2O_4 von dem gewogenen Gemische mit SnO_2 in Abzug. Natürlich kann man auch aus dem salzsauren Filtrate vom Antimon, nach annäherndem Neutralisieren mit Ammoniak und Verdünnen, das Sn als braunes SnS fällen und schließlich in SnO_2 überführen und wägen. Etwa vorhandenes Blei könnte an Antimon-säure gebunden sein und findet sich schließlich in der Zinnsäure als PbSO_4 . Durch Aufschließen mit Soda und Schwefel oder entwässertem Natriumthiosulfat wird es im Rückstande als PbS gefunden. Ist Arsen und Zinn neben Antimon vorhanden, so wird am besten zunächst das Arsen aus der sehr stark salzsauren Lösung in der Kälte durch Schwefelwasserstoff als As_2S_5 gefällt, durch ein Asbestfilter abfiltriert, das Filtrat mit Bromwasser im kleinen Überschuß oxydiert, etwas verdünnt, das Antimon durch reines Eisen gefällt usw.

Hampe (Chem. Ztg. 19, 1900; 1894) trennt in folgender Weise: Nachdem das Arsen aus der mit ziemlich viel Weinsäure versetzten Lösung als Mg-NH_4 -Arsenat abgeschieden ist, wird das Filtrat angesäuert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfide von Zinn und Antimon in frisch bereiteter Na_2S -Lösung aufgelöst und die konzentrierte, kalte Lösung der Sulfosalze zur Oxydation derselben so lange mit kleinen Portionen von Natriumsuperoxyd versetzt, bis bei erneuem Zusatze Sauerstoff unter Aufschäumen entweicht. Zur vollständigen Ab-

scheidung des entstandenen Natriumpyroantimonats wird nach dem Aufkochen und Abkühlen $\frac{1}{3}$ des Volumens an Alkohol vom spez. Gew. 0,833 zugegeben, nach 24stündigem Stehen filtriert, der Niederschlag nach Roses Vorschrift zuerst mit einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Alkohol (spez. Gew. 0,83) und dann mit einer Mischung von 1 Volumen Wasser und 3 Volumen Alkohol ausgewaschen; den Waschflüssigkeiten sind einige Tropfen Sodalösung zuzusetzen. Das Natriumpyroantimonat löst man in weinsäurehaltiger Salzsäure, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und wägt es schließlich als Sb_2O_4 . Aus dem Filtrate vom Natriumpyroantimonat wird der Alkohol verflüchtigt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, und der Niederschlag von Zinnsulfid durch vorsichtiges Rösten in SnO_2 übergeführt, die zuletzt nach Zusatz eines Stückchens Ammoncarbonat stark geglüht wird.

C. Spezielle Methoden.

1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken. a) Man schmilzt 0,5–1 g der feingepulverten Substanz mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel (oder dem 6fachen Gewichte bei 210° entwässerten Natriumthiosulfats) im bedeckten Porzellantiegel, bis kein Schwefel mehr entweicht, laugt die erkaltete Schmelze mit 40–50 ccm heißem Wasser aus, filtriert in eine mattierte Classensche Schale, konzentriert durch Eindampfen auf dem Wasserbade, zerstört die Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von H_2O_2 oder Na_2O_2 , bringt das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz von 60–70 ccm kaltgesättigter Na_2S -Lösung auf 150 ccm und elektrolysiert in der Wärme (siehe Elektroanalyse S. 67).

Wenn elektrolytische Einrichtungen nicht vorhanden sind, fällt man die aus der Schmelze erhaltene Sulfosalzlösung durch Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, filtriert, trennt, wenn nötig, von Arsen und Zinn und bestimmt das Antimon schließlich als Sb_2O_4 (Methode II, S. 454). Zinn kommt kaum in Antimonerzen vor, Arsen sehr häufig im Antimonit.

Die in Säuren schwer löslichen oxydischen Erze werden ebenfalls durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen usw. Siehe auch: Antimon in Arsenerzen S. 444 f.

b) Man löst das feingepulverte Erz oder das geschmolzene Schwefelantimon des Handels (Antimonium crudum) in Königswasser oder in Salzsäure und KClO_3 , macht die Lösung mit Kalilauge alkalisch, setzt Na_2S -Lösung hinzu, erwärmt, bis alles Natriumpyroantimonat gelöst ist, filtriert, macht einen größeren Zusatz von Na_2S -Lösung und elektrolysiert mit 2 Ampère Stromstärke. Arsen fällt nicht aus, da es als Arsensäure vorhanden ist. Natürlich kann man auch in diesem Falle den gewöhnlichen analytischen Weg einschlagen.

c) Betriebsproben auf dem Antimonwerke Szalónak (Schlaining) im Eisenburger Komitat, Ungarn, nach freundlicher Privatmitteilung des Direktors M. Kammerlander: Von feingepul-

vertem, antimonithaltigem Erz werden 0,5 g in einem Becherglase mit 10 ccm einer 12⁰/₀-igen NaHS-Lösung unter öfterem Umrühren bei 100° behandelt, filtriert, ausgewaschen, getrocknet und der Rückstand gewogen. Differenz an 0,5 g ist Sb₂S₃; der durch Lösung einer geringen Menge von FeS entstehende Fehler kann vernachlässigt werden. — Aus Lösungen gefälltes Schwefelantimon wird nach dem Trocknen vollständig vom Filter in ein Schiffehen gebracht und nach dem Glühen im CO₂-Strome als Sb₂S₃ gewogen.

Von eisenfreien, aber bleihaltigen Erzen löst man 0,5–1 g als feines Pulver durch Erhitzen mit starker Salzsäure (15–20 ccm) im Stehkolben auf, verjagt den H₂S vollständig, setzt 50 ccm gewöhnliche Salzsäure und einige Tropfen von Methylorange- oder Indigolösung hinzu, erhitzt und titriert das dreiwertige Antimon mit Kaliumbromatlösung nach Györy (S. 396).

Nissenson schmilzt 1 g Erz mit 8 g KHO im Nickeltiegel. Die Schmelze wird ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit H₂S gefällt, das Antimonsulfid in 60 ccm kaltgesättigter Na₂S-Lösung heiß gelöst, auf 150 ccm verdünnt und in der Wärme elektrolysiert (siehe „Elektroanalyse“ S. 67).

Für Schlacken kommt (außer dem Aufschluß mit Ätzkali oder mit Soda und Schwefel) nach Nissenson und Pohl (Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker, Halle a. S., Wilh. Knapp, 1907) nachfolgende kombinierte trockene und nasse Probe zur Anwendung: 10 g der feingepulverten und mit 50 g Glätte gemischten Antimonschlacke werden unter Zusatz von „Fluß“ (50 g Pottasche und Mehl) im glühenden eisernen Tiegel eingeschmolzen (siehe „Bleiprobe“ S. 381). Der Regulus wird ausgegossen, der noch heiße Tiegel mit 40 g reinem Blei, zur Aufnahme des Restes ausgeschmolzen, und beide Könige vereinigt und gewogen. Von dem so gewonnenen Hartblei entnimmt man feine Bohrspäne, in denen man durch Lösen in HNO₃ und Weinsäure und Abdampfen mit H₂SO₄ das Blei als Sulfat und das Antimon aus der Differenz oder im Filtrat vom PbSO₄ bestimmt.

d) Schwefelbestimmung. Man schließt einige Dezigramm des Erzes im Chlorstrome auf (siehe „Weißmetallanalyse“ S. 423 bis 426), verreibt aus der mit Weinsäure und Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Vorlage das freie Chlor vollständig durch längeres Digerieren und Einleiten von Kohlendioxyd, fällt Sb, As, Sn durch Schwefelwasserstoff (Finkener), filtriert die Schwefelmetalle ab, kocht aus dem Filtrate den Schwefelwasserstoff fort und fällt die Schwefelsäure durch Bariumchloridlösung in bekannter Weise.

Einfacher und schneller ausführbar ist das unter 2 für metallisches Antimon angegebene Verfahren, für das man 0,5–1 g Substanz verwendet.

2. Für metallisches Antimon (Regulus antimonii). Das Handelsantimon ist gewöhnlich durch Blei, Arsen, Kupfer, Eisen und wenig Schwefel verunreinigt, auch Wismut, Nickel und Kobalt sind vereinzelt darin nachgewiesen worden. Die Farbe des reinen Metalls ist fast silberweiß, bleihaltiges Antimon ist mehr oder weniger bläulichweiß gefärbt

und auf dem Bruche weniger grobkristallinisch als das reine Metall. Im Handel gilt der sogenannte Antimonstern¹⁾ auf der Oberfläche der Barren oder Kuchen irrtümlich als besonderes Kennzeichen der Reinheit; derselbe bildet sich indessen auf reinem Metall nur dann, wenn es unter einer Schlackendecke und geschützt gegen Erschütterungen erstarrt.

Zur Analyse werden 5 g des feingepulverten Metalls in einem 600-ccm-Erlenmeyerkolben mit 60–70 ccm Königswasser (1:5, aus den schwachen Säuren gemischt) übergossen und in gelinder Wärme gelöst. Zu der erkalteten Lösung gibt man die Auflösung von 20 g Seignettesalz und 300 ccm Wasser oder die mit Ammoniak neutralisierte Lösung von 10 g Weinsäure, ebenfalls 300 ccm und abgekühlt, schwenkt um, übersättigt eben mit Ammoniak und verfährt nun so, wie unter „Handelszinnuntersuchung“ S. 420 beschrieben ist. Für 5 g Einwaage genügen meistens 10 ccm der 2%igen Na_2S -Lösung, doch prüfe man nach dem Zusammenballen der schwarzen Sulfide mit weiteren kleinen Zusätzen hiervon. Nach der Befreiung der abfiltrierten Sulfide vom mitgefallenen Antimonsulfid und dem Auswaschen trennt man Blei, Kupfer und Eisen usw. nach bekannten Methoden.

Für die Analyse von „nominell reinem Antimon“, das meist nur 0,1–0,2% an Verunreinigungen enthält, teilt Groschuff (Zeitschr. f. anorg. Chem. 103, 164; 1918) in seiner Abhandlung über „Reines Antimon“ ein präparativ-analytisches Verfahren mit, bei dem 50–100 g Material in Arbeit zu nehmen sind, und das im technischen Laboratorium nicht gut durchführbar ist. Eine besondere Probe von mehreren Gramm Gewicht wird zur Arsenbestimmung in Salzsäure und KClO_3 gelöst, das Chlor in gelinder Wärme abgedunstet, die Lösung abgekühlt, viel starke Salzsäure zugesetzt und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff Arsen und Kupfer als Sulfide gefällt und durch ein Asbestfilter abfiltriert. Man extrahiert das Schwefelarsen mit Ammoncarbonatlösung, dampft ab, oxydiert mit starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure in bekannter Weise durch Magnesiummischung, wobei Kupfer in der ammoniakalischen Lösung bleibt.

Schneller ausführbar ist die Destillation von 5 g mit Zusatz von 50 g Ferrichlorid und 100–150 ccm 25%iger Salzsäure; rauchende Salzsäure wird vorgelegt und das Arsen im Destillat frei von Antimon, als Trisulfid mit H_2S gefällt und auf einem Goochfilter gesammelt und gewogen. (Siehe auch S. 439.)

Zur Schwefelbestimmung mischt Pufahl 3–5 g des feingepulverten Metalls mit dem 6fachen Gewicht der Mischung gleicher Teile Soda und Salpeter in einem Porzellantiegel, stellt ihn in eine durchlochte Scheibe Asbestpappe (siehe Eschikas Quecksilberprobe S. 319) und erhitzt bis zum Sintern. Der erkaltete Kuchen wird mit heißem Wasser (200 ccm) ausgelaugt, das schwere Natriumpyroantimonat ausgewaschen, die Lösung in einer bedeckten Porzellanschale mit Salzsäure

¹⁾ Ein mit Stern versehenes ungarisches Antimon enthielt (nach Schnabel) folgende Verunreinigungen: Arsen 0,330%, Eisen 0,052%, Schwefel 0,720%!

übersättigt, eingekocht, abgedampft, dies mit 50 ccm gewöhnlicher Salzsäure wiederholt, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, zu 2–300 ccm verdünnt und in der Siedehitze im Becherglase mit BaCl_2 -Lösung gefällt. Resultate sehr gut. — Man kann auch mit Na_2O_2 und Soda (dem 5fachen der Einwage) im Porzellantiegel glühen, den filtrierten wässerigen Auszug zur Zerstörung des Überschusses von Na_2O_2 kochen, dann mit Salzsäure übersättigen, wieder kochen und mit BaCl_2 -Lösung fällen.

3. Für Antimonlegierungen. Die Untersuchungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse“ S. 395 u. f. und „Weißmetallanalyse“ S. 426 u. f. ausführlich beschrieben.

4. Für Antimonpräparate und Farben (Oxyde, Brechweinstein, Goldschwefel, Antimonzinner usw.). Diese werden entweder gelöst oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen und ihr Antimongehalt nach den Methoden 1–6 bestimmt.

Weinsäurelöslichkeit von Antimonoxyd. 5 g Oxyd werden in Mischung mit 25 g Weinsäure und 100 ccm Wasser in einem Becherglase zur Trockne abgedampft und dies noch zweimal mit je 50 ccm Wasser wiederholt. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, durch ein gewogenes Filter abfiltriert, das Filter gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 5 g + Filter — Rückstand + Filter = dem Gewicht des in Lösung gegangenen Antimonoxyds. — Die Methode ist eine konventionelle und gilt für die ganz oder fast arsenfreien Antimonoxyde der guten Marken.

Zink.

(Siehe auch Bd. I, S. 729 bis 740.)

Zur technischen Untersuchung gelangen: Rohe und geröstete Erze und Abgänge von der Erzaufbereitung, Handelszink, Zinkstaub oder Poussière, Hartzink oder Bodenzink von der Verzinkung des Eisens, Zinkkrätzen und Aschen, zinkische Ofenbrüche (Ofengalmei) von der Verhüttung zinkischer Blei-, Kupfer- und Eisenerze, Zinkweißrückstände, durch Verblasen zinkreicher Schlacken gewonnenes Oxyd und Flugstaub. Speziell auf den Zinkhütten untersucht man außerdem noch das Rohzink oder Werkzink und die Rückstände von der Destillation des Zinks, die sogenannte Räumasche, auf ihren Gehalt an Blei und Silber.

Die wichtigsten Zinkerze sind:

Die Zinkblende oder Blende, ZnS , im reinsten Zustande 67% Zink enthaltend, ist fast immer durch Eisen (bis zu 18%) verunreinigt und enthält kleine Mengen (bis 3%) Cadmium. Manche schwarze Blenden enthalten Mangan und Spuren von Zinn, seltener Spuren von Indium und Gallium. Häufige Begleiter der Blende sind: Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies, Arsen- und Antimonerze.

Der Zinkspat oder edler Galmei, ZnCO_3 , mit 52% Zink, kommt selten in großen Massen vor; gewöhnlich ist ein Teil des Zinks in dem Carbonate ersetzt durch Fe, Mn, Cd, Ca und Mg. Der grüne Galmei

von Laurion ist durch Kupfercarbonat gefärbt. Viel häufiger ist der gemeine Galmei, dem Ton, Eisenhydroxyde, Manganoxyde, Kalkstein und Dolomit eingemischt sind, und dessen Zinkgehalt bis unter 30% geht.

Kieselzinkerz, krystallisiert, $Zn_2SiO_4 + H_2O$, mit 53,7% Zink, in der häufig vorkommenden erdigen, durch Ton usw. verunreinigten Varietät Kieselgalmei genannt.

Willemit, Zn_2SiO_4 , mit 58,1% Zn und Troostit 2 (Zn, Mn) O, SiO_2 , ferner Rotzinkerz (Zinkoxyd mit bis zu 12% Mangan als Oxyd) und Franklinit 3 (FeZn) O + (FeMn) $_2$ O $_3$ kommen ausschließlich im Staate New-Jersey in großen Massen vor.

A. Bestimmungsmethoden¹⁾.

Hinreichend genaue dokimastische Proben existieren nicht. In der Praxis bestimmt man den Zinkgehalt der Erze usw. (ausgenommen die Legierungen des Zinks mit Kupfer, Nickel usw.) mit Vorliebe auf maßanalytischem Wege, und zwar durch Titration der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium nach dem Verfahren von Schaffner oder durch die Ferrocyanalkiummethode von Galetti. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als ZnS, Verfahren von Schneider und Finkener, wird im Erzhandel nur selten und als Schiedsprobe ausgeführt; sie ist die genaueste aller Bestimmungsmethoden. Von den vielen elektrolytischen Methoden hat bisher keine einzige Verwendung zur Zn-Bestimmung in Erzen gefunden, weil sie eine vorhergehende Abscheidung der anderen Metalle verlangen und deshalb relativ langsam arbeiten.

1. Bestimmung des Zinks als Schwefelzink, ZnS.

Diese vorzügliche Methode ermöglicht eine einfache und scharfe Trennung des Zinks von den aus schwach mineralaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle (Fe, Mn, Ni, Co) und gelingt am besten mit Benutzung einer ganz schwach schwefelsauren und stark verdünnten Lösung. Man löst 0,5—1 g der getrockneten und feingepulverten Substanz (rohe und geröstete Erze, Räumasche, Ofenbruch usw.) im Kolben in heißem Königswasser (aus starken Säuren) oder in mit $KClO_3$ gesättigter Salpetersäure durch Erhitzen auf, setzt überschüssige Schwefelsäure hinzu und kocht ein, bis reichliche H_2SO_4 -Verdampfung eintritt. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser (50 ccm) aufgenommen, Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag (CuS, CdS, $PbSO_4$, Gangart usw.) abfiltriert und mit verdünntem, mit Schwefel-

¹⁾ Eine umfassende Zusammenstellung bietet „Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Von Dipl.-Ing. H. Nissenon. Stuttgart. Ferd. Enke, 1907“. Fr. Peters gibt in seiner Abhandlung „Die neuzeitliche Zinkanalyse“ (Glückauf 55, 101; 1919 und in weiteren fünf Nummern des Bandes) eine übersichtliche Inhaltsangabe aller, seit etwa 1907, auch in der ausländischen Literatur erschienenen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete.

säure angesäuertem H_2S -Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate kocht man den Schwefelwasserstoff fort, kühlt ab und neutralisiert es nach Zusatz eines Streifens Kongorotpapier mit Ammoniak, bis das Papier nur noch schwach violett gefärbt erscheint. Eine etwaige Trübung von Eisenhydroxyd usw. wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt; hatte sich die Flüssigkeit (wegen hohen Säuregehaltes) stark erwärmt, so kühlt man sie nach dem annähernden Neutralisieren durch Eintauchen des Glases in kaltes Wasser ab und neutralisiert dann die abgekühlte Flüssigkeit weiter. (Lackmuspapier ist hierbei nicht verwendbar, da bekanntlich neutrale Lösungen von ZnSO_4 und ZnCl_2 auf Lackmus sauer reagieren.) Je nach dem Zinkgehalte verdünnt man die Lösung, so daß 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten, und leitet nach dem Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglas $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden hindurch ununterbrochen Schwefelwasserstoff mittels eines Knierohres mit enger Öffnung ein. Wenn die Ausfällung des ZnS erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde beginnt oder noch später, dann enthält die Flüssigkeit zu viel freie Säure; man erkennt dies auch später daran, daß sich reichliche Mengen von ZnS ziemlich fest anhaftend an der Wandung des Glases absetzen. Nach 12—18 Stunden filtriert man durch ein starkes, aschenfreies Filter ab, bringt das pulverige ZnS auf das Filter und wäscht es mit Wasser (200—300 ccm) aus, in dem man nach Zusatz von etwas H_2S -Wasser ca. 5 g reines Ammonsulfat aufgelöst hat. (Schwache, opalisierende Trübung des Filtrats, die gewöhnlich erst nach der Filtration eintritt, rührt von äußerst fein verteiltem Schwefel her, welcher durch den Luftsauerstoff aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Vor dem Aufgeben des Niederschlages auf das Filter stellt man ein anderes Becherglas unter den langhalsigen Trichter und gießt das hinterher etwa trübe ablaufende Filtrat zurück, bis die Poren des Filters sich verstopft haben, und das Filtrat vollkommen klar erscheint.) Darauf trocknet man das Filter im Luftbade, bringt das ZnS möglichst herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter in einem mit dem Deckel gewogenen Roschen Tiegel (was etwa 1 Stunde erfordert), bringt das ZnS und das gleiche Volumen aschefreien Schwefel (gepulverter, aus CS_2 kryst. Schwefel) in den erkalteten Tiegel, legt den Deckel auf, leitet reinen und getrockneten Wasserstoff mittels des Porzellanröhrchens ein, stellt nach der Verdrängung der Luft einen Bunsenbrenner mit kleiner Flamme darunter, steigert die Temperatur nach dem Entweichen des Schwefels zum starken Glühen, erhält darin 10 Minuten und läßt den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten.

$$\bullet \quad \text{ZnS} \times 0,6710 \quad (\log = 0,82669 - 1) = \text{Zn}.$$

Anmerkungen. Man bringe beim Losreiben des ZnS vom Filter möglichst keine Papierfäserchen hinein, weil sich sonst Kohle in dem gewogenen ZnS vorfindet. — Das Filtrat vom ZnS wird in einer geräumigen Porzellanschale über freiem Feuer eingedampft (bis auf etwa 200 ccm), nach dem Abkühlen bei Gegenwart von Kongorotpapier mit Ammoniak neutralisiert, mit wenig Normalschwefelsäure ganz schwach angesäuert und dann eine Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hat sich nach längerem Stehen etwas ZnS abgeschieden, so ist es wie oben

abzufiltrieren. Es handelt sich gewöhnlich nur um einige Milligramm, die nach dem Rösten im Porzellantiegel als ZnO gewogen werden. — Die Fällung aus verdünnter und ganz schwach salzsaurer Lösung ist nicht zu empfehlen, weil ein geringer Rückhalt von Chlorammon im getrockneten ZnS Veranlassung zur Verflüchtigung von etwas Zn als ZnCl_2 beim Glühen im Wasserstoffstrome geben kann. Die Zinksulfidfällung in der von den Metallen der H_2S -Gruppe befreiten (kein Ni und Co enthaltenden) Lösung kann auch aus essigsaurer und ameisensaurer Lösung geschehen. Nach Schilling (Chem. Ztg. 36, 1352; 1917) fällt das ZnS in gut filtrierbarer Form aus einer zunächst mit Kalilauge alkalisch gemachten und darauf mit Benzolsulfosäure angesäuerten, zum Sieden erhitzten Lösung, wenn man H_2S bis zum Erkalten der Flüssigkeit einleitet. Zum Auswaschen der Fällungen verwendet man stark verdünntes H_2S -Wasser, dem ein kleiner Zusatz der betreffenden Säure gemacht ist. — L. Schneider (Wien) führt das ZnS durch Rösten und schließlich starkes Glühen in der Muffel in wägbares ZnO über. Das Glühen bei reichlichem Luftzutritt geschieht am besten in einem elektrischen Widerstandsofen von Heraeus; zur Zerlegung des anfangs stets in geringer Menge entstehenden Zinksulfats ist Erhitzen auf $900\text{--}1000^\circ$ erforderlich. — Ein gelblicher Beschlag auf der Unterseite des Deckels ist Schwefelcadmium; derselbe zeigt sich gewöhnlich bei der Bestimmung des Zn im Messing und Neusilber, wenn man die Lösung nach der Ausfällung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, dem Neutralisieren und Verdünnen zur Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man wägt den Beschlag als ZnS mit, da eine Trennung bzw. quantitative Bestimmung des minimalen Cadmiumgehaltes überflüssig ist. Im öffentlichen chemischen Laboratorium Gilbert (Hamburg)¹⁾ wird das Gemisch von ZnS und Schwefel im Rose-Tiegel im Kohlendioxydstrome erwärmt und nach dem Fortbrennen des Schwefels 15 Minuten mäßig geglüht.

Bei der Analyse von Neusilber (siehe „Nickel“) setzt man dem Filtrate vom ZnS einige Kubikzentimeter destillierter Schwefelsäure hinzu und dampft dann erst ab, weil sich sonst leicht Schwefelnickel fest an der Schalenwandung absetzt. Natürlich erhält man beim späteren Neutralisieren der Lösung durch Ammoniak eine entsprechende Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dessen Anwesenheit bei der elektrolytischen Ausfällung des Nickels von Vorteil ist.

Über die Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat und als Zinkpyrophosphat siehe F. P. Treadwell (Quant. Analyse 1921, S. 117).

2. Die elektrolytische Fällung des Zinks („Elektroanalyse“ S. 71).

3. Maßanalytische Bestimmung des Zinks.

a) Titration nach Schaffner (siehe auch Bd. I, S. 730, daselbst Beschreibung der Schiedsmethode.). Sie beruht auf der Fällung des

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung.

Zinks aus ammoniakalischer Lösung als ZnS durch eine Na_2S -Lösung, von der so lange zugesetzt wird, bis sich ein kleiner Überschuß davon durch einen Indicator zu erkennen gibt. Störend wirken Eisen, Kupfer, Blei, Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt, die vorher beseitigt werden müssen; die beiden letzteren kommen fast nie in nennenswerter Menge in Zinkerzen vor. Geschwefelte Erze (rohe und geröstete Blende) und Räumasche löst man in starker Salpetersäure, Königswasser, Bromsalzsäure oder in Salpetersäure und $KClO_3$, Galmei in Königswasser, Kieselgalmei am sichersten in 50%iger Schwefelsäure mit Zusatz von Flußsäure (in der Platinschale), Abdampfen und Oxydieren des Eisens durch wenig Salpetersäure. Die Ausfällung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (Pb, Cu, Cd) geschieht durch Einleiten desselben in die mäßig verdünnte Lösung; das Filtrat wird gekocht, zur Oxydation des Ferrosalzes dabei Salpetersäure oder Königswasser zugesetzt, stark verdünnt, mit Bromwasser versetzt, mit Ammoniak und Ammoncarbonatlösung übersättigt, gelinde erwärmt und die ammoniakalische Lösung von dem Eisenmanganniederschlag abfiltriert. Bei einem Eisengehalte des Erzes von über 5% wird der Niederschlag nach kurzem Auswaschen mit Wasser nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der verdünnten Lösung Bromwasser (10–20 ccm) zugesetzt und die Fällung wiederholt, weil in den Eisenhydroxydniederschlag erhebliche Mengen von $Zn(OH)_2$ eingehen. (Schnelle Methode. Man kann auch die Fällung in einem Meßkolben ($\frac{1}{2}$ l) vornehmen, nach dem Abkühlen zur Marke auffüllen, umschwenken und, unter Vernachlässigung des Volumens des im Niederschlage enthaltenen Fe_2O_3 , einige hundert Kubikzentimeter durch ein trockenes Filter abfiltrieren und je 100 ccm titrieren; in diesem Falle tut man gut, die als „Titer“ zu verwendende Auflösung von chemisch reinem Zink in einem eben solchen Meßkolben mit annähernd der gleichen Menge Eisen (in Form von $FeCl_3$ -Lösung) zu versetzen, nach dem Verdünnen durch Ammoniak und Ammoncarbonat zu fällen, zu 500 ccm aufzufüllen usw. Es ist dann der Zinkrückhalt im Eisenhydroxydniederschlag in beiden Fällen annähernd der gleiche.)

Salzsaure Erzlösungen werden wegen der Gefahr der Verflüchtigung von $ZnCl_2$ (beim weitgehenden Einkochen) am besten mit einem kleinen Überschuß von H_2SO_4 abgedampft. In der zu titrierenden Lösung müssen vorher alle in ihr etwa enthaltenen, oxydierenden Substanzen (wie H_2O_2 usw.) vollständig zerstört oder aus ihr entfernt sein. Analysenlösung und Titerlösung müssen bei annähernd gleichem Zinkgehalt gleiches Volumen besitzen, weil sonst zur Erkennung des Überschusses an Na_2S -Lösung erheblich abweichende Mengen (bei stärkerer Verdünnung mehr) gebraucht werden!

Der Ammoniaküberschuß der zu titrierenden Lösungen muß ein geringer sein; gewöhnlich läßt man die abpipettierten Lösungen in Schalen über Nacht unbedeckt stehen. Die Na_2S -Lösung stellt man aus einer kaltgesättigten Lösung von reinem krystallisierten Schwefelnatrium durch Verdünnen mit dem 10–20fachen Volumen destillierten Wassers her und bringt die große Vorratsflasche mit einer Zu- und

Abflußbürette in Verbindung. Als Indicator für das Reaktionsende ist „Polkapapier“, ein geleimtes, mit Bleiweiß überzogenes Papier, am beliebtesten; dasselbe wird nur noch für den Bedarf der Zinkhüttenlaboratorien hergestellt. Die Titration wird mit Benutzung starker Gläser (Batteriegläser) ausgeführt und dabei mit einer Glasröhre umgerührt, mit der man auch die zur Prüfung nötige kleine Menge der Flüssigkeit jedesmal heraushebt und über das empfindliche Papier laufen läßt, bis deutliche Braunfärbung von Bleisulfid eintritt. Die mit der Schaffner'schen Methode zu erreichende Genauigkeit genügt für alle technischen Zwecke.

b) Die Ferrocyanalkaliummethode von Galetti ¹⁾ und in den Abänderungen von Fahlberg ¹⁾, von v. Schulz und Low (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, 338) u. a. besteht in der Fällung der von Fe, Mn, Cu, Pb, Cd befreiten, mit Salzsäure angesäuerten und auf 40–50° erhitzten Lösung durch eine Ferrocyanalkaliumlösung und Erkennung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Uranacetat- oder Ammonmolybdatlösung in 1%iger, wässriger Lösung als Indicator.

Die Ferrocyanalkaliumlösung stellt man durch Auflösen von 26 g des reinen, käuflichen Salzes zu 1 l her. Beim Titrieren werden der Lösung entnommene Tropfen in den Vertiefungen einer glasierten Porzellanplatte mit Tropfen der (3%igen) Indicatorlösung zusammengebracht. Man erhält bei starker Verdünnung zu niedrige Resultate, ebenso, wenn zu schnell und in nicht genügend erwärmter Lösung titriert wird. Die Beseitigung der Metalle der H₂S-Gruppe und die Fällung von Fe und Mn aus dem Filtrate von der Sulfidfällung geschieht wie bei der Vorbereitung für die Titration nach Schaffner. Bei hohem Eisengehalt der Erzlösung ist wiederholte (bis vierfache) Fällung notwendig, wobei möglichst geringe Mengen von Salzsäure und Ammoniak anzuwenden sind, weil größere Mengen Chlorammon nachteilig auf die Titration einwirken. Zur Unschädlichmachung der zur Oxydation von Fe und Mn angewendeten Mittel wird vor der Titration etwas Natriumsulfid (Na₂SO₃) zur Lösung gegeben. Die Titerstellung geschieht mit einer Chlorzinklösung (aus 0,25–0,5 g chemisch reinem Zink durch Lösen in Salzsäure hergestellt), die mit einer, dem Gehalte der Erzlösung an Eisen entsprechenden Menge Eisenchloridlösung versetzt und wie die Erzlösung behandelt worden ist. (Ganz reines Zink liefert u. a. die Fabrik E. Merck in Darmstadt.)

Die Bildung des Doppelcyanids K₂Zn₃Fe₂Cy₁₂ geht nicht augenblicklich vor sich, man muß deshalb nach jedem Zusatze von Ferrocyanalkaliumlösung etwas warten, ehe man einen neuen Tropfen zur Prüfung entnimmt. Kobalt und Nickel stören, wie bei der Titration nach Schaffner; bei ihrer Anwesenheit wird das Zink besser und genauer aus schwach mineral-saurer Lösung mittels H₂S gefällt. Besonders häufig wird die Methode Galetti in Oberschlesien, Belgien und den Vereinigten Staaten angewendet. (Siehe auch S. 467, Ausführung im Zentrallaboratorium der Hohenlohehütte, Oberschlesien.)

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse 2, 369 u. 370. — Unters.-Meth. I, S. 732 ff.

Eine neue Art der Ausführung der Titration beschreibt Springer (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 173; 1919, vgl. Bd. I, S. 737).

B. Spezielle Methoden.

1. Für Erze, geröstete Erze, Ofenbrüche, Räumasche usw.

Glühverlust. Von Galmei und Kieselgalmei werden einige Gramm im Porzellantiegel abgewogen, allmählich zum starken Glühen erhitzt und nach dem Erkalten der Gewichtsverlust (Kohlensäure + Wasser) ermittelt.

Schwefelbestimmung siehe Bd. I, S. 727.

Geröstete Blende prüft man im Betriebe der Rösthütten auf reichende Abröstung (nach Fr. Meyer), indem man eine abgemessene Menge des feinen Pulvers in einem Kölbchen mit 10 ccm Salzsäure (1:2) gelinde erwärmt, während man einen mit schwach alkalischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen in den Kolbenhalts hält. An der nach kurzer Zeit eintretenden, mehr oder weniger intensiven Braunfärbung des Streifens erkennt man den Grad der Abröstung.

Zinkbestimmung. Sie geschieht gewöhnlich maßanalytisch und am besten nach der Bd. I, S. 730 beschriebenen abgeänderten Schaffnerschen Methode (S. 464). Bei Differenzen von 1% und darüber wird die gewichtsanalytische Bestimmung als ZnS als Schiedsprobe ausgeführt.

Die im Zentrallaboratorium der Hohenlohehütte¹⁾, Oberschlesien, üblichen Methoden der Untersuchung von Zinkerzen, Rohzink, raffiniertem Zink, „Feinzink“ und Zinkstaub sind im Nachfolgenden wiedergegeben:

Zinkerz-Analyse.

Zinkbestimmungen.

1. Titrimetrische Bestimmung (nach Galetti). 2 g des sehr fein geriebeuen und getrockneten Zinkerzes werden in Salzsäure gelöst, mit HNO_3 oxydiert und mit wenig H_2SO_4 abgeraucht. Man nimmt mit ca. 150 ccm heißem Wasser auf, fällt Fe, Al und Mn durch Ammoniak und etwas H_2O_2 und filtriert in einen 1-l-Kolben. Der kurze Zeit ausgewaschene Niederschlag wird (mit dem Filter) mit verdünnter, heißer Salzsäure behandelt, die Lösung wieder gefällt und dies dreimal wiederholt; die im Literkolben vereinigten Filtrate werden abgekühlt und bis zur Marke verdünnt. Zur Titration werden 200 ccm abpipettiert (0,4 g Einwage entsprechend), erhitzt, salzsauer gemacht und mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung versetzt, um den H_2O_2 -Überschuß zu zerstören und eine eventuelle Oxydation von Ferro- zu Ferricyankalium bei der Titration zu verhindern. Darauf titriert man heiß mit einer Auflösung von 18,4 g reinem Ferrocyankalium im Liter, deren Titer gegen chemisch reines Zink, das unter den gleichen Bedin-

¹⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung des Chefchemikers Herrn Dr. A. Wiedemann, Hohenlohehütte, vom Oktober 1920.

gungen (also mit entsprechendem Zusatz von Eisenchloridlösung) in heißer, salzsaurer Lösung titriert wird, eingestellt ist. 1 ccm der Ferrocyankaliumlösung entspricht bei der Einwage von 2 g Erz und Titration von $\frac{1}{5}$ der Lösung ungefähr 1% Zink. Als Indicator dienen Tropfen einer 3%igen Uranacetat- oder Ammonmolybdatlösung auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen. Nach der Feststellung der annähernd notwendigen Menge der Titrierflüssigkeit mittels der ersten Probe von 200 ccm wird der genaue Gehalt mit einer zweiten Entnahme von 200 ccm bestimmt.

2. Gewichtsanalytische Methoden. a) Fällung des Zinks als Sulfid aus ameisensaurer Lösung. 1 g der bei 100° getrockneten Blende wird in 20 ccm Salzsäure + 10 ccm HNO_3 (schwache Säuren) gelöst, und die Lösung mit 10 ccm H_2SO_4 abgeraucht. Nach dem Erkalten behandelt man die Sulfate mit 50 ccm Wasser, kocht und leitet (ohne vorher zu filtrieren) zur Fällung von Cu, Cd, As, Sb usw. flott H_2S ein. Die Sulfide werden abfiltriert und mit verdünntem H_2S -Wasser gewaschen. Nach dem Oxydieren des Filtrats mit Bromwasser wird (wie oben) mit Ammoniak und H_2O_2 gefällt, das Filtrat mit Ameisensäure (D. 1,22) neutralisiert, weitere 25 ccm davon zugegeben, zum Kochen erhitzt und bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks flott H_2S eingeleitet. Der feinkörnige, leicht filtrierbare ZnS -Niederschlag wird mit 1%iger Ammonnitratlösung ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen und Rösten im Porzellantiegel in der Muffel, bei reichlichem Luftzutritt in ZnO übergeführt und als solches gewogen.

b) Fällung aus essigsaurer Lösung (nach Bornemann). Die von fremden Metallen befreite Lösung wird eben neutralisiert, mit 2 ccm konzentriertem Ammoniak, darauf mit 40 ccm Eisessigsäure versetzt und zu 250 ccm verdünnt. Zum Zwecke der späteren Abscheidung des ZnS in gut filtrierbarer Form (mit S gemischt) macht man einen Zusatz von 4 ccm gesättigter SO_2 -Lösung. Darauf wird die Lösung auf 60° erhitzt und ohne weitere Wärmezufuhr H_2S 20 Minuten lang in starkem Strom eingeleitet. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde wird abfiltriert und mit 1%iger NH_4NO_3 -Lösung ausgewaschen. Man verascht Filter und Niederschlag im Porzellantiegel, röstet und glüht (wie oben) und wägt als ZnO .

(Zur Prüfung auf einen etwaigen Rückhalt an Zn -Sulfat oder Sulfid übergießt man das gewogene ZnO im Tiegel mit wenig Bromwasser, löst es darauf unter Erwärmen in Salzsäure, verdünnt und fällt in der Siedehitze mit BaCl_2 -Lösung. Etwa ausfallendes BaSO_4 wird gewogen und die daraus berechnete Menge SO_3 vom Gewicht des unreinen ZnO in Abzug gebracht. — Anmerkung des Verfassers.)

3. Bleibestimmung. 1 g Erz wird mit Königswasser (5 ccm HNO_3 , 15 ccm Salzsäure) gelöst und nach dem Zusatze von 5 ccm H_2SO_4 eingedampft und abgeraucht. Der erkaltete Rückstand wird mit 30 ccm Wasser aufgenommen und gekocht, abgekühlt und mit 1%iger Schwefelsäure (1 Volumen H_2SO_4 in 100 Volumen Wasser) ausgewaschen. Rückstand und Filter werden (wie bei der Bleiprobe, Methode Alexander, S. 388) heiß mit verdünnter Ammonacetatlösung behandelt, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, und das Blei aus dem noch warmen

Filtrat durch Zusatz von 20–30 ccm kaltgesättigter Kaliumbichromatlösung gefällt, durch einen Goochtiegel filtriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und bei 175° getrocknet.

$$\text{PbCrO}_4 \times 0,6411 (\log = 0,80692 - 1) = \text{Pb.}$$

4. Eisenbestimmung. Das Filtrat vom PbSO_4 (siehe 3) wird mit einigen Granalien von reinem Zink in der Wärme reduziert, die Lösung von den Granalien abgegossen, abgekühlt, und das Eisen mit $n/10$ -Permanganatlösung titriert. 1 ccm = 5,6 mg Fe.

5. Manganbestimmung. 5 g werden in Salzsäure unter Zusatz von etwas KClO_3 gelöst, und die Lösung bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Man nimmt mit 3–400 ccm heißem Wasser auf, kocht auf, versetzt mit einem Überschuß von aufgeschlämmtem Zinkoxyd, läßt absitzen und titriert mit Permanganat (nach Volhard) bis zur bleibenden Rosafärbung. Der Eisentiter $\times 0,30 =$ dem Mangantiter.

6. Kalkbestimmung. 1 g Erz wird mit Königswasser zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, Cu, Pb usw. mit H_2S gefällt und die Sulfide abfiltriert. Im Filtrat werden Fe und Mn mit Bromsalzsäure oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Aus dem Filtrat hiervon fällt man den Kalk heiß mit Ammonoxalat, filtriert nach längerem Stehen in der Wärme ab, wäscht kurze Zeit mit heißem Wasser aus, löst den Niederschlag in verdünnter, heißer Salzsäure, fällt wieder und führt das Oxalat durch anfangs vorsichtiges Erhitzen, später starkes Glühen (im Platintiegel) in CaO über und wägt als solches. Will man die Oxalsäure im Niederschlag titrieren, so spült man den Niederschlag vom Filter in einen „Erlenmeyer“, behandelt das Filter auf dem Trichter mit heißer 10%iger Schwefelsäure, läßt Lösung und Waschwasser in den Kolben laufen, erwärmt mit Zusatz von Säure derselben Konzentration auf 50–60° bis zur Auflösung des Oxalats und titriert unter Umschwenken mit einer auf Eisen gestellten Permanganatlösung, wobei alle Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert wird. Der Eisentiter $\times 0,5 =$ dem Kalktiter.

7. Magnesiabestimmung. Im ersten Filtrat vom Ammonoxalattiterniederschlag wird das Magnesium durch Zusatz von Ammonphosphatlösung (oder H_3PO_4 -Lösung) und Ammoniak in gewöhnlicher Weise gefällt. Auch diese Fällung muß wiederholt werden! Man filtriert nach 3–4 Stunden ab, wäscht mit 3%igem Ammoniak aus und wägt schließlich als Pyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, im Porzellantiegel.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,2184 (\log = 0,33923 - 1) = \text{Mg};$$

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,3621 (\log = 0,55879 - 1) = \text{MgO.}$$

Bei hohem Kalk- und Magnesiagehalt des Erzes ist es angebracht, das Zink vorher durch H_2S abzuscheiden.

Die Kieselsäure befindet sich vollständig in dem beim Lösen des Erzes und Abdampfen mit Säuren entstehenden Rückstande, ebenso der größte Teil der Tonerde als Silicat. Zur genauen Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 , ferner von Fe-, Mn- und Ca-Silicat ist Aufschließen des Rückstandes mit dem vierfachen Gewicht KNaCO_3 im Platintiegel erforderlich, anschließend Zersetzen der, mit heißem Wasser aufgeweichten

Schmelze mit Salzsäure, Abdampfen, Trocknen bei 120° , Behandeln mit Salzsäure und Wasser, Abfiltrieren und Auswaschen der reinen SiO_2 und Bestimmung der übrigen Bestandteile im Filtrat nach bekannten Methoden. — Kieselzinkerz, das den Galmei häufig begleitet, wird als feines Pulver beim Einkochen mit Königswasser zerlegt.

9. Die Schwefelbestimmung geschieht nach dem Verfahren von Lunge (Bd. I, S. 697).

10. Sulfidschwefelbestimmung in Röstblenden (vgl. Bd. I, S. 754). 1 g Röstgut wird in einem Entwicklungskolben mit Zinnchlorürlösung (1:10), Salzsäure und 1–2 g metallischem Zinn unter Durchleiten von CO_2 gekocht, bis nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde aller Sulfidschwefel als H_2S ausgetrieben ist und in der vorgelegten Lösung von Cadmiumacetat (1:10) die entsprechende Menge CdS gefällt hat. Die Flüssigkeit in der Vorlage, mit dem CdS-Niederschlag wird mit gemessener Jodlösung geschüttelt und der Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurücktitriert (siehe S im Eisen, S. 222).

11. Wertbestimmungsmethode für Zinkstaub. Sie geschieht nach dem Verfahren von Drewsen (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 50; 1880), doch wird eine Einwage von 2 g angewendet und $\frac{1}{4}$ der zum Liter verdünnten Lösung zur Titration entnommen.

Analyse von Rohzink, raffiniertem und Feinzink¹⁾.

Eine genügend genaue, brauchbare elektrolytische Zinkbestimmungsmethode (für diesen Zweck) gibt es noch nicht, deshalb wird der Zinkgehalt in diesen Hüttenprodukten indirekt, durch die Bestimmung der Verunreinigungen, festgestellt. Hierbei kommt es vor allem auf die Bestimmung von Pb, Cd und Fe an; As, Sb und S finden sich nur in verschwindenden Mengen im Zink und werden deshalb nur hin und wieder bestimmt.

1. Für die Bleibestimmung werden von Feinzink 20–40 g, von Rohzink bzw. raffiniertem Zink 2–5 g eingewogen und in einem kleinen Überschuß von verdünnter H_2SO_4 unter Zusatz von etwas Eisenchlorid (zum Zwecke der schnelleren Auflösung) gelöst. Der ungelöste, bleireiche Metallschwamm wird auf einem Filter gesammelt und auf diesem in heißer, verdünnter HNO_3 gelöst. Man macht die Nitratlösung ammoniakalisch, dann schwach essigsauer und fällt das Blei aus der heißen Lösung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (siehe oben, unter Zinkerzanalyse, 3).

2. Zur Cadmiumbestimmung werden 20–40 g Metall verwendet, in verdünnter H_2SO_4 gelöst, wenig Salzsäure zugesetzt und — ohne den, das meiste Cd enthaltenden Metallschwamm von der Lösung zu trennen — H_2S eingeleitet. Der CdS, ZnS und den Metallschwamm enthaltende Niederschlag wird abfiltriert, in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen HNO_3 gelöst und zur Abscheidung des Pb als PbSO_4 mit einem geringen Überschuß von H_2SO_4 abgeraucht. Das bleifreie Filtrat wird mit Salzsäure (5 ccm konzentrierte Säure zu 100 ccm Flüssigkeit) versetzt und

¹⁾ Unter „Feinzink“ versteht man Hüttenzink mit besonders niedrigem Bleigehalt, unter 0,5%.

zur Trennung von Zn und Cd mit H_2S behandelt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, wieder mit H_2S gefällt und zuletzt aus Sulfatlösung (5–7 ccm H_2SO_4 in 100 ccm enthaltend) zinkfreies CdS erhalten, das durch Lösen in verdünnter HNO_3 auf dem Filter, Abdampfen der Lösung in einer gewogenen Platinschale und Abrauchen mit einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Finkenerturn, bis zur völligen Entfernung der Säure in reines, weißes und wägbares Cadmiumsulfat übergeführt wird.

$$CdSO_4 \times 0,5392 \text{ (log} = 0,73175 - 1) = Cd.$$

3. Die Eisenbestimmung wird mit einer Einwage von 40 g ausgeführt. Man löst unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure, kühlt ab, gießt von dem Metallschwamm ab und titriert sofort mit $n/10$ -Permanganatlösung, die 3,16 g $KMnO_4$ im Liter enthält und von der 1 ccm 5,6 mg Eisen entspricht.

4. Schwefel, Arsen und Antimon werden aus einer groben Einwage, bis 100 g, bestimmt. Man löst die groben Späne oder kleinen Stücke der Durchschnittsprobe in einem, mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehenen Kolben allmählich in verdünnter Schwefelsäure auf und leitet den unreinen Wasserstoff durch eine Vorlage, die etwas Kaliumcadmiumcyanid in wässriger Lösung (zur Absorption des H_2S) enthält, darauf in eine mit Bromsalzsäure beschickte Vorlage zur Absorption von AsH_3 und SbH_3 .

Das in der ersten Vorlage ausgefallene CdS wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in HNO_3 gelöst, mit einem (oder einigen) Tropfen H_2SO_4 abgedampft und abgeraucht, das reine $CdSO_4$ gewogen und aus seinem Gewicht der Schwefel berechnet.

$$CdSO_4 \times 0,1538 \text{ (log} = 0,18694 - 1) = S.$$

Aus der vorgelegten Bromsalzsäure vertreibt man durch gelindes Erwärmen unter Durchleiten von CO_2 das meiste Brom, verdünnt, fällt Arsen und Antimon durch Einleiten von H_2S und trennt die Sulfide nach bekannten Methoden.

Hartzink.

Die Bestimmung von Blei und Cadmium geschieht wie im Rohzink; da es bis zu 6% Eisen enthält, werden für die Eisenbestimmung nur einige Gramm eingewogen.

2. Für metallisches Zink (Rohzink, Handelszink, Feinzink und Zinkstaub).

a) Rohzink. Dasselbe ist fast immer durch Blei, etwas Eisen, Cadmium, suspendierte Kohle und Spuren von Schwefel verunreinigt; außerdem finden sich häufig darin geringe Mengen von Zinn, Kupfer, Silber und Arsen, selten Spuren von Antimon und Silicium. In größerer Menge (mehrere Zehntelprozent) hat man Silicium bisher nur in einigen nordamerikanischen Zinksorten nachgewiesen.

Auf den Hüttenwerken bestimmt man gewöhnlich nur den Gehalt an Blei und Eisen. 5 g zerschnittene, von mehreren Platten entnommene Bohrspäne werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) erwärmt, nach dem Aufhören

der Wasserstoffentwicklung 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) zugesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure auf dem Sandbade oder auf dem Finkener-Turme erhitzt, der erkaltete Rückstand längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade mit 50 ccm Wasser erwärmt, die Lösung abgekühlt, nach einigen Stunden das Bleisulfat auf einem kleinen Filter gesammelt und in bekannter Weise bestimmt. In das Filtrat, etwa 100 ccm, leitet man Schwefelwasserstoff ein; hierbei ausfallendes CdS kann (wie unten beschrieben) bestimmt werden. Zur Eisenbestimmung löst man 5–10 g Späne in heißer verdünnter Schwefelsäure, dekantiert vom ungelösten Blei ab und titriert das Eisen in der abgekühlten Lösung mit Kaliumpermanganat.

b) Handelszink, raffiniertes Zink. Es enthält die Verunreinigungen des Rohzinks in geringer Menge. Sehr gute Resultate gibt das Verfahren von Mylius und Fromm (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 37; 1897): Eine Durchschnittprobe von 100 g Gewicht wird in einem etwa 2 l fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen, die zur Auflösung nötige Salpetersäure in mehreren Portionen zugesetzt und zuletzt erhitzt. Dann kühlt man die Lösung etwas ab, übersättigt sie mit Ammoniak, bis sich alles $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wieder gelöst hat, verdünnt zu etwa 2 l und setzt dann unter Umschwenken so lange kleine Portionen von stark verdünnter $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung hinzu, bis der neu ausfallende Niederschlag wie reines ZnS , also weiß aussieht. Durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 80° setzt sich das gefällte ZnS schnell mit den übrigen Metallsalzen um, so daß alles Pb, Cd, Cu, Ag, Bi in den Niederschlag geht. Nach der freiwilligen Klärung der Flüssigkeit wird filtriert; beim Zusetze von Schwefelammon zum Filtrate fällt rein weißes ZnS , das vollkommen frei ist von Pb, Cd usw. Man löst darauf den Niederschlag auf dem Filter in heißer verdünnter Salzsäure, wobei etwa vorhandenes Cu und Ag als Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben und in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden können. Die salzsaure Lösung dampft man zur Abscheidung des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, setzt etwas Alkohol hinzu und filtriert das PbSO_4 ab. Aus dem Filtrate verdampft man den Alkohol, neutralisiert es mit Ammoniak, setzt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm 25 $\frac{0}{0}$ ige Salzsäure (spez. Gew. 1,125) hinzu¹⁾, fällt das Cadmium durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff als zinkfreies CdS, bringt es auf ein Filter, löst es in heißer Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure ab, verjagt die freie Schwefelsäure, glüht den Rückstand mäßig und wägt ihn als Cadmiumsulfat.

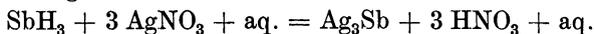
$$\text{CdSO}_4 \times 0,5392 (\log = 0,73175 - 1) = \text{Cd}.$$

Aus dem salzsauren Filtrate vom CdS kocht man den Schwefelwasserstoff fort, oxydiert das Eisen durch Bromwasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, filtriert das Eisenhydroxyd ab, löst es in wenig Salzsäure, erwärmt die mit Jodkalium versetzte Lösung auf ca. 70° ,

¹⁾ Siehe „Cadmium“, S. 485.

kühlt sie schnell ab und titriert das freie Jod mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auch die salzsaure Lösung des (zinkhaltigen) Eisenhydroxyds nach dem Verdünnen mit Wasser wieder mit Ammoniak übersättigen und erwärmen, das so erhaltene reine Hydroxyd abfiltrieren und schließlich als Fe_2O_3 wägen.

Schwefel, Arsen und Antimon bestimmt man nach dem Verfahren von Günther (Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 503; 1881). 100 g der beim vollständigen Durchbohren mehrerer Platten erhaltenen Späne werden in einem geräumigen Kolben, aus dem man zunächst die Luft durch Einleiten von reinem Wasserstoff verdrängt hat, in absolut reiner verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und das entwickelte Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Cyancadmium-Cyankaliumlösung und dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung geleitet. Durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Trichterrohr, das unten umgebogen ist, leitet man nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung noch einige Zeit reinen Wasserstoff ein. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als CdS ab, das man abfiltriert und (wie oben) in CdSO_4 überführt und wägt. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während alles Arsen als arsenige Säure in Lösung ist:



und $2 \text{AsH}_3 + 12 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 12 \text{Ag} + 12 \text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$.

Man filtriert den Niederschlag (Silber und Antimonsilber) ab, löst ihn in Salpetersäure und Weinsäure, fällt durch Salzsäure das Silber als AgCl und aus dem Filtrate davon (nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisieren) das Antimon durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es schließlich als Sb_2O_4 . Aus den vorstehenden Umsetzungsgleichungen ergibt sich das vorhandene Arsen, wenn man von dem, aus dem gewogenen AgCl berechneten Gesamtsilber das an Antimon gebundene gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, daß $12 \text{Ag} = 2 \text{As}$ entsprechen.

Handelt es sich nur um Arsen, so oxydiert man 10 g (oder mehr) Zink nach und nach durch starke Salpetersäure, dampft ab und wiederholt das Abdampfen mit reichlichen Mengen von reiner schwacher Salzsäure, bringt die Lösung mit rauchender reiner Salzsäure in einen Kolben, setzt Ferrochlorid hinzu und destilliert alles Arsen als AsCl_3 ab (siehe S. 447). Man kann in diesem Falle auch das Verfahren von Prauß (siehe „Arsen“, spezielle Methode, S. 446) einschlagen und wie oben eine größere Einwaage in reiner verdünnter Schwefelsäure lösen.

Anmerkung. Für die absolut genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes im Zink empfiehlt sich (nach Elliot und Storer) die Auflösung des Metalls in einer Salzsäure, die man aus einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure hergestellt hat.

Zinn bestimmt man, indem man eine größere Einwaage mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure digeriert, den durch Dekantieren ausgewaschenen Rückstand

mit starker Salpetersäure zerlegt, nach dem Zusatz von Wasser kocht und die Zinnsäure abfiltriert. In dem durch Einschmelzen von altem Zink hergestellten Handelszink finden sich manchmal (aus Lot stammend) mehrere Zehntelprozente Zinn.

Das selten im Handelszink vorkommende Silicium wird in derselben Weise wie im Aluminium bestimmt. Man löst eine größere Einwaage in chemisch reinem Ätznatron (aus Natrium hergestellt) und Wasser durch Erwärmen in einer Platinschale auf, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, macht die SiO_2 durch längeres Erhitzen des Rückstandes auf 150°C unlöslich, erwärmt mit Salzsäure und Wasser, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht sie mit vielem heißen Wasser aus, glüht sie und behandelt sie nach dem Wägen mit etwas Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure, glüht den (? SnO_2 enthaltenden) Rückstand, wägt ihn und ermittelt das Gewicht der reinen Kieselsäure aus der Differenz.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4693 (\log = 0,67147 - 1) = \text{Si}.$$

Von Handelszink und „Zinkmetall“ (Altzink mit z. B. annähernd 92% Zn; 1,6% Fe; 1,2% Cu; 2,1% Al; 0,8% Cd; 2,3% Sn) behandelt S. Rothschild (Chem. Ztg. 43, 529; 1919) 20 g mit der zur völligen Auflösung des Zinks unzureichenden Menge von 14 ccm H_2SO_4 und 150–200 ccm Wasser und gießt nach beendeter Einwirkung die Lösung von dem Metallschlamm ab, um sie, vereinigt mit dem Filtrat von der Bleibestimmung zur Cadmiumbestimmung zu verwenden. Der ungelöste Metallschlamm (oder -schwamm) wird mit HNO_3 behandelt und so das Zinn abgeschieden, während das Blei im Filtrat durch Abrauchen mit H_2SO_4 als Sulfat erhalten wird. Aus dem Filtrat hiervon, vereinigt mit dem Filtrat vom Metallschlamm (siehe oben), fällt Rothschild Kupfer und Eisen mittels Cupferron (Nachtrag, S. 548) und im Filtrat von diesem Niederschlag des Cadmium mittels H_2S als Sulfid, das in Sulfat übergeführt und als solches gewogen wird. Aus dem Filtrat vom CdS wird das Aluminium mittels Ammoniak gefällt.

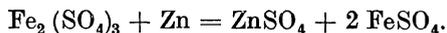
c) Feinzink. Es hat meist nur 0,1–0,2% Verunreinigungen, hauptsächlich Blei, Cadmium und Eisen. Rothschild (l. c.) empfiehlt eine Einwaage von 20 g, die, wie oben, mit nur 14 ccm H_2SO_4 und 200 ccm Wasser behandelt wird. Der Metallschlamm wird mit HNO_3 gelöst und zur Abscheidung des Bleis mit H_2SO_4 abgeraucht. Aus den vereinigten Filtraten (vom Metallschlamm und vom Bleisulfat) wird das Cadmium mit H_2S gefällt. Zur Eisenbestimmung werden 20 g mit 20 ccm konzentrierter H_2SO_4 und 300 ccm Wasser im Ventilkolben gelöst, und das Eisen nach der Abkühlung mit Permanganat titriert.

d) Zinkstaub (Poussiére). Der Zinkstaub besteht aus einem innigen Gemisch von feinzerteiltem metallischen Zink (bis über 90%) und Zinkoxyd mit etwas Cadmium, Eisen, Blei, Arsen (selten), mechanisch mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle. Da er schwach pyrophorisch ist und bei längerem Lagern Kohlensäure aufnimmt, ist die Untersuchung der bei 100° getrockneten Durchschnittsprobe bald nach der Entnahme oder Einlieferung vorzunehmen. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt

mit einem garantierten Metallgehalte (als Zn und ZnO) von 90% verlangt, außerdem große Siebfeinheit des Materials, die mit Anwendung geeigneter Siebsätze festgestellt wird. Der wirkliche Gehalt an metallischem Zink läßt sich nur durch eine vollständige Analyse ermitteln. Da der Zinkstaub fast ausschließlich als Reduktionsmittel Verwendung findet, erstreckt sich die technische Untersuchung und die sich daraus ergebende Bewertung des Materials gewöhnlich auf die Ermittlung der reduzierenden Wirkung einer kleinen Einwage (etwa 0,5 g) auf neutrale Ferrisulfatlösung. (Die früher viel angewendete Chromatmethode von Drewsen (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 50; 1880) ist fast allgemein verlassen worden, weil sie (nach Berl, Haßbreidter, Wagenmann, Claßen u. a.) stets unter Entwicklung schwankender Mengen von Wasserstoff verläuft und deshalb zu niedrige Resultate liefert.) Als genaueste Methode ist die gewichtsanalytische von R. Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 465; 1878; Quant.-Analyse, Bd. II) zu bezeichnen, bei der der aus einer größeren Einwage (3 g; besserer Durchschnitt) mittels verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen entwickelte Wasserstoff mit angesaugter Luft, im vollkommen getrockneten Zustande, in einem Rohr durch glühendes Kupferoxyd zu Wasser verbrannt und dieses durch die Gewichtszunahme des vorgelegten Trockenröhrchens bestimmt wird. Viel bequemer in der Ausführung ist die ebenfalls von R. Fresenius herrührende, gasvolumetrische Methode, nach welcher der Zinkstaub nach dem Volumen des aus einer kleinen Einwage entwickelten und genau gemessenen Wasserstoffs bewertet wird.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung nach R. Fresenius (loc. cit.). Der relativ einfache Apparat ist fast überall vorhanden. Zur schnelleren Auflösung des Zinkstaubs setzt man der verdünnten Schwefelsäure wenig gelöstes Platinchlorid zu; nach de Koninck genügen 2,5 mg Platin für die Einwage von 3 g, während ein größerer Zusatz eine entsprechende Verringerung der Ausbeute an H bzw. H₂O verursacht. Die Methode ist frei von Fehlerquellen; Wägefehler sind peinlichst zu vermeiden, da 18 mg H₂O 65,37 mg Zn anzeigen! Zur Ausführung, die sorgsame Beobachtung erheischt, sind 1½ bis 2 Stunden erforderlich. Verfasser erachtet die Methode als bestgeeignete für Schiedsproben.

2. Maßanalytische Wertbestimmung nach Wahl. Prinzip: Bei längerem Schütteln von Zinkstaub mit Wasser und einem Überschuß von Ferriammoniumsulfat (Eisenalaun) oder neutralem Ferrisulfat (beide frei von HNO₃!) unter Luftabschluß erfolgt Lösung unter Bildung der entsprechenden Menge an Ferrosulfat, das in der mit H₂SO₄ stark angesäuerten und verdünnten Lösung mit Permanganatlösung titriert wird.



Ausführung: 0,5 g der bei 100° getrockneten Durchschnittsprobe werden in einem Stehkolben oder Erlenmeyer-Kolben von ¼ l Inhalt mit 20 g grobzerkleinertem, reinem Eisenalaun und 50 ccm luftfreiem Wasser überschüttet und der Kolben, unter Einleiten von CO₂, bis

zur völligen Zersetzung des Zinkstaubs (30–40 Minuten) geschüttelt. Dann werden 50 ccm 10%iger Schwefelsäure zugesetzt, die Lösung mit luftfreiem Wasser in einen $\frac{1}{4}$ l-Meßkolben gebracht, ein Fünftel davon entnommen, in einer Porzellanschale verdünnt, zur Aufhebung der gelblichen Ferrisalzfärbung mit Phosphorsäure (oder dem zur Zeit billigeren, reinen Fluorkalium) versetzt und mit $n/10$ -Permanganatlösung titriert.

Nach der obigen Umsetzungsleichung entsprechen 111,68 Teile Eisen 65,37 Teilen Zink. Danach $\text{Eisentiter} \times 0,58533 = \text{Zink}$.

Anmerkung. Verfasser empfiehlt, zum Schütteln die bekannte, elektrisch oder durch einen kleinen Heißluftmotor angetriebene Horizontal-Schüttelvorrichtung zu benutzen, die vielfach zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure, zum Klarschütteln von Chlorsilberfällungen nach Gay-Lussac, zum Reinigen von Quecksilber mittels Eisenchloridlösung und für andere Zwecke in Anwendung steht. Man nimmt die Zersetzung in starkwandigen Flaschen (ca. 200 ccm Inhalt, mit Stöpsel oder gut aufgeschliffener Deckplatte) vor, nachdem man die Luft durch einen Strom von CO_2 verdrängt und die Flaschen fest eingebettet hat. Ob Eisenalaun oder Ferrisulfat (in Lösung zugesetzt) den Vorzug verdient, ist noch nicht geklärt. Die Methode nimmt weniger als 1 Stunde in Anspruch und gibt gute Resultate. Wegen der einfachen Apparatur und leichten Überwachung eignet sie sich besonders für Hüttenlaboratorien; sie wird auch in den Laboratorien der Handelschemiker mit Vorliebe angewendet.

3. Gasvolumetrische Bestimmung, nach welcher der aus 1 g Zinkstaub mit verdünnter, reiner Schwefelsäure, unter Zusatz von wenig Platinchlorid in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte Wasserstoff in einer Bürette genau gemessen, das Volumen auf den Normalzustand reduziert und aus dem so erhaltenen Volumen der Gehalt an metallischem Zink berechnet wird.

Für diese, von R. Fresenius vorgeschlagene, von Beilstein und Jawein weiter ausgebildete Methode hat zuerst Fr. Meyer (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 131, 435; 1894) einen besonderen Apparat in Vorschlag gebracht. Man kann hierzu aber auch das Azotometer (Bd. I, S. 184), das Nitrometer mit Anhängeläschen (Bd. I, S. 198) oder das Gasvolumeter (Bd. I, S. 199) benutzen. Ein einfacher Apparat ist ferner von Bach beschrieben worden (Zeitschr. f. ang. Chem. 7, 291; 1894). Berl und Jurissen (ebenda, 23, 248; 1910) führen die Bestimmung im Zersetzungskolben unter Zusatz von einem Tropfen Platinchlorid aus. Das mit Benutzung sehr genauer Meßinstrumente festgestellte Volumen des entwickelten Wasserstoffs ist in bekannter Weise auf den Normalzustand (0° , 760 mm Druck und Trockenheitszustand) zu reduzieren. Bei Annahme des Gewichts von 0,08987 g für 1 l Wasserstoff und 65,37 für das Atomgewicht des Zinks muß man die gefundene Zahl von Kubikzentimeter Wasserstoff mit 0,002914 ($\log = 0,46449 - 3$) multiplizieren, um das Gewicht des im Zinkstaub enthaltenen Zinks in Gramm zu finden. Auch bei dieser Methode wirken die metallischen Verunreinigungen oder Begleiter des Zinks

im Zinkstaub (Fe, Cd) wie Zink selbst, was indessen praktisch ohne Bedeutung ist.

V. Haßreidter¹⁾ (Frankfurt a. M.) beschreibt das von ihm in langjähriger Praxis angewendete und bevorzugte Verfahren wie folgt: „Die Ausführung erfolgt mittels eines aus 3 Teilen zusammengesetzten Apparates²⁾. Einer zylindrischen, oben zu einer Kugel erweiterten Meßröhre von ungefähr 400 ccm Gesamtinhalt. Die Kugel enthalte etwa 300 ccm, die zylindrische Meßröhre etwa 100 ccm, in ganze Kubikzentimeter geteilt. Für erstere würde sich ein Durchmesser von 8 cm empfehlen, die Länge der Teilung zwischen den Teilstrichen 300 und 400 betrage ungefähr 48 cm. Das ganze wird von einem entsprechend gebauten Stativ mittels Klammer gehalten. Die Kugel endigt oben mit einem Zweiwegehahn; eine der Mündungen desselben ist nach außen zu mit einem rechtwinklig gebogenen Kapillarrohr versehen, die zweite Mündung geradlinig aufsteigend, mit der äußeren Atmosphäre kommuniziert. An ihrem unteren Ende ist die Meßröhre mittels genügend langem Kautschukschlauch mit einer tubulierten Niveauflasche von 500 ccm bis 600 ccm Inhalt in Verbindung gebracht, während das seitlich gebogene Kapillarrohr der kugelförmigen Erweiterung mittels Kautschukschlauch bester Qualität, Glasröhrchen und Kautschukstopfen mit einem sogenannten Lungeschen Anhängeläschen, dessen inneres Gefäß ungefähr 10 ccm faßt, kommuniziert.

Die Ausführung der Analyse geschieht wie folgt: In den Zwischenraum des Anhängeläschen gibt man einige Kubikzentimeter Wasser, hierauf die abgewogene Substanzmenge (1 g) und bewirkt durch vorsichtiges Umschwenken eine vollständige Benetzung der letzteren. Hierauf bringt man mittels einer Pipette ungefähr 8 ccm verdünnte Schwefelsäure (300 Vol. Wasser, 100 Vol. konzentrierte Schwefelsäure und 8 ccm einer 1%igen Platinchloridlösung) in das innere Gefäß, stellt durch Aufsetzen des Kautschukstopfens die Verbindung mit dem Kapillarrohr her, beseitigt durch Lüften des Hahnschlüssels den im Inneren des Anhängeläschen erzeugten Überdruck, bringt das Sperrwasserniveau auf den Nullpunkt, neigt das Anhängeläschen mit der linken Hand bis Säure in den Zwischenraum gelangt und leitet so die Gasentwicklung ein; gleichzeitig hält die rechte Hand die Niveauflasche stets in ungefähr der gleichen Höhe des inneren Sperrwasserniveaus, um Über- oder Unterdruck zu vermeiden, und wartet, bis die Gasentwicklung fast aufgehört hat. Dann stellt man das Anhängeläschen in ein mit Wasser von der herrschenden Temperatur gefülltes Becherglas, so daß es ganz von Wasser umspült wird, wartet bis zum Ausgleich der Temperatur und bis auch keine Gasbläschen mehr im Inneren zu bemerken sind.

Wenn das Niveau in der Meßröhre konstant geworden ist, liest man das Gasvolumen, die Temperatur der Atmosphäre und den Barometerstand genau ab und besitzt so alle für die Berechnung notwendigen

¹⁾ Private Mitteilung an den Herausgeber.

²⁾ Die Firma M. W. Herbig, Darmstadt, Schloßgarten 5, liefert sorgsam kontrollierte Gasvolumeter, speziell für diesen Zweck.

Daten. 1 ccm Wasserstoff von 0/760 entspricht 2,9183 mg Zink. Die Berechnung geschieht am besten logarithmisch mit Hilfe der Lunge-schen oder Kü-terschen Tabellen.

Die Absorption des Wasserstoffs durch das Sperrwasser kann dadurch vollständig ausgeschaltet werden, daß man letzteres vor dem Gebrauch tüchtig mit diesem Gas schüttelt. Der infolge des Platin-chloridgehaltes der Schwefelsäure verursachte Fehler ist so minimal, daß er vernachlässigt werden kann.

Die Methode weist keine Fehlerquellen auf und ist bekanntlich bereits zur Atomgewichtsbestimmung des Zinks angewendet worden. —“

Anmerkungen des Referenten. Die Methode hat den Vorzug, sehr wenig Aufwand an Arbeit zu beanspruchen und, bei Benutzung genau geeichter Instrumente, recht gute Resultate zu liefern. Vermutlich wird sie von dem Chemiker-Fachausschuß¹⁾ der „Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, e. V.“ den Fachgenossen als Normal-Methode empfohlen werden. Ein Nachteil der Methode ist der bedeutende Zeitaufwand, da die Nachgasung manchmal erst nach 6 und mehr Stunden beendet ist. Normaler Zinkstaub dürfte nur sehr geringe Mengen CO₂ enthalten, die ohne Einfluß auf das Resultat bleiben. Zur Erkennung von Verfälschung durch etwa beigemischte Karbonate empfiehlt sich Einleiten des gemessenen Wasserstoffs in Barytwasser und eine besondere CO₂-Bestimmung.

Die elektrolytische Bestimmung des Gesamt-Zinks in Zinkstaub, Ofenbruch und Zinkerzen siehe im Abschnitt „Elektroanalyse“, S. 73.

3. Für Legierungen.

Zinkhaltige Legierungen (Messing, Tombak usw.) werden nach den S. 376 u. f. und unter „Aluminium“, S. 540 beschriebenen Methoden untersucht. Mit wenig Zinn (bis zu 5⁰/₀) legiert, wird Zink für Guß manchmal angewendet. Zur Analyse behandelt man 1—2 g mit starker Salpetersäure (wodurch sich die Zinnsäure dichter abscheidet als bei Anwendung der gewöhnlichen Säure vom spez. Gew. 1,2), setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtriert die Zinnsäure ab usw. wie bei der Bronzeanalyse.

Hartzink oder Bodenzink vom Verzinken (Galvanisieren) des Eisens enthält bis zu 6⁰/₀ Eisen und einige Prozente Blei. Man erwärmt einige Gramm Späne im Kolben mit einem großen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure (1:5), bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, dekantiert die Lösung oder filtriert sie schnell von dem abgetrennten, schwammigen Blei, kühlt sie ab und titriert das Eisen darin mit Permanganat. Das Blei löst man in wenig Salpetersäure, dampft

¹⁾ Seit Juni 1920 besteht in der „Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute“ ein Chemiker Fachausschuß (Vorsitzender der Verfasser), der sich zunächst die Aufgabe gestellt hat, die in Anwendung stehenden Bestimmungsmethoden der Metalle (außer Eisen) in Erzen und Hüttenprodukten zu sichten und die bewährtesten und bestgeeigneten derselben den Fachgenossen als Normal-Methoden zu empfehlen. Zur Zeit der Drucklegung dieses Bandes beschäftigt sich der Fachausschuß mit den Methoden der Wertbestimmung des Zinkstaubs.

die Lösung mit Schwefelsäure ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise als PbSO_4 oder durch Titration nach Alexander (S. 388). Eine besondere Zinkbestimmung wird bei diesem Metallabfalle gewöhnlich nicht verlangt.

Zinkzunderlegierung (Ersatz für Messing). Die Legierung enthält annähernd 4,7% Cu; 2,5% Al; 1% Pb; unter 0,1% Sn, ebenso Fe und ca. 91,6% Zn.

Betriebsanalyse. Man macht 2 Einwagen von je 5 g, löst in je 25 ccm H_2SO_4 + 175 ccm Wasser und filtriert sogleich nach dem Aufhören der H-Entwicklung von dem Metallschwamm (Cu, Pb, Sn) ab. In dem einen Filtrat, das man in einem, mit etwas NaHCO_3 beschickten Kolben auffängt, titriert man nach der beschleunigten Abkühlung das Eisen mit Permanganatlösung. Den Metallschwamm löst man auf dem Filter in 10–15 ccm erwärmter HNO_3 (spez. Gew. 1,2), verdünnt die Lösung mit 30 ccm heißem Wasser, kocht 5 Minuten, filtriert die Zinnsäure nach Zusatz von etwas Filterschleim ab, wäscht gut mit heißem Wasser aus, trocknet, verascht und wägt als SnO_2 . Das Filtrat wird mit 10–15 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) versetzt, die gewogenen Netzelektroden eingehängt und (unter Rühren des Elektrolyten durch eingepreßte Luft) Cu und Pb mit einem Strome von 3 Ampère und 2,5–3,5 Volt in einer Stunde vollständig abgeschieden.

Das andere Filtrat, das von der zweiten Einwage, wird in einem Meßkolben aufgefangen, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt. Zur Al-Bestimmung wird ein 0,5–1 g Einwage entsprechender Teil abpipettiert, mit 5 ccm Salzsäure versetzt, mit 5–10 ccm Bromwasser aufgeköcht, etwas abgekühlt, mit Ammoniak übersättigt, abgekühlt, essigsauer gemacht, wieder gekühlt, mit Ammoniak übersättigt und 10 Minuten gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird filtriert, anfangs mit heißem, mit Ammoniak versetztem Wasser, zuletzt nur mit heißem Wasser ausgewaschen und das nasse Filter mit Inhalt im Quarztiigel getrocknet, verascht, stark geglüht und die durch Zn und Fe_2O_3 verunreinigte Tonerde gewogen. Sie wird dann durch Schmelzen mit wenig KHSO_4 aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser und einigen Kubikzentimetern Salzsäure heiß in Lösung gebracht, etwas Citronensäure zugegeben, ammoniakalisch gemacht und mit einigen Kubikzentimetern $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Zink und Eisen gefällt. Nach einigem Stehen in mäßiger Hitze wird abfiltriert und mit warmem Wasser, dem 1–2 ccm Ammoniak und 4–5 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zugesetzt waren, ausgewaschen. Die Sulfide werden naß mit dem Filter im gewogenen Quarztiigel verascht, die entstandenen Oxyde von Zn und Fe gewogen und vom Gewicht der gewogenen, unreinen Tonerde in Abzug gebracht, woraus sich dann das Gewicht der reinen Tonerde ergibt.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,5303 (\log = 0,72455 - 1) = \text{Al.}$$

„Gf.“-Legierung, Ersatz für Kupferführungsbänder. Annähernder Gehalt: 93,2% Zink; 4,5% Al; 1,5% Pb; 0,5% Cu; 0,3% Fe. Diese Legierung (von W. Marzahn und H. Kluge, Spandau) wurde im Betrieb in folgender Weise analysiert: 5 g Späne werden im bedeckten Bechergläse mit 50 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) und etwas Wasser in

der Hitze gelöst, die Lösung zur Austreibung der nitrosen Dämpfe gekocht, abgekühlt und im Meßkolben zu 250 ccm verdünnt.

Cu. 50 ccm der Lösung, 1 g Einwage entsprechend, werden in ein 200-ccm-Becherglas abpipettiert und das Cu schnellelektrolytisch bei 1 Ampère gefällt.

Pb. Weitere 50 ccm der Lösung werden in einem 200-ccm-Bechergläse stark salpetersauer gemacht und das Blei elektrolytisch (nach der Umpolung) als Superoxyd gefällt. Zur Umrechnung auf Blei dient für das getrocknete PbO_2 der empirische Faktor 0,853 ($\log = 0,93095 - 1$).

Al. Nach sorgfältigem Abspritzen der Elektrode wird das Al aus dem „Elektrolysat“ des Bleis bestimmt. Es wird in einem 5–600-ccm-Becherglas mit Ammoniak übersättigt und gekocht, bis es nur noch schwach nach Ammoniak riecht. Die (Zn- und Fe-haltige) Tonerde wird abfiltriert, einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen, vom Filter in das Becherglas zurückgespritzt, der Rest vom Filter mit heißer verdünnter H_2SO_4 gelöst, die Hauptmenge des Niederschlags (wenn nötig, mit Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4) durch Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt, mit Ammoniak übersättigt und die Fällung wie vorher wiederholt. Die jetzt zinkfreie (aber eisenhaltige) Tonerde wird getrocknet, das Filter verascht, stark geglüht, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ gewogen und das aus der Titration des Fe ermittelte Fe_2O_3 vom Gewicht der unreinen Tonerde abgezogen.

Fe. 5 g Späne werden in verdünnter Schwefelsäure (1:4) in der Hitze gelöst, die Lösung abgekühlt, vom Metallschwamm (Cu, Pb) über Glaswolle in einen „Erlenmeyer“ abfiltriert und mit schwacher $KMnO_4$ -Lösung titriert.

4. Für Zinkkrätzen und Aschen.

Von Zinkkrätzen vom Einschmelzen alten Zinks (Schmelzereiasche) wird eine größere Probe von 1–2 kg bei 110° getrocknet, durch Sieben in eine feine und eine grobe Partie getrennt und die letztere im eisernen Mörser so lange gestampft, bis die Metallkörner von der Oxydschicht befreit sind. Man sibt das Gestampfte, wägt das Grobe und das Feine nebst dem zuerst Abgesiebten für sich und wägt im Verhältnis beider zusammen 10 g ab. Diese werden in 150 ccm starker Salzsäure, zuletzt mit Zusatz von wenig kaltgesättigter $KClO_3$ -Lösung gelöst und die Lösung, ohne zu filtrieren, zu 1 l aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wird Pb und Cu durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, nach dem Abkühlen in ein großes Becherglas gespült, mit einigen Tropfen Kongorotlösung versetzt und mit verdünntem Ammoniak so lange neutralisiert, bis die Lösung schwach rot erscheint. Darauf wird die Lösung zu 600 ccm verdünnt und bis zur Sättigung ($1\frac{1}{2}$ –2 Stunden) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltriert, nach Methode 1 weiter behandelt und schließlich als ZnS oder ZnO gewogen. Aus dem Filtrate lassen sich noch ca. 3 mg Zink erhalten.

Gewöhnliche Schmelzerei-Zinkasche untersuchte man im Laboratorium der Geschützgießerei in Spandau in folgender Weise:

Von bereits aufbereiteten, in Grobes und Feines getrennten Mustern macht man eine im Verhältnis der angegebenen Gewichtsmenge stehende, prozentuale Einwage von zusammen 10 g. Ist das Material nicht aufbereitet, so entnimmt man eine gute Durchschnittsprobe von 100 g (oder mehr, je nach der Beschaffenheit), trocknet diese bei 100—110°, stampft und trennt durch Absieben mit Drahtsieben von verschiedener Maschenweite in drei Teile: Feines (Staub), das durch 2-mm-Maschen, Mittel, das durch 3-mm-Maschen hindurchgeht und Grobes, das auf dem zweiten Siebe zurückbleibt. Das Grobe wird durch wiederholtes Stampfen im eisernen Mörser und Absieben vollständig von Oxyd befreit. Man wägt dann die 3 Produkte getrennt auf einer Tarierröge und hat z. B. aus 100 g getrockneter Asche erhalten:

75,1 g „Fein“ (Staub), 14,7 g „Mittel“ und 10,2 g „Grob“, zusammen 100 g Einwage. Dementsprechend sind prozentual für die Analyse abzuwägen:

7,51 g „Fein“, 1,47 g „Mittel“ und 1,02 g „Grob“ (Metall), zusammen 10 g. Die Einwage von 10 g wird in einem „Erlenmeyer“ unter Wasserkühlung mit 100 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4) übergossen und der Kolben, nach der Beendigung der stürmischen Zersetzung, etwa eine halbe Stunde auf dem Sandbade, bis zur Auflösung alles Löslichen erhitzt. Dann kocht man kurze Zeit über freier Flamme und bringt alles in einen 0,5-l-Meßkolben, kühlt auf Zimmertemperatur ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert den größten Teil des Kolbeninhalts durch ein trockenes Faltenfilter ab.

In der Zinkasche wird gewöhnlich bestimmt der Gehalt an Zn, Cl¹), Cu und S; zuweilen noch Pb und Fe.

Kupfer. 50 ccm des klaren Filtrats werden abpipettiert und darin das 1 g der Einwage entsprechende Cu elektrolytisch bestimmt.

Blei. In weiteren 50 ccm wird das Blei nach dem Zusatze einiger Kubikzentimeter HNO_3 anodisch gefällt und als PbO_2 gewogen.

50 ccm des Filtrats werden in einem hohen Becherglase mit 5 ccm H_2SO_4 versetzt, abgedampft und abgeraucht. Der erkaltete Rückstand wird mit heißem Wasser zu etwa 300 ccm verdünnt, 75 ccm starkes H_2S -Wasser zugegeben und aufgekocht, wodurch Sn, Cu und ein Rest Pb als Sulfide gefällt werden. Vom Niederschlag wird in einen 1-l-Erlenmeyer abfiltriert, mit heißem Wasser dreimal ausgewaschen, zur Zerstörung des H_2S und Oxydation des Ferroeisens Bromwasser zum Filtrat gesetzt und dieses über freier Flamme, etwa um die Hälfte seines Volumens eingekocht.

Eisen. Falls Fe zu bestimmen ist, wird jetzt die Lösung aus dem Kolben in ein Becherglas gebracht, mit Ammoniak übersättigt, erhitzt und vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abfiltriert, dieses in wenig heißer und verdünnter Schwefelsäure (1:4) gelöst, nochmals gefällt und schließlich als Fe_2O_3 gewogen oder in seiner Lösung in wenig Salzsäure, Verdünnen der Lösung, Ver-

¹) Normale Schmelzerei-Zinkasche enthält kein Chlor, doch gelangt im Altmetallhandel nicht selten etwas stark ZnCl_2 -haltige „Salmiakschlacke“ (siehe unten) hinein.

setzen mit wenig KJ, längeres Stehenlassen im verschlossenen Gefäß, Versetzen mit Stärkelösung und Titrieren mit gestellter Thiosulfatlösung bestimmt.

Zink. a) Gravimetrisch. Die vereinigten eisenfreien Filtrate werden abgekühlt, mit einigen Tropfen Kongorotlösung versetzt und mit verdünnter H_2SO_4 derart neutralisiert, daß der Indicator durch rotviolette Färbung der Lösung ganz schwach saure Reaktion anzeigt. War Fe nicht zu bestimmen, so wird die ursprüngliche schwefelsaure Lösung nach der Abkühlung mit Ammoniak bis zu derselben Färbung des zugesetzten Kongorots neutralisiert. Die so vorbereitete Lösung wird im bedeckten Becherglase zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und durch dreiviertelstündiges, flottes Einleiten von H_2S das Zink als ZnS gefällt, über Filterschwamm abfiltriert, mit ammoniumsulfathaltigem Wasser (1 $\frac{0}{10}$ ig) heiß mehrmals ausgewaschen, im breiten Porzellantiegel (Berliner Form) getrocknet, sorgsam verascht, bis zur Gewichtskonstanz stark geglüht und als ZnO zur Wägung gebracht.

$$\text{ZnO} \times 0,8034 (\log = 0,90492 - 1) = \text{Zn}.$$

b) Maßanalytisch, mit Ferrocyankaliumlösung. Die Vorbereitung der für die Titration bestimmten Lösung ist dieselbe wie die der für die gravimetrische Methode bestimmten. Nach dem Fortkochen des freien H_2S aus dem schwefelsauren Filtrat vom Sulfidniederschlag setzt man 5 ccm H_2O_2 hinzu, kocht stark ein, fällt das Fe durch Übersättigen mit Ammoniak, löst das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in wenig Salzsäure und wiederholt die Fällung, vereinigt die Filtrate in einem 200-ccm-Meßkolben, kühlt ab, füllt auf, mischt und entnimmt 100 ccm = 0,5 g Einwaage entsprechend für die Titration (siehe auch S. 466). Diese 100 ccm ammoniakalischer Zinklösung werden in einem 500-ccm-Becherglas mit Salzsäure angesäuert, zur völligen Zerstörung des H_2O_2 eine Viertelstunde gekocht, darauf mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt, auf ca. 300 ccm verdünnt und 5 Minuten im Sieden erhalten. Jetzt läßt man unter ständigem Umrühren die eingestellte Ferrocyankaliumlösung hinzufießen. Von Zeit zu Zeit wird mit dem Glasstabe ein Tropfen herausgenommen und auf der Tüpfelplatte mit Uranacetat zusammengebracht, bis eine ganz schwache bräunliche Färbung eintritt.

Die Lösung ist bei Beginn der Titration schwach-bläulich und geht bei der Beendigung plötzlich in Gelbweiß über. Ein weiterer Zusatz von 0,1 ccm der Ferrocyanidlösung gibt einen deutlichen Unterschied beim nächsten Tüpfeln an. (Die bläuliche Färbung ist auf einen minimalen Fe-Gehalt der Salzsäure zurückzuführen.)

Zur Kontrolle wird die Titration mit der zweiten Hälfte der Lösung wiederholt. — Die Titrierflüssigkeit enthält 44 g reines Ferrocyankalium im Liter; 1 ccm entspricht 10–14,15 mg Zn. Als Indicator verwendet man eine 5 $\frac{0}{10}$ ige Lösung von Urannitrat oder -acetat, die mit einer Tropfflasche in die Vertiefungen der Porzellanplatte gebracht wird. Die Titerstellung erfolgt mit reinem Zink (z. B. von Merck oder Kahlbaum) und Einwagen von 0,2–0,4 g, je nach dem Gehalt der Zinkasche, und zwar derart, daß bei der Titerstellung das annähernd gleiche Volumen der Lösung mit gleichen Mengen von Salzen und freier

Salzsäure vorhanden ist wie bei der Titration der Analyse, der Zinkaschenlösung!

Chloride. Man macht eine besondere, prozentuale Einwage von 10 g, braucht jedoch nur die entsprechende Menge von „Fein“ und „Mittel“ abzuwägen, da das „Grobe“, das Metall, chlorjonfrei ist; die Einwage wird in einem 500-cm-Meßkolben mit 400 cm chloridfreiem destillierten Wasser, das man mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert hat, längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, am besten über Nacht. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert einen Teil der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter ab. 50 cm dieses Filtrats, 1 g Einwage entsprechend, werden in einem kleinen „Erlenmeyer“ etwas verdünnt, mit einem Überschuß einer eingestellten AgNO_3 -Lösung versetzt, der Kolben umgeschwenkt und das überschüssige Silber in der Lösung nach dem Zusätze von 2 cm kaltgesättigter Eisenalaunlösung als Indicator mit eingestellter Rhodankalium- (oder Ammon-) Lösung zurücktitriert. (Siehe Methode Volhard, S. 269.)

Salmiakschlacken entstehen in bedeutenden Mengen beim Verzinken von Eisen (auch Kupferlegierungen usw.) mit metallisch-reiner Oberfläche durch Eintauchen in flüssiges, über seinen Schmelzpunkt erhitztes Zink, das durch Zusätze von Salmiak metallisch-blank erhalten wird; sie bilden seit langer Zeit einen wichtigen Handelsartikel, der namentlich zur Fabrikation von Chlorzinklösungen dient. Gewöhnlich in Fässern verpackt, kommt die Salmiakschlacke in Platten oder in Klumpen, die nur wenig Metall unregelmäßig verteilt einschließen, in den Handel; sie enthalten im allgemeinen 40–60% Zink, zum großen Teil als ZnCl_2 , zum kleineren als ZnO und Metall. Das ZnCl_2 ist zum Teil in gesättigter, wässriger Lösung, zum größten Teil wohl als wasserfreies Salz vorhanden. Beide sind außerordentlich hygroskopisch, und diese Eigenschaft erschwert die Herstellung von Durchschnittsproben so stark, daß ein von der sonstigen Bemusterung¹⁾ metallischer Rückstände ganz abweichender Weg einzuschlagen ist. Es muß daher die einer Lieferung entnommene, große Durchschnittsprobe am besten an Ort und Stelle und sehr schnell grob zerkleinert werden, wobei größere Zinkstücke abzusieben sind. Stampfung größerer Proben auf staubfeines Material ist bei Salmiakschlacken ganz unzulässig, weil gerade das Feine sehr schnell Wasser anzieht und dadurch den Zinkgehalt der Probe herabdrückt. Eine Nässebestimmung ist bei diesem Material nicht durchführbar, da es infolge des hohen Chlorzinkgehaltes schmilzt und auch wegen seines Gehalts an organischen Stoffen beim Trocknen im Luftbade usw. weitgehende Veränderungen erleidet. Unter Berücksichtigung dieser Umstände hat die Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands folgende Norm aufgestellt: „Salmiakschlacken sind bei der Bemusterung am Waggon oder Lager möglichst schnell grob zu zer-

¹⁾ Aus einem Referat des Herrn Dr. Warmbrunn (Inhaber eines Handelslaboratoriums in Frankfurt a. M.) für den Chemiker-Fachausschuß der „Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute“ mit freundlicher Genehmigung des Verfassers entnommen.

kleinern und es sind von diesem Material als Analysenmuster Flaschenproben von mindestens einem Kilo zu entnehmen. Vor der Analyse ist dieses Muster eventuell im Laboratorium weiter zu zerkleinern und die Analyse stets auf Originalware auszuführen. Eine Trocknung erscheint wegen der Veränderlichkeit des Materials und wegen der ungleichmäßigen Ergebnisse der Nässebestimmung weder bei der Probenahme noch vor der Analyse angängig.“

Die Analyse der Salmiakschlacken wird wie die der Zinkaschen ausgeführt, abweichend ist die Chlorjonbestimmung. Warmbrunn empfiehlt folgende Abänderung der gebräuchlichen Methode: 5 g der Durchschnittsprobe werden 2 Stunden lang mit 100 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) im Meßkolben unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, nach dem Auffüllen und Umschwenken eine 1 g Substanz entsprechende Menge der Lösung entnommen, mit gemessener AgNO_3 -Lösung im Überschuß versetzt, durchgerührt und unter Zusatz von 2 ccm kaltgesättigter Eisenaunlösung als Indicator der Silberüberschuß mit Rhodanammunlösung zurücktitriert. Von zinnhaltigen Aschen werden 5 g mit 100 ccm 5%iger Sodalösung im Meßkolben durchgekocht, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt, ein Fünftel der Lösung (1 g entsprechend) entnommen, mit HNO_3 angesäuert, die CO_2 ausgekocht und das Chlorjon wie vorher titriert.

Schwefelbestimmung. Nach Warmbrunn gibt der Aufschluß mit Bromsalzsäure in allen Fällen einwandfreie Resultate: 1–5 g werden 1 Stunde lang mit 100 ccm stark gesättigter Bromsalzsäure kalt stehen gelassen, dann das Brom verkocht, die Lösung, wie bei der Lungeschen Methode für Schwefelkies mit Ammoniak gefällt und die gebundene Schwefelsäure in dem, mit Salzsäure angesäuerten Filtrat in der Siedehitze mit BaCl_2 -Lösung gefällt. — In Zinkoxydrückständen, Flugstaub, Räumasche usw. ist der Aufschluß mit Na_2O_2 im eisernen Tiegel, Auslaugen, Fällen des Pb durch CO_2 -Einleiten, Filtrieren vom PbCO_3 , Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Fällen mit BaCl_2 -Lösung vorzuziehen.

Zinkweißrückstände bestehen aus gröberen Zinkoxydpartikeln mit wenig Metall und Sand. Man löst 1 g in heißer Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt, filtriert und titriert je $\frac{1}{5}$ des Filtrats nach Galetti oder Schaffner (siehe maßanalytische Methoden, S. 464).

Ofenbrüche und Räumasche werden wie Erze untersucht, desgleichen Flugstaub, der außer ZnO gewöhnlich größere Mengen von PbO , PbSO_4 usw. enthält.

Cadmium.

Man kennt nur wenige Cadmiummineralien: den Greenockit, CdS , mit 77,6% Cd, der am häufigsten als gelber, erdiger Anflug auf Zinkblende angetroffen wird und keine technische Bedeutung besitzt, und den Otavit, basisches Cadmiumcarbonat, eine mineralogische Rarität

von Tsumeb, Deutsch-Südwestafrika; viel häufiger kommt Cadmium als CdS bzw. CdCO₃ in Blenden und Galmeien vor, die Spuren bis zu 6%₀ enthalten. Das Metall wird auf den Zinkhütten aus Nebenprodukten von der Zinkgewinnung, dem Zinkrauch, der Anfangspoussièrre und Flugstaub dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

A. Bestimmung des Cadmiums.

Das, aus mäßig sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällte CdS kann, wenn frei von Schwefel, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° als CdS gewogen werden. Nach Th. Fischer¹⁾ von der damals Kgl. Chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin fällt es quantitativ und frei von Zink aus kalten Lösungen, die z. B. in 100 ccm 10 ccm der gewöhnlichen 25%₀igen Salzsäure (spez. Gew. 1,125) und 1 g krystallisiertes Cd-Sulfat enthalten. Man bestimmt das Cadmium am besten als CdSO₄, indem man das CdS in heißer, schwacher Salpetersäure löst, die Lösung in einem gewogenen Tiegel mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure eindampft, die Schwefelsäure verjagt und den Rückstand mäßig glüht.

$$\text{CdSO}_4 \times 0,5392 (\log = 0,73175 - 1) = \text{Cd}.$$

Nach W. D. Treadwell (in F. P. Treadwell, Quant. Anal. 1921, 159) ist die Grenze für die Fällung des Cadmiums als Sulfid in der Kälte 8,6 ccm konzentrierte Schwefelsäure oder 7,6 ccm konzentrierte Salzsäure in 100 ccm Lösung und für die Fällung in der Hitze 3,4 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 3,0 ccm konzentrierte Salzsäure.

Derselbe empfiehlt angelegentlich die Fällung aus heißer, stark schwefelsaurer Lösung (auf 100 ccm Lösung 2 bis höchstens 3,4 ccm konzentrierte Säure enthaltend), weil dadurch ein leicht filtrierbarer Niederschlag erhalten wird, der durch Lösen in heißer Salzsäure (1:3) und Abdampfen mit einem kleinen Überschuß von H₂SO₄ ohne Verlust in wägbares CdSO₄ übergeführt werden kann.

Die maßanalytischen und die elektrolytischen Bestimmungsmethoden haben keinen praktischen Wert.

Trennung des Cadmiums von anderen Metallen (siehe auch Analyse von Handelsblei, S. 390, Woodmetall, S. 414 und Handelszink, S. 470). Vorhandenes Blei wird als Sulfat abgeschieden; fällt man die 7–8 Vol.-% H₂SO₄ (siehe oben) enthaltende Lösung durch Schwefelwasserstoff und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammon, so kommen nur noch Cu und Bi in Frage. Man löst die Schwefelmetalle in heißer schwacher Salpetersäure, dampft ab, beseitigt das Wismut als Oxychlorid, fällt aus dem Filtrate davon Cd und Cu durch Schwefelwasserstoff und löst geringe Mengen von Cu aus dem Niederschlag durch erwärmte Cyankaliumlösung. Ist reichlich Cu vorhanden, so löst man den Niederschlag in Salpetersäure, dampft ab und fällt aus der über 5%₀ Schwefelsäure enthaltenden

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung.

Lösung nur das Kupfer elektrolytisch, oder man neutralisiert die salpetersaure Lösung mit Kali oder Natron, erwärmt sie mit einem Überschusse von Cyankalium, fällt durch Zusatz von wenig $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung das Cd als CdS aus und bestimmt es schließlich als CdSO_4 . Von sehr viel Zink, etwas Eisen und Mangan (Erzlösungen) trennt man Cadmium nach der Abscheidung des Bleies als Sulfat, indem man die Lösung mit einem reichlichen Überschusse von Ätznatron erwärmt, verdünnt, abkühlt, filtriert, den Niederschlag mit natronhaltigem Wasser auswäscht, ihm das Cadmiumhydroxyd durch Ammoniak entzieht, die ammoniakalische Lösung neutralisiert, mit 7 Vol.-% H_2SO_4 versetzt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte reines CdS ausfällt und dies in CdSO_4 überführt. Aus den sehr Fe- und Al-reichen Lösungen von gemeinem Galmei scheidet man zunächst das Blei ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, löst das etwas ZnS enthaltende CdS in einer abgemessenen Menge heißer verd. H_2SO_4 , verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 7 Vol.-% H_2SO_4 und fällt dann durch Schwefelwasserstoff reines CdS. (Siehe auch oben die Fällung aus heißer, schwefelsaurer Lösung nach W. D. Treadwell.)

V. Haßreidter (frdl. Mitteilung) und der Verf. fällen stets aus schwefelsaurer Lösung.

B. Untersuchung cadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte.

Erze, Zinkrauch und Flugstaub. Minor (Chem. Ztg. 14, 34; 1890) löst Erze usw. in Salzsäure bzw. Königswasser, dampft zur Abscheidung des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure ab, filtriert, fällt aus der schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff zinkhaltiges CdS, löst dieses in heißer Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff, trägt die Lösung in heiße Natronlauge ein, kocht, filtriert das Cadmiumhydroxyd ab, wäscht es zuerst mit 1%iger Natronlauge, dann mit heißem Wasser aus, trocknet, verkohlt das Filter im Rosaschen Tiegel bei mäßiger Hitze, legt den Deckel auf, leitet Sauerstoff in den Tiegel und erhitzt zum schwachen Glühen. Das zurückbleibende CdO wird gewogen.

$$\text{CdO} \times 0,8754 (\log = 0,94220 - 1) = \text{Cd}.$$

(Beim zu starken Erhitzen der Filterkohle kann sich etwas Cd verflüchtigen; man löst besser das ausgewaschene Hydroxyd in heißer verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung im gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure ab und bestimmt das Cd als CdSO_4 . Siehe oben.)

Wenn eine heiße, salzsaure oder schwefelsaure Zinkerzlösung mit Natriumthiosulfat versetzt und gekocht wird, fällt kein CdS aus.

Cadmium in Rohzink, Handelszink und Zinkstaub siehe unter „Zink“, S. 470, 472 und 474.

C. Metallisches Cadmium.

Das Handelsmetall enthält gewöhnlich ca. 99% Cd und ist hauptsächlich durch Zn, wenig Pb und Fe, seltener Cu verunreinigt.

Zur Analyse löst man 2 g in 50 ccm 10%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure in einer bedeckten Schale in der Wärme auf, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert vom PbSO_4 ab und fällt aus der etwa 100 ccm betragenden Flüssigkeit das Kupfer elektrolytisch. Die entkupferte Lösung wird zu etwa 400 ccm verdünnt, 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) hinzugefügt, durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Cadmium als CdS ausgefällt, und dieses mit verdünntem H_2S -Wasser, dem 10 Vol.-% Salzsäure zugesetzt worden sind, ausgewaschen. Das Filtrat vom CdS dampft man zur Beseitigung der Salzsäure ab, verjagt die meiste Schwefelsäure, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, setzt einen kleinen Überschuß von Na_2CO_3 hinzu, kocht 10 Minuten, filtriert das Fe-haltige Zinkcarbonat ab (s. „Zink“), wäscht es mit heißem Wasser aus, trocknet das Filter, bringt die Substanz herunter, verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, bringt das ZnCO_3 in den Tiegel, glüht und wägt. Nach dem Wägen löst man das unreine ZnO in Salzsäure, verdünnt die Lösung, erwärmt sie auf 70°C , setzt Jodkalium hinzu, kühlt sofort ab und titriert das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat. Das so bestimmte Eisen wird als Fe_2O_3 von dem gewogenen unreinen Zinkoxyd in Abzug gebracht.

D. Cadmiumlegierungen.

Die mit Cadmiumzusätzen hergestellten, leicht schmelzbaren Legierungen werden wie das Woodmetall (siehe „Wismut“, S. 414) analysiert. Seit Jahren wird viel Cadmium zu einer Legierung, die als „Lot“ für Aluminiumgegenstände benutzt wird, verbraucht. In „altem Aluminium“ läßt sich daher häufig eine Spur Cd sowie Bi und Sn nachweisen. Aus dem, in der Zahnheilkunde benutzten Cadmiumamalga m läßt sich zur analytischen Bestimmung das Quecksilber wegen der Flüchtigkeit des Cadmiums nicht abdestillieren. Man löst 1 g Substanz in Salpetersäure, dampft ab, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt das Quecksilber aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 und Wasser) als Chlorür und aus dem Filtrat hiervon, nach dem Verdünnen mit Wasser das Cd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als CdS usw.

Nickel und Kobalt.

Diese beiden, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Metalle begleiten sich stets in ihren Erzen, sammeln sich gemeinsam in den daraus gewonnenen Hüttenprodukten an und werden zuletzt voneinander geschieden. Auch bei der Ausführung der trockenen und der nassen Proben werden zunächst immer Gemische von Verbindungen der beiden Metalle mit anderen Elementen erhalten. Die trockenen oder dokimastischen Proben (siehe Kerl, Metallurgische Probierkunst, II. Aufl., und Probierbuch, III. Aufl.; Schiffner, Einführung in die Probierkunde) nach Plattner geben namentlich mit kupferarmen

Erzen dem geübten Probierer gute Resultate und sind auf den Nickel- und Kobaltwerken als Betriebsproben in Anwendung. Zur genauen Bestimmung von Nickel, Kobalt, der sonst vorhandenen nutzbaren Metalle und der Verunreinigungen werden ausschließlich gewichtsanalytische Methoden befolgt und die beiden Metalle selbst fast nur noch durch die Elektrolyse abgeschieden. Die wichtigsten Erze sind:

Kupfernickel, Rotnickelkies, NiAs, mit 43,5% Ni; das Arsen, ist in manchen Varietäten stark (bis zu 28%) durch Antimon ersetzt.

Weißnickelkies, NiAs₂, mit 28,2% Ni; häufig ist darin Nickel durch Kobalt und Eisen (bis zu 17% Fe) vertreten.

Nickelkies, Haarkies, NiS, mit 64,5% Ni. In großen Massen kommen vor: nickelhaltige Magnetkiese, Schwefelkiese und Kupferkiese.

Antimonnickel, NiSb, mit 32,2% Ni, ist selten. Antimonnickelglanz, Ullmannit, NiSbS, mit 27,35% Ni. Arsennickelglanz, Gersdorffit, NiAsS, mit 35,15% Ni.

Wasserhaltige Ni-Mg-Silicate. Rewdanskite, bis zu 18% Ni enthaltend, Garnierit (Noumëit) mit bis zu 30% Ni und viele ähnliche Ni-haltige Silicate.

Speiskobalt, CoAs₂, mit 28% Co im reinsten Zustande, sehr häufig beträchtlich Eisen und Nickel enthaltend.

Glanzkobalt, CoAsS, mit 35,5% Co, häufig mit hohem Eisengehalte.

Kobaltnickelkies, 2 RS, 3 R₂S₃ (R = Ni, Co, Fe), mit 11–40,7% Co und 14,6–42,6% Ni.

Schwarzer Erdkobalt oder Kobaltmanganerz enthält bis zu 15% Kobalt.

A. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle.

Fein gepulverte Erze, Speisen und Steine löst man durch Erwärmen mit Königswasser (20 ccm für 1 g Substanz) im Kolben, kocht die Lösung ein, dampft den Rückstand mit Salzsäure zur Trockne, nimmt ihn mit verdünnter Salzsäure wieder auf und fällt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme As, Sb, Cu, Pb, Bi usw. Die Lösung arsenikalischer Erze und Speisen wird vorher wiederholt mit Zusätzen von wässriger schwefeliger Säure gekocht, um alle As₂O₅ zu As₂O₃ zu reduzieren, und dann erst mit Schwefelwasserstoff behandelt; sehr zu empfehlen ist auch das vorhergehende Rösten derartiger Substanzen, wodurch der größte Teil des vorhandenen Arsens, Antimons und Schwefels entfernt wird. Das auf dem Röstscherben ausgebreitete Pulver wird zuerst in dunkler Rotglut in der Muffel geröstet, dem erkalteten Röstgute das gleiche Volumen Holzkohlenpulver eingemischt, die Röstung bei hoher Hitze ausgeführt und noch einmal wiederholt. (Auch Ni- und Co-arme Kiese und Steine, deren Lösung man nach dem Rotheschen Verfahren, „Eisen“, S. 136, weiter behandeln will, werden vorher geröstet

bzw. totgeröstet.) Zur Beseitigung etwa vorhandenen Zinks wird aus dem Filtrate vom H_2S -Niederschlag der Schwefelwasserstoff fortgekocht, etwas Bromwasser zugesetzt, die abgekühlte Lösung nach dem Zusatz einiger Tropfen Kongorotlösung fast vollständig neutralisiert, und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zink als ZnS gefällt (siehe S. 462 f.). Das Filtrat vom ZnS wird über freiem Feuer eingedampft, im konzentrierten Zustande durch wenig Salpetersäure das Eisen darin oxydiert, die abgekühlte Lösung durch Natronlauge (oder Na_2CO_3 -Lösung) neutralisiert, Natriumacetat (das 6fache Gewicht vom vermuteten Fe-Gehalte) zugesetzt, mit viel Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Man filtriert dann den sehr voluminösen, alles Fe und Al als basische Acetate enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Da er stets Ni und Co zurückhält, muß er mindestens noch einmal wieder gelöst, und die Lösung (nach dem Neutralisieren und dem Zusatz von Natriumacetat) gekocht werden; bei hohem Eisengehalte der Substanz läßt sich selbst in dem vierten Filtrate noch Ni nachweisen. Über die vollständige Trennung in einer Operation, nach dem Verfahren von O. Brunck, das für solche Fälle dringend empfohlen wird, siehe S. 490. Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale erhitzt, Natronlauge und Bromwasser im Überschusse zugesetzt. Der alles Ni, Co und Mn enthaltende schwarzbraune Niederschlag wird nach dem Zusammenballen abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in mit wässriger schwefliger Säure versetzter, verdünnter und heißer Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn der Mangengehalt der Substanz nicht mehr als einige Prozente beträgt, wird die Lösung in ein Becherglas (200 ccm Inhalt) gespült, mit Ammoniak (30–50 ccm) stark übersättigt, etwa 30 ccm einer kaltgesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hinzugefügt¹⁾, die Flüssigkeit (etwa 150 ccm) umgerührt, die Elektroden eingetaucht und Ni + Co elektrolitisch gefällt. (Siehe „Elektroanalyse“, S. 74 u. 77.) Hierbei scheidet sich alles Mangan nickelfrei (!) als wasserhaltiges MnO_2 ab, das in Flocken in der Flüssigkeit schwimmt und nur zum kleinsten Teile die Anode überzieht. Ein hoher Mangengehalt beeinträchtigt die Elektrolyse. In diesem Falle wird die Lösung der Sulfate von Ni, Co und Mn (siehe oben) in eine Druckflasche von ca. $\frac{1}{2}$ l Inhalt gespült, mit Ammoniak neutralisiert, 30 ccm einer durch Neutralisieren von Essigsäure mit Ammoniak hergestellten Ammoniacatlösung und 20 ccm 50%iger Essigsäure zugesetzt, zu 300–400 ccm verdünnt, 1–2 Stunden hindurch Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Verschuß angelegt, die Flasche in ein kaltes Wasserbad gestellt und dieses innerhalb einer Stunde zum Sieden erhitzt. Ni und Co scheiden sich als schwarze Schwefelmetalle, zum Teil fest und glänzend an der Flaschenwandung haftend, ab. Man läßt die Flasche im Kochtopfe auf ca. 50°C abkühlen, nimmt sie heraus, öffnet den Verschuß, bringt die

¹⁾ Verfahren von Fresenius und Bergmann; v. Knorre empfiehlt Natriumsulfat. — Man verwende ganz reines Ammoniak, weil andernfalls eine starke Verzögerung in der Abscheidung eintritt.

Schwefelmetalle auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus, dem etwas Essigsäure und H_2S -Wasser zugesetzt worden ist, spült die Schwefelmetalle vom Filter in eine Porzellanschale und verdampft das Wasser. Das Filter wird verascht und die Asche in die Schale gebracht, in der man jetzt (nach dem Bedecken mit einem Uhrglase) NiS und CoS durch starke Salpetersäure mit kleinen Zusätzen von Salzsäure durch Erwärmen löst. Die in der Flasche gebliebene Menge der Schwefelmetalle löst man ebenfalls in heißem Königswasser, bringt die Lösung in die Schale, setzt einen Überschuß von 50% Schwefelsäure hinzu, dampft und raucht ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert die Lösung von dem abgeschiedenen, blaßgelben Schwefel ab, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich (siehe oben) Ammonsulfat hinzu und fällt jetzt $\text{Ni} + \text{Co}$ elektrolytisch.

Vor der Einführung der Elektrolyse fällt man Ni und Co allgemein aus der Lösung der Schwefelmetalle durch Übersättigen mit reinem Ätznatron, Erhitzen und Zusatz von Chlor- oder Bromwasser als Hydrate der Sesquioxide $\text{Ni}(\text{OH})_3$ und $\text{Co}(\text{OH})_3$, wusch den auf einem aschenfreien Filter gesammelten Niederschlag anhaltend mit heißem Wasser aus, trocknete ihn, veraschte das Filter in einem kleinen und ausschließlich hierzu benutzten Platintiegel und reduzierte darin die Oxide durch fortgesetztes und starkes Glühen im Wasserstoffstrom. Wegen des unvermeidlichen Alkalirückhaltes mußte das schwammige Metall mit heißem Wasser extrahiert und dann im Luftbade getrocknet werden. Wo elektrolytische Einrichtungen fehlen, ist diese Methode auch jetzt noch durchaus angebracht.

Von viel Eisen lassen sich Nickel und Kobalt nach Brunck (Chem. Ztg. 28, 511; 1904) nach der Acetatmethode in einer Operation vollständig trennen, wenn man die freie Säure der Lösung nicht durch Alkali neutralisiert, sondern durch Abdampfen entfernt, indem man die zur Bildung eines Doppelsalzes mit dem Eisenchlorid nötige Menge von Chlor-natrium oder Chlorkalium zusetzt. Die dann mit Wasser erhaltene klare Lösung wird stark verdünnt, die nötige Menge von Natrium- oder neutralem Ammonacetat darin gelöst usw. Die schärfste Trennung vom Eisen ermöglicht in kürzester Zeit die Äthermethode von J. Rothe („Eisen“, S. 136 ff.). Das Verfahren verlangt das Vorhandensein des Fe als FeCl_3 in konzentrierter salzsaurer Lösung. Man dampft das Filtrat vom H_2S -Niederschlage ein, oxydiert mit Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies mit 30–50 ccm Salzsäure, bringt die dickflüssige Lösung in den Rotheschen Schüttelapparat und spült 3 mal mit kleinen Portionen reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 (20% ig) nach. Bei hohem Eisengehalte der Substanz (z. B. nickelarmer Pyrit oder Magnetkies, die vor der Behandlung mit Königswasser abzurösten sind!) setzt man darauf für je 1 g vermuteten Eisengehalt 6 ccm mit Äther (durch Schütteln unter Abkühlung) gesättigter rauchender Salzsäure hinzu; bei mäßigem Eisengehalte ist dieser Zusatz nicht nötig. Dann läßt man 75–100 ccm alkoholfreien Äther einfließen, kühlt den Apparat unter der Wasserleitung ab, schüttelt ihn kräftig und überläßt ihn 5 Minuten der Ruhe. Alles Eisen (bis auf 1–2 mg) geht in den

Äther, Ni, Mn, Al und fast alles Co in die wässrig-salzsäure Lösung. Durch wiederholtes Ausschütteln der, nach dem Ablassen der wässrig-salzsäuren Lösung in der oberen Kugel verbliebenen Äther- FeCl_3 -Lösung mit je 10 ccm der mit Äther gesättigten Salzsäure von 1,1 spez. Gew. läßt sich alles Kobalt in kurzer Zeit daraus entfernen. Zuletzt schüttelt man die, in der unteren Kugel befindliche wässrig-salzsäure Lösung zur Entfernung des geringen Eisenchloridrückhaltes mit 30–50 ccm Äther aus, läßt sie in eine flache Porzellanschale (15 cm Durchmesser) fließen, setzt einen Überschuß von 50%iger Schwefelsäure hinzu, bedeckt, erwärmt zur Verflüchtigung des gelösten Äthers gelinde ($\frac{1}{4}$ Stunde) auf dem Wasserbade, entfernt jetzt das Uhrglas und dampft ab, wiederholt dies mit Zusatz einiger Kubikzentimeter Wasser, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Lösung mit viel Ammoniak und Ammonsulfat und elektrolysiert (siehe oben). Wenn viel Mangan, Aluminium, Magnesium, auch etwas Zink in der Substanz enthalten ist, fällt man zweckmäßig die Tonerde durch Na-Acetat und Kochen, aus dem mit Ammonacetat und Essigsäure versetzten Filtrate Ni und Co als Schwefelmetalle in der Druckflasche (siehe oben), löst etwa mitgefallenes ZnS durch Behandeln der Schwefelmetalle mit heißer, verdünnter und mit H_2S -Wasser versetzter Salzsäure, löst das reine NiS und CoS in Königswasser, dampft die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure ab und elektrolysiert schließlich. Nach einem älteren, von Mackintosh (Zeitschrift f. anal. Chem. 27, 508; 1888) empfohlenen und für technische Zwecke hinreichend genauen Verfahren bestimmt man Ni und Co in armen und eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen usw.), indem man das salzsäure Filtrat vom H_2S -Niederschlage mit Ammoniak schwach übersättigt, reichlich Schwefelammon oder Na_2S -Lösung zusetzt, erwärmt und dann mit einem großen Überschuße von 5%iger Salzsäure einige Zeit digeriert; FeS, ZnS, MnS, Al_2O_3 und Spuren von NiS und CoS gehen in Lösung. Der mit schwach salzsäurem H_2S -Wasser ausgewaschene Niederschlag (NiS, CoS, wenig FeS) wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Ammoniak zugesetzt und Ni + Co elektrolytisch abgeschieden. Das Verfahren ist sehr zu empfehlen.

In Erzen mit hohem Mangangehalte bestimmt W. Witter Ni und Co in folgender Weise: Fe und Al werden wie gewöhnlich als basische Acetate gefällt (siehe Bruncks Verbesserung der Acetatmethode, S. 490), aus den vereinigten Filtraten Ni, Co und Mn durch Natron und Bromwasser in der Wärme niedergeschlagen, gelöst und die Lösung elektrolysiert. Nachdem das meiste Ni und Co ausgefällt ist, wird die Kathode abgespült, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit im Becherglase wird mit Zusatz von Salzsäure erwärmt, bis sich alles Mangandioxydhydrat gelöst hat, dann ammoniakalisch gemacht, Schwefelammon oder Na_2S -Lösung zugesetzt, wieder erwärmt, mit 5%iger Salzsäure angesäuert (wobei alles MnS in Lösung geht); filtriert usw. wie oben. Man erhält so alles vom Mangandioxyd zurückgehaltene Ni und Co, das (wenigstens das Kobalt) demselben selbst bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse nicht vollständig entzogen werden kann.

B. Trennung von Nickel und Kobalt.

1. Quantitative Trennung und Bestimmung des Kobalts.

a) Durch Kaliumnitrit (nach N. W. Fischer und Stromeyer).

Man löst das elektrolytisch abgeschiedene Gemisch beider Metalle von der Elektrode durch kochende, verdünnte Salpetersäure, (1 Volumen Säure vom spez. Gew. 1,2: 3 Volumen Wasser), kocht 15 Minuten lang und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand nimmt man mit wenigen Kubikzentimetern Wasser auf, setzt 3–5 g Kaliumnitrit (in kaltgesättigter wässriger Lösung) und so viel Essigsäure hinzu, bis salpetrige Säure entweicht. Das Kobalt scheidet sich als bräunlichgelbes Kobalt-Kaliumnitrit ab; nach etwa 24 Stunden ist die Abscheidung eine vollständige. (L. L. de Koninck fällt durch Ansäuern mit HNO_3 ; der Niederschlag scheidet sich dann rascher und rein gelb ab.) Man filtriert alsdann und wäscht die Kobaltverbindung mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumsulfat aus, löst sie in heißer, verdünnter Schwefelsäure, dampft die rosenrote Lösung auf dem Wasserbade ab, spült sie in ein Becherglas, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich Ammonsulfat hinzu, fällt das Kobalt elektrolytisch und ermittelt den Nickelgehalt der Substanz aus der Differenz. Hatte man Ni + Co durch Reduktion der Sesquioxyde im Platintiegel bestimmt, so schüttet man den Metallschwamm aus, löst ihn usw. und wägt den Tiegel zurück; etwas Ni und Co legiert sich bei dem starken Glühen im Wasserstoffstrom oberflächlich mit dem Platin.

Diese Methode ist für alle Fälle geeignet, namentlich wenn viel Kobalt neben wenig Nickel vorhanden ist.

Aus dem Filtrate vom Kobalt-Kaliumnitrit kann man durch Erhitzen mit Salzsäure im Überschuß, Verdünnen, Übersättigen mit Natron, Zusatz von Bromwasser und Erwärmen das Nickel als Trihydroxyd fällen, dieses auswaschen, trocknen und im Wasserstoffstrom reduzieren; oder es in verdünnter Schwefelsäure und wenig wässriger schwefliger Säure lösen, abdampfen und das reine Ni durch Elektrolyse oder nach 2a abscheiden.

b) Durch α -Nitroso- β -Naphthol (nach Ilinski und von Knorre, Ber. 18, 699; 1885, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 264; 1893).

Dieses bildet mit Nickel und Kobalt Verbindungen, von denen die Co-Verbindung, $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3\text{Co}$, in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Man dampft die Lösung beider Metalle in verdünnter Salpetersäure mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure ab und treibt die Salpetersäure vollständig aus. Den Rückstand löst man in Wasser, setzt 5 ccm gewöhnliche Salzsäure hinzu, erwärmt die Lösung und macht so lange Zusätze einer frisch bereiteten, heißen Lösung von Nitroso- β -Naphthol in 50%iger Essigsäure, bis nach dem Absetzen des Niederschlages ein erneuter Zusatz des Fällungsmittels keine Fällung mehr bewirkt. Nach mehrstündigem Digerieren in gelinder Wärme filtriert man den sehr voluminösen Niederschlag, der aus der Kobalt-Ver-

bindung und viel α -Nitroso- β -Naphthol besteht, ab, wäscht ihn zuerst mit kalter, dann mit erwärmter 12%iger Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser aus. Das Filter wird dann zusammengelegt, in einen gewogenen Platintiegel gebracht, der Deckel aufgelegt und der Tiegel durch einen Blaubrenner mit großer Flamme erhitzt. Wenn keine brennbaren Dämpfe mehr entweichen, nimmt man den Deckel ab, legt den Tiegel schräg und äschert die schwer verbrennliche, koksartige Kohle vollständig ein, was längere Zeit ($1/2$ –1 Stunde) erfordert; schneller geht das Veraschen in der rotglühenden Muffel eines elektrischen Widerstandsovens vor sich. Das entstandene schwarze Oxyd entspricht nicht genau der Formel Co_3O_4 ; es wird daher durch Glühen im H-Strome n Metall übergeführt und als Co gewogen.

Die Methode gibt vorzügliche Resultate; wegen des bedeutenden Volumens der Kobalti-Verbindung fällt man größere Mengen von Kobalt besser nach der Nitritmethode 1a.

2. Quantitative Trennung und Bestimmung des Nickels.

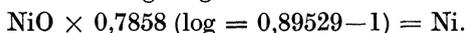
a) Durch das α -Dimethylglyoxim Tschugaëffs nach dem Verfahren von O. Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1844; 1907 und Chem. Ztg. 31, Rep. 329, 573; 1907; 32, 564; 1908). Selbst aus sehr stark verdünnten, schwach ammoniakalisch gemachten Lösungen eines beliebigen Nickelsalzes fällt beim Erwärmen, nach Zusatz der erforderlichen Menge des, in starkem Alkohol gelösten Reagens (1 Teil Nickel erfordert 4 Teile Dimethylglyoxim) sofort ein voluminöser, scharlachroter, aus Krystallnadelchen bestehender Niederschlag, der zweckmäßig in einem Gooch-Tiegel oder besser in dem von Neubauer verbesserten Gooch-Tiegel (Bd. I, S. 41) mit Benutzung einer Wasserstrahlpumpe gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Luftbade bei 110 – 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Die so abgeschiedene, reine Nickelverbindung ist nicht hygroskopisch und besitzt nach Tschugaëff die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ mit 20,316% Nickelgehalt.

Kobalt geht nicht in den Niederschlag; bei Anwesenheit von viel Kobalt soll die Lösung in 100 ccm nicht über 0,1 g Metall enthalten, auch setzt man in diesem Falle einen reichlichen Überschuß an Oxim zu, weil sich wahrscheinlich komplexe Kobaltsalze bilden. Ammonsalze beeinträchtigen die Abscheidung nicht.

Man verfährt in folgender Weise: Die meistens freie Säure enthaltende Lösung von Ni + Co wird in einem Becherglase bis nahezu zum Sieden erhitzt, dann setzt man ungefähr das Fünffache der geschätzten Nickelmenge an Reagens (in 1%iger alkoholischer Lösung) zu, ferner tropfenweise Ammoniak bis zum geringen Überschuß, worauf sofort die Abscheidung beginnt und in wenigen Minuten beendet ist. (Innerhalb von 2–3 Stunden, besonders bei der Abkühlung, scheidet sich noch eine minimale Menge des Ni-Oxims ab, die vernachlässigt werden kann.) Man filtriert durch einen Gooch- oder Neubauer-Tiegel ab usw. wie oben. Bei 110 – 120° ist die Gewichtskonstanz in

$\frac{3}{4}$ Stunden erreicht; die ganze Bestimmung erfordert knapp $1\frac{1}{2}$ Stunden und ist sehr genau! — Der größte Teil des Ni-Oxims läßt sich durch Klopfen vom Tiegel loslösen und ausschütten; den Rest entfernt man mit heißer, schwacher Salzsäure und wäscht mit heißem Wasser aus. Wo viele Bestimmungen gemacht werden, lohnt es, das Ni-Oxim anzusammeln und daraus das Reagens nach Brunck (a. a. O.) wieder zu gewinnen. Die Vorteile, welche diese ganz vorzügliche, schnelle und sehr genaue Methode dem Praktiker bietet, sind hoch zu veranschlagen!

Kleine Mengen des Ni-Oxims, die von wenigen Milli- bis Centigramm Nickel herrühren, werden zweckmäßig durch vorsichtiges Einäschern des Filters mit dem Niederschlag im Porzellantiegel verbrannt und darauf durch starkes Glühen bei gutem Luftzutritt in NiO übergeführt und als solches gewogen.



Es empfiehlt sich (vor oder nach dem Wägen), das NiO mit einigen Tropfen HNO_3 auf dem Wasserbade abzdampfen, den Rückstand durch Fächeln mit der Flamme zu erhitzen und schließlich stark zu glühen. Geringe Mengen von Metall sind dann sicher vollständig in NiO umgewandelt.

Hat man Eisen von Nickel nach der Acetatmethode getrennt, so kann man das Nickel ohne jeden Verlust direkt aus der verdünnten, freie Essigsäure und Natrium- oder Ammoniacetat enthaltenden Lösung fällen. Exakte Versuche Bruncks ergaben, daß ca. 0,05 g Nickel aus 100 ccm bei Gegenwart von 2 ccm 50%iger Essigsäure und 0,5 g Natriumacetat in der Hitze quantitativ abgeschieden wurden. Fällung konzentrierter Lösungen ist nicht anzuraten, da dann ein Brei entsteht. Ein geringer Überschuß des Reagens genügt für die vollkommene Abscheidung; das Volumen der alkoholischen Lösung des Reagens soll nicht mehr als die Hälfte des der zu fällenden wässerigen Lösung betragen, weil sonst der Alkohol auf den Niederschlag lösend einwirkt.

b) Durch Dicyandiamidin nach H. Großmann und B. Schück (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1642; 1907 und Chem. Ztg. 31, 51, 74; 1907 und 32, 564; 1908). Das „Nickelreagens nach Großmann“ fällt aus ammoniakalischen und mit Alkali versetzten Ni-Lösungen die aus feinen, gelben Nadeln bestehende Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2\text{Ni} + 2 \text{aq}$. in 12 Stunden quantitativ, die in reinem Wasser schwer, in ammoniakalischem Wasser praktisch unlöslich ist. Man kann die auf einem Filter, im Gooch- oder Neubauer-Tiegel gesammelte und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschene Verbindung nach dem Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz als solche wägen (sie ist nicht hygroskopisch), kann auch nach dem Verbrennen des Filters und schwachem Glühen der Verbindung bei Luftzutritt durch Eindampfen mit wenig H_2SO_4 und einigen Tropfen rauchender HNO_3 , schließliches Verjagen der freien H_2SO_4 reines und wägbares NiSO_4 daraus herstellen oder auch die Ni-Verbindung in heißer, verdünnter H_2SO_4 lösen und aus der mit Ammoniak stark übersättigten Lösung das Nickel elektrolytisch

fällen. Zur Trennung von Nickel und Kobalt erscheint das Reagens nach den Differenzen in den mitgeteilten Beleganalysen weniger geeignet, doch besitzt diese Trennung zur Zeit nur noch geringe Bedeutung, weil (nach freundlicher Privatmitteilung des Herrn Dr. Korte, Altena) das meiste Nickel auf dem europäischen Markte amerikanischen Ursprungs ist (Sudbury-Distrikt, Ontario usw.) und nur etwa $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ % Kobalt enthält, so daß dieser Gehalt bei der Analyse von Neusilber und anderen Nickellegierungen vernachlässigt werden kann. Das etwa 1 % Kobalt enthaltende Handelsnickel aus neukaledonischen Erzen wird fast ausschließlich wegen seiner besseren Qualität zu Reinnickelsachen verarbeitet, für deren Untersuchung das „Reagens Großmann“ nicht in Frage kommt.

Der Preis des Reagens war 1910 relativ niedrig, und zum Teil aus diesem Grunde wird es viel und tagtäglich auf den Nickelwerken (Basse & Selve u. a.) bei der Analyse der mit Nickel eigener Fabrikation (und bekannter Zusammensetzung) hergestellten Legierungen wie Neusilber, Nickelin usw. (S. 501) angewendet.

3. Nachweis des Kobalts.

Man versetzt die von Salpetersäure freie, salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, erwärmt, setzt frisch bereitete α -Nitroso- β -Naphthollösung hinzu und kocht, wodurch sich dann das schön purpurrote Kobalti-Nitroso- β -Naphthol abscheidet; ganz geringe Spuren fallen erst nach einigem Stehen aus. Etwa ausgeschiedenes, braunes Nitroso- β -Naphthol kann durch Erwärmen in 50 % iger Essigsäure gelöst werden.

W. F. Atack (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 40 [4] 22; 1915) empfiehlt zum Nachweis kleinster Mengen von Kobalt eine haltbare Lösung von α -Nitroso- β -Naphthol, die durch Lösen von 0,1 g in 20 ccm heißem, schwach natronalkalischem Wasser, Filtrieren und Verdünnen auf 200 ccm hergestellt wird. Setzt man eine Mischung von 1 ccm dieser Lösung mit 1 ccm kaltgesättigter Salmiaklösung zu der auf Kobalt zu prüfenden, neutralen oder schwach ammoniakalischen Flüssigkeit, so gibt sich noch 0,001 mg Kobalt in 1 ccm Flüssigkeit durch Auftreten einer orangeroten bis weinroten Färbung zu erkennen, die im Gegensatz zu den durch das Reagens in Ni-, Fe- und anderen Metallsalzlösungen hervorgerufenen Färbungen durch Zusatz von H_2SO_4 nicht zerstört wird. Die Anwesenheit von Weinsäure und Citronensäure stören die Empfindlichkeit nicht. Beim Vorhandensein sehr großer Nickelmengen (wie im Handels-Nickel) wird dieses vorher ganz oder doch zum größten Teil durch Fällung mit Dimethylglyoxim oder α -Benzildioxim entfernt und das eingeengte Filtrat auf Co geprüft.

Sehr scharf ist auch der Kobaltnachweis durch die Vogelsche Rhodanammonprobe. Neutrale oder schwachsaure Kobaltosalzlösungen geben (eingeengt) beim Zusatz einer konzentrierten, wenigstens 25 % igen Ammonrhodanatlösung eine prächtigblaue Färbung von gebildetem Kobaltoammonrhodanat, die beim Verdünnen mit Wasser

verschwindet. Schüttelt man mit einer Mischung von 1 Volumen Amylalkohol und 10 Volumen Äther aus, so ist die oben abgesetzte Schicht intensiv blau gefärbt, selbst wenn nur $\frac{1}{50}$ mg Kobalt in der Lösung war. Nickelsalze verursachen keine Färbung des Amylalkohol-Äther-Gemisches, wohl aber etwa anwesendes Ferrisalz durch Bildung von blutrotem Eisenrhodanid, das in die Mischung geht und die Kobaltfärbung beeinflusst. Setzt man (nach A. R. Powell) einige Kubikzentimeter Natrium-pyrophosphatlösung, ferner 2—3 Tropfen einer 50%igen Weinsäurelösung hinzu und schüttelt aus, so tritt die unveränderte blaue Färbung auf, weil Eisenrhodanid nicht zugegen ist.

4. Nachweis des Nickels.

Man versetzt die ammoniakalische, Chlorammon enthaltende nickelhaltige Kobaltlösung mit etwas unterchlorigsaurem Natrium und erwärmt, wodurch sich das Co schnell oxydiert und dann in der dunkelrotgelben Lösung hauptsächlich als Luteosalz enthalten ist. Wird die abgekühlte und verdünnte Lösung mit etwas Kalilauge versetzt, so trübt sie sich bei Gegenwart von Nickel durch Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

Das empfindlichste Reagens auf Nickel ist nach L. Tschugaëff (Ber. 38, 2530; 1905) das α -Dimethylglyoxim, das in einer neutralen oder schwach ammoniakalischen Nickellösung beim Erwärmen einen scharlachroten, flockigen Niederschlag abscheidet, der aus verfilzten Krystallnadeln von Nickel-Dimethylglyoxim besteht. 1 Teil Nickel in 400 000 Teilen Wasser (1 mg in 400 ccm) läßt sich noch sehr scharf nachweisen, auch in Gegenwart von 5000 Teilen Kobalt! O. Brunck hat (siehe oben) dies Reagens seinerzeit mit bestem Erfolge in die quantitative Analyse eingeführt.

Sehr nickelarme Lösungen erhalten nach dem Zusatz von 1 bis 2 ccm einer 1%igen Lösung des Reagens in 95%igem Alkohol zunächst einen gelblichen Schein; werden sie dann im kochenden Wasserbade oder über freier Flamme nahezu bis zum Sieden erhitzt und darauf abgekühlt, so bildet sich an der Wandung des Glases ein rotes Häutchen der Nickelverbindung und das in der Flüssigkeit in feinsten Verteilung Schwebende gibt sich beim Filtrieren auf dem Filter zu erkennen. Neben viel Kobalt weist man Spuren von Nickel nach F. P. Treadwell (Kurzes Lehrbuch der anal. Chem. I, qual. Analyse, 1920, 159) nach, indem man die stark ammoniakalische Lösung des Kobaltsalzes mit einigen Kubikzentimetern H_2O_2 versetzt, den Überschuß davon durch Kochen zerstört, etwas Dimethylglyoxim-Lösung zufügt und aufkocht.

C. Spezielle Methoden.

1. Für Erze usw.

Arsen- und antimonhaltige Erze und Speisen löst man in der Wärme in Salpetersäure, Königswasser oder (nach Hampe) in Salpetersäure und Weinsäure; der Zusatz von Weinsäure (Hampe

nimmt für 1 g Speise usw. 30 ccm gewöhnliche Salpetersäure und 10 g Weinsäure!) empfiehlt sich besonders, wenn eine vollständige Analyse der Substanz ausgeführt werden soll. Für die gewöhnlich vorzunehmende Bestimmung von Cu, Ni und Co empfiehlt es sich, die Substanz zuerst zu rösten, das Röstgut in Königswasser zu lösen, die Lösung einzukochen, den Rückstand mit Salzsäure zu erwärmen, nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit Schwefelwasserstoff einzuleiten und das Filtrat vom H_2S -Niederschlag nach A weiter zu behandeln. Bei einem höheren Eisengehalte der Substanz wende man die Rothescs Methode an.

Nickelhaltige Pyrite, Magnetkiese und Nickelsteine werden ebenfalls am besten zuerst geröstet, das feingepulverte Röstgut in Königswasser gelöst usw. wie oben.

Garnierit und ähnliche Silicate werden entweder durch Schmelzen mit dem 3–4fachen Gewicht Kalium-Natriumcarbonat und wenig Salpeter oder mit dem 6fachen Gewichte $KHSO_4$ im Platintiegel aufgeschlossen. Die alkalische Schmelze weicht man mit Wasser auf, dampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, macht die SiO_2 unlöslich, fällt aus dem salzsauren Filtrate zunächst das Cu durch Schwefelwasserstoff und trennt im Filtrate vom CuS Al, Fe, Mn, Ca und Mg nach den unter A beschriebenen Methoden. Die mit $KHSO_4$ und etwas Salpeter erhaltene Schmelze behandelt man mit Wasser und etwas Salzsäure, filtriert die SiO_2 ab, fällt im Filtrat das Cu durch Schwefelwasserstoff usw. wie oben. Sehr fein geriebener Garnierit kann auch durch Kochen mit Salzsäure, Königswasser oder 50%iger Schwefelsäure zerlegt werden. Man kocht die schwefelsaure oder mit Schwefelsäure versetzte Lösung bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen ein, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, filtriert, fällt aus dem Filtrate das Cu usw.

Betriebsprobe: Das schwefelsaure Filtrat vom CuS-Niederschlag wird gekocht, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, abgekühlt, in ein Becherglas gebracht, mit Ammoniak stark übersättigt (wenn nötig, auch noch Ammonsulfat zugesetzt) und Ni + Co schnell elektrolytisch (S. 74) niedergeschlagen. Die reichlich vorhandene Tonerde und Magnesia, auch das Mangan stören hierbei nicht; wenn reichlich Eisen vorhanden ist, kann etwas Eisen metallisch in das Nickel und Kobalt gehen. Man prüft hinterher die salpetersaure Lösung von Ni und Co durch Übersättigen mit Ammoniak, filtriert etwa abgeschiedenes Eisenhydroxyd ab, wägt es als Fe_2O_3 und bringt die berechnete Menge Eisen ($Fe_2O_3 \times 0,6994$ ($\log = 0,84473 - 1$) = Fe) in Abzug.

Nickelkupfersteine. a) Man löst 1–2 g Substanz in Königswasser, kocht mit H_2SO_4 ein, erwärmt den Rückstand mit Wasser, kocht, fällt das Cu durch Natriumthiosulfat und führt das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über (siehe S. 331). Aus dem Filtrate vom CuS wird die schweflige Säure fortgekocht, das Ferrosalz oxydiert, die Lösung abgedampft, der trockene Rückstand mit Wasser gelöst, stark verdünnt, Natriumacetat zugesetzt usw., wie unter A beschrieben. Wenn der Stein bleihaltig ist, raucht man die Lösung in Königswasser

mit Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf (wie oben), filtriert das PbSO_4 ab, kocht das Filtrat nach Zusatz von Natriumthiosulfat usw. wie oben. Siehe auch die Fällung des Cu als Rhodanür usw. S. 333.

b) Man röstet 1–2 g, löst das Röstgut in Königswasser, dampft die Lösung ab und wiederholt dies mit Salzsäure (20–40 ccm), bringt die konzentrierte Lösung in den Rotheschen Schüttelapparat (siehe A), fällt aus der mit Schwefelsäure eingedampften Lösung (von Cu, Ni, Co, Mn) das Kupfer elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung zur Austreibung der Salpetersäure ab, nimmt mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt Ni + Co ebenfalls elektrolytisch. Etwa vorhandenes Zink wird aus der entkupferten Lösung, die nach dem Neutralisieren mit Ammoniak schwach schwefelsauer zu machen und zu verdünnen ist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als ZnS gefällt. Kleine Mengen von Blei finden sich bei Cu, Ni und Co und werden beim Eindampfen mit Schwefelsäure abgeschieden; wenn der Pb-Gehalt mehr als einige Zehntelprocente beträgt, fällt man besser Cu und Pb zusammen aus der salzsauren, verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennt die Schwefelmetalle in bekannter Weise (Pb als PbSO_4 bestimmt, das Cu elektrolytisch als Metall), kocht aus dem Filtrate von den Schwefelmetallen den Schwefelwasserstoff fort; oxydiert, dampft ein und schüttelt die konzentrierte Lösung mit Äther aus.

Schlacken (z. B. nickelhaltige Kupferraffinierschlacken usw.) zerlegt man durch Königswasser, dampft ab, behandelt das Filtrat von der SiO_2 mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs durch wenig HNO_3 , dampft mit NaCl zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, verdünnt, fällt Fe und Al in gewöhnlicher Weise, fällt aus dem Filtrate durch Natronlauge und Brom die Hydroxyde von Ni und Co, löst dieselben und bestimmt die Metalle durch Elektrolyse bei Gegenwart von Mangan.

Smalte. 1 g des feinen Pulvers wird in der Platinschale mit 5 ccm 50%iger Schwefelsäure verrührt, etwa 20 ccm Flußsäure zugesetzt, 1 Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgedampft und bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen auf dem Finkener-Turme (Fig. 45, S. 366) erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, etwa abgeschiedenes PbSO_4 abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei As, Cu, Bi ausfallen können. Nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs wird das Fe im Filtrate durch Salpetersäure oxydiert und späterhin als basisches Acetat zusammen mit der Tonerde abgeschieden, aus dem Filtrate hiervon Co (Ni und Mn) durch Natronlauge und Bromwasser gefällt, die Oxyde ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure gelöst, nach dem Abdampfen usw. Co und Ni elektrolytisch gefällt, die Flocken von MnO_2 -Hydrat auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verascht und das stark geglühte Mn_2O_4 gewogen. Co und Ni werden von der Elektrode gelöst und nach S. 492 mittels Kaliumnitrit getrennt usw.

Schwefel bestimmt man in Erzen, Steinen und Speisen nach dem Verfahren von Hampe (siehe S. 347).

2. Für Handelsnickel.

Das Metall kommt als gefritteter Metallschwamm (in kleinen Würfeln, in runden Zylindern von ca. 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe und als Briketts), ferner im geschmolzenen Zustande (in Form von Anodenplatten und von Granalien) und als Elektrolytnickel in den Handel¹⁾.

Der Gehalt an Verunreinigungen (Fe, As, S, Si, C bzw. Kohle) pflegt unter 1% zu betragen; Kobalt findet sich fast immer vor (s. Mittlg. Dr. Korte, S. 495), Mangan gelangt durch das Raffinierv erfahren (von Krupp in Berndorf, Basse & Selve in Altena, Henry Wiggin in Birmingham) in das Metall und ist kaum als Verunreinigung zu bezeichnen. Geringe Mengen von Magnesium (ca. 0,1%) sind in dem nach dem Patente Fleitmann hergestellten, geschmolzenen Nickel enthalten. Zinn wird selten angetroffen; W. Witter fand größere Zinngehalte in japanischem Würfelnickel. Geschmolzenes Nickel kann bis zu mehreren Prozenten Kohlenstoff und etwas Silicium enthalten, in dem gefritteten Metall scheint der Kohlenstoff überwiegend nichtgebunden enthalten zu sein. Von der Reduktion des NiO durch Mehl usw. herrührend, finden sich im Würfelnickel geringe Mengen von CaO, Al₂O₃, Alkalien und Sand.

Nickelkupfer mit bis zu 30% Kupfer, in der Farbe nicht von Nickel zu unterscheiden, wird von einigen Werken (für die Neusilberfabriken) hergestellt und in Granalien in den Handel gebracht.

Analyse. Von Würfelnickel und solchem in Form von Rondellen oder Briketts schlägt man mit einem scharfen Meißel kleine Stücke ab, was sich leicht ausführen läßt, da das poröse Metall wenig Zusammenhang besitzt; Granalien verwendet man als solche oder teilt sie mit dem Meißel, von Anodenplatten und Elektrolytnickel entnimmt man Bohrspäne. Durch Auflösen von etwa 1 g Substanz in Salpetersäure im großen Reagensglase, Verdünnen mit Wasser und Kochen prüft man auf einen etwaigen Zinngehalt; wenn solches vorhanden ist, löst man 5 g Metall in 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in der Schale, verfährt wie bei der Bronzeanalyse (S. 369 u. f.), glüht die SnO₂ im Platintiegel und behandelt sie zur Verflüchtigung von etwa beigemischter SiO₂ nach dem Wägen mit etwas Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure. Das Filtrat von der Metazinnensäure dampft man mit überschüssiger Schwefelsäure ab usw. wie nachstehend. Von, in Salpetersäure nahezu klar löslichem Metall wägt man 10 g ab, übergießt in einer bedeckten Porzellanschale mit 70 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,4) und 10 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, setzt 40 ccm 50%ige Schwefelsäure hinzu, dampft ab und erhitzt schließlich auf dem Finkener-Turme oder auf dem Sandbade bis zum beginnenden Entweichen von H₂SO₄-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 150 ccm Wasser unter Umrühren auf dem kochenden Wasserbade gelöst, und die Kieselsäure (Sand, etwas Kohle) nach der Abkühlung abfiltriert. (Geschmol-

¹⁾ Das in England nach dem Mond-Verfahren (aus Nickelcarbonyl) hergestellte, ganz kobaltfreie Metall dürfte in Granalien in den Handel kommen.

zenes Nickel enthält Silicium. Wenn das Metall viel Kupfer enthält, wird dasselbe aus der Sulfatlösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure elektrolytisch ausgefällt.) Das Filter mit der Kieselsäure wird in einem gewogenen Platintiegel verascht, die gewogene SiO_2 mit 10 ccm Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure erst längere Zeit mäßig erwärmt (Sand löst sich sehr langsam), abgedampft, die Schwefelsäure verjagt, geglüht und der meist aus wenig Fe_2O_3 bestehende Rückstand gewogen. Man leitet in die warme Sulfatlösung längere Zeit Schwefelwasserstoff und fällt dadurch das Cu als CuS, löst dasselbe in Salpetersäure (siehe „Kupfer“, S. 332), fällt das Cu elektrolytisch und setzt die Elektrolyse etwas länger, als zur Cu-Fällung nötig, fort, um vorhandenes Arsen nachzuweisen. Handelt es sich nur um einige Milligramm Cu, so führt man das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über und wägt dieses. Wenn sich Arsen nachweisen läßt, bringt man das aus einer besonderen Einwaage von 10–20 g Metall erhaltene, feste und salpetersäurefreie Sulfat in einen Kolben, spült mit 50 ccm schwacher Salzsäure nach, setzt 50 g Eisenchlorür und 75 ccm reine und rauchende Salzsäure hinzu und destilliert das Arsen als AsCl_3 ab (siehe S. 356f.). Das Filtrat vom CuS wird eingedampft, dadurch der Schwefelwasserstoff entfernt, abgekühlt und im Meßkolben zu 500 ccm aufgefüllt. Aus 100 ccm hiervon (2 g Substanz entsprechend) fällt man Ni + Co elektrolytisch (siehe „Elektroanalyse“, S. 74 u. 77), wägt beide Metalle, bestimmt das Co nach der Methode von Ilinski und v. Knorre (siehe S. 492), filtriert die elektrolytisch von Ni und Co befreite Lösung und fällt etwa vorhandenes Mg durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Phosphorsäure. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan werden die übriggebliebenen 400 ccm Lösung (8 g Substanz entsprechend) in einem Becherglase mit 1 l Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in einem Wasserbade angewärmt, stark mit Ammoniak übersättigt, die geklärte Lösung nach einigen Stunden abgehebert und der Niederschlag auf einem eisenfreien Filter gesammelt und kurze Zeit ausgewaschen. Man löst ihn in heißer schwacher Salzsäure, verdünnt die Lösung stark und fällt nochmals mit Ammoniak und etwas H_2O_2 , löst wieder in Salzsäure, übersättigt die verdünnte Lösung in einer Porzellanschale stark mit Ammoniak, setzt H_2O_2 hinzu, erwärmt, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht stark bei gutem Luftzutritte und wägt das Gemisch von Fe_2O_3 und Mn_3O_4 . Die Oxyde werden dann im Tiegel in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, in eine Glasstöpselflasche gespült, Jodkalium zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen und das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat¹⁾ titriert. Das so ermittelte Fe_2O_3 wird in Abzug gebracht, der Rest ist Mn_3O_4 . Wenn reichlich Fe und Mn vorhanden ist, trennt man beide in der bekannten Weise durch Natriumacetat, fällt aus dem Filtrate das Mn als Dioxyd

¹⁾ Man kann das FeCl_3 auch mit Zinnchlorür usw. titrieren, oder die Lösung mit Schwefelsäure abdampfen, mit Wasser verdünnen, mit Zink reduzieren und das Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titrieren.

oder MnS , löst den Fe-Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und wägt schließlich das Fe_2O_3 . Das Mangan wird als Mn_3O_4 oder als MnS gewogen.

Schwefelbestimmung. Man löst 5 g in reiner Salpetersäure, dampft den Säureüberschuß ab, dampft 2 mal mit je 100 ccm reiner Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert, verdünnt zu etwa 300 ccm und fällt mit BaCl_2 .

Kohlenstoffbestimmung. Die beim Auflösen von 10 g Würfelnickel in Salpetersäure zurückbleibende Kohle (nebst Sand) wird auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, das Filter auf ein Porzellanschiffchen gebracht, getrocknet, der Kohlenstoff im Porzellanrohre verbrannt und die entstandene CO_2 im Kaliapparate aufgefangen. $\text{CO}_2 \times \frac{3}{11} = \text{Kohlenstoff}$. Wegen des geringen Gehaltes wird diese Bestimmung selten ausgeführt.

Geschmolzenes Nickel (Anodenplatten, Granalien) kann mehrere Prozente Kohlenstoff enthalten. 3 g möglichst feine Späne oder Körnchen werden in einem Becherglase mit einer konzentrierten Lösung von Kupferammonchlorid (150 g!) 24—48 Stunden bzw. bis zur vollständigen Auflösung des Nickels auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, der Rückstand auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen usw. wie oben. Das Nickel scheint nur graphitischen Kohlenstoff zu enthalten. Die Bestimmung der im Würfelnickel vorkommenden geringen Mengen von Tonerde, Kalk und Alkalien bietet keine Schwierigkeiten, ist aber sehr zeitraubend und wird deshalb bei technischen Untersuchungen nicht ausgeführt.

3. Für metallisches Kobalt und Kobaltoxyd.

Das Metall kommt in Würfeln in den Handel und enthält nur geringe Mengen von Verunreinigungen (Ni, Fe, Cu, Kohle, Sand); es besitzt keine technische Bedeutung und wird wegen seines hohen Preises auch nicht zur Herstellung von Legierungen verwendet. Den Ni-Gehalt bestimmt man am besten nach dem Verfahren von O. Brunck (S. 493) aus einer schwachsauren Chloridlösung, in der die freie Säure durch Natriumacetat abgestumpft ist. Ebenso verfährt Brunck bei Bestimmung der geringen Ni-Mengen in Kobaltoxyd, in beiden Fällen wird erst nach $\frac{1}{2}$ Stunde abfiltriert.

4. Für Nickellegerungen.

Es handelt sich hauptsächlich um Legierungen mit Kupfer (Münzlegierungen, z. B. deutsche, mit 75% Cu und 25% Ni; Legierung für Geschoßmäntel, ca. 80% Cu und 20% Ni) und solche mit Kupfer und Zink (Neusilber oder Argentan, Alpakaneusilber, Nickelein usw.).

Man löst 1 g Späne in 10—15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade, dampft die Lösung mit 5 ccm 50%iger Schwefelsäure ab, bringt etwa abgeschiedenes Bleisulfat (aus dem Handelszink stammend) auf ein Filter und fällt aus dem

mit 1 ccm Salpetersäure versetzten Filtrate hiervon das Cu elektrolytisch (siehe S. 51). Wenn man das Cu durch Schwefelwasserstoff als CuS fällen will, verdünnt man das Filtrat vom PbSO₄ zu ca. 200 ccm und setzt 30–50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) hinzu, um Mitfallen von ZnS zu vermeiden. Hat man diesen Zusatz etwa unterlassen, so wäscht man den CuS-Niederschlag zuerst mit Salzsäure aus, der etwas H₂S-Wasser zugesetzt ist, und dann mit stark verdünntem H₂S-Wasser, das mit 1 Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Das Filtrat wird abgedampft, die zurückbleibende Sulfatlösung etwas verdünnt, mit Ammoniak beinahe neutralisiert, zu 4–500 ccm verdünnt und zur Ausfällung des Zn als ZnS längere Zeit (1–2 Stunden) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die elektrolytisch entkupferte Lösung wird bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure abgedampft; den erkalteten Rückstand nimmt man mit etwa 100 ccm Wasser auf, neutralisiert nach Zusatz eines Streifens Kongorotpapier bis zur ganz schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit, verdünnt stark und fällt das Zn durch Schwefelwasserstoff (siehe S. 462 u. f.). Das ZnS wird nach 12 Stunden abfiltriert und mit verdünntem H₂S-Wasser ausgewaschen, in dem einige Gramm Ammonsulfat gelöst sind. Man bringt das Filtrat in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm Schwefelsäure hinzu (um Abscheidung von NiS beim Eindampfen zu vermeiden), dampft bis zu etwa 100 ccm Volumen ab, bringt die abgekühlte Flüssigkeit in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas, setzt 50 ccm starkes Ammoniak hinzu, kühlt ab und fällt Ni + Co elektrolytisch. Eisen und Mangan scheiden sich hierbei nickelfrei ab, werden aus der von Ni und Co befreiten Lösung abfiltriert und, wie unter „Nickelanalyse“ S. 500 beschrieben, getrennt und bestimmt. An der Anode haftendes Mangandioxydhydrat wird mit dem Gummischer losgerieben. Eine Trennung von Nickel und Kobalt ist nicht notwendig.

In allen Cu-Ni-Zn-Legierungen (Neusilber, Alpaka, Konstantan usw.) läßt Dr. Korte¹⁾ (Altana i. W., Basse & Selve) seit der ersten Veröffentlichung von Großmann und Schück (1907) das Nickel stets mit Benutzung des „Nickelreagens Großmann“, Dicyandiamidinsulfat, abscheiden. Es werden dort 0,7 g Neusilber in Königswasser gelöst, die Lösung eingekocht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, das Kupfer mit H₂S gefällt, der Sulfid-Niederschlag mit HNO₃ gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Das H₂S-haltige Filtrat vom CuS-Niederschlag wird bis auf etwa 50 ccm eingekocht, mit 2 g Dicyandiamidinsulfat, in wenig heißem Wasser gelöst, versetzt, ammoniakalisch gemacht, 30%ige Kalilauge bis zum Entstehen des gelben Niederschlages zugegeben, noch etwas Kalilauge und Ammoniak hinzugefügt, umgerührt und 12 Stunden (über Nacht) stehen gelassen. Der gelbe, krystallinische Niederschlag von Nickel-Dicyandiamidin (S. 494) wird durch ein gewöhnliches Filter mit ammoniak- und kalihaltigem Wasser dekantiert und filtriert, das Filter durchgestoßen, mit verdünnter H₂SO₄ gespült und die erhaltene Nickel-Lösung nach Zusatz von (NH₄)₂SO₄ und Ammoniak elektrolysiert, die Ausfällung ist bei 0,8 Ampere

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung.

und 3 Volt in etwa 3 Stunden beendet. Das zinkhaltige Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, auf 250 ccm gebracht und in $\frac{1}{5}$ der Lösung das Zink mit Ferrocyankalium-Lösung (Tüpfelmethode von Galetti, siehe S. 466, „Zink“) bestimmt. Mangan und Eisen werden in einer besonderen Einwage von 2–3 g ermittelt: Das Mangan wird aus der Lösung der Legierung in starker HNO_3 durch kleine Zusätze von KClO_3 und Kochen (Hampes Methode) als Dioxyd gefällt, dieses nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in HCl gelöst, aus der mit NH_3 übersättigten Lösung mit Ammonpersulfat gefällt und schließlich als Mn_2O_4 gewogen; im Filtrat wird das Eisen mit NH_3 gefällt, mit wenig HCl gelöst und in der Lösung nach Zusatz von Natriumsalicylat mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Auf Kobalt braucht bei der Analyse keine Rücksicht genommen zu werden, weil das zur Herstellung der Legierungen verwendete Nickel nur Spuren davon enthält.

In Neusilber und ähnlichen Legierungen findet sich manchmal auch etwas Zinn (zur Verbesserung der Metallfarbe zugesetzt), das sich beim Auflösen der Substanz, Verdünnen der Lösung und Kochen zu erkennen gibt. Man bestimmt es wie in einer Bronze (siehe S. 369). Kupfernickellegierungen für Maschinenteile erhalten nicht selten etwas Aluminium; bei der Analyse scheidet man zuerst das Cu elektrolytisch ab, dann das Ni aus der stark mit Ammoniak übersättigten Lösung ebenfalls auf elektrolytischem Wege, neutralisiert dann die durch Tonerdehydrat getrübbte Lösung mit Essigsäure, verdünnt, kocht, filtriert ab, wäscht aus, glüht und wägt die durch etwas Fe_2O_3 verunreinigte Tonerde, schließt sie durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte KHSO_4 im Platintiegel auf, löst die Schmelze in heißer, verdünnter Schwefelsäure, reduziert das Ferrisalz durch Zink und titriert das Fe mit Kaliumpermanganat.

Nickel in Legierungen kann man nach Fortini (Chem.-Ztg. 36, 1461; 1912) schnell nachweisen, indem man eine entfettete Stelle des betreffenden Metalls mit der oxydierenden Lötrohrflamme anbläst und die Stelle nach dem Erkalten mit einem Tropfen ammoniakalischer Dimethylglyoxim-Lösung (0,5 g Reagens in 5 ccm 98%igem Alkohol + 5 ccm konzentrierten Ammoniak) betupft. Ist Nickel zugegen, so entsteht noch vor dem Auftreten der blauen, ammoniakalischen Kupferlösung ein roter Fleck von Nickeldimethylglyoxim.

Alfévide und Alpakasilber (galvanisch versilbertes Neusilber):

Zur Bestimmung des Silberüberzuges auf der Ware hängt man die gutgereinigten Gegenstände (Löffel, Gabeln usw.) in einen, mit 2–3%igen KCN-Lösung gefüllten Zylinder an Eisen- oder Platindrähten ein (die mit dem + Pol der Stromquelle verbunden sind) und fällt einen Teil des Silbers galvanisch auf einem als Kathode benutzten dünnen Kupferblechstreifen. Die entsilberten Gegenstände werden herausgenommen, die silberhaltige Lösung (oder ein Teil) unter einem gutziehenden Abzuge mit Salzsäure im Überschuß versetzt (Blausäure-Entwicklung!) und zur Abscheidung des Ag als AgCl abgedampft; das Kupferblech mit dem darauf niedergeschlagenen Silber wird in Salpeter-

säure gelöst, und das Silber aus der verdünnten Lösung durch einen kleinen Überschuß von Salzsäure gefällt. (Der Zahlenstempel auf den Fabrikaten gibt die Menge Silber in Gramm an, welche auf 1 Dutzend der betreffenden Gegenstände aufgelegt ist.)

Abbeizen der Silberauflage durch Salpetersäure ist nicht möglich, weil die betreffende Neusilberlegierung immer wieder Silber aus der Lösung auf sich niederschlägt. Abschaben des Silbers mit geeigneten Instrumenten ist sehr langwierig, ergibt auch leicht ein zu niedriges Resultat, weil durch die, der Versilberung vorangehende „Verquickung“ des nickelreicheren Neusilbers etwas von dem galvanisch niedergeschlagenen Silber ziemlich tief in die Legierung eindringt. Wenn die zu untersuchenden Gegenstände zerstört werden dürfen, kann man sie auch vollständig in Salpetersäure lösen usw. oder besser im Tiegel im Kokswindofen einschmelzen, einen Barren gießen, ihn wägen, eine abgewogene Menge Bohrspäne davon in Salpetersäure auflösen und in der Lösung das Silber bestimmen.

5. Für Eisen-Nickel-Legierungen (Nickelstahl).

Siehe „Eisen“, S. 201.

6. Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenfabrikaten.

Man beizt den Nickelüberzug mit heißer, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. von 1,2 spez. Gew. + 1 Vol. Wasser) herunter, dampft die Lösung zur Trockne ab, wiederholt dies 2 mal mit Salzsäure, filtriert von etwa abgeschiedener Kieselsäure und Graphit ab, konzentriert durch Eindampfen, trennt Ni und Fe durch das Rothescsches Verfahren und bestimmt das Nickel elektrolytisch oder fällt es aus der mit Weinsäure versetzten Lösung nach dem Verfahren von Brunck (siehe „Eisen“, S. 201, ferner dieser Band S. 493) mittels Dimethylglyoxim-Lösung.

7. Nickelbestimmung in Bädern für galvanische Vernickelung.

Lecoeuvre (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, 122; Revue univers. 1894, 331) titriert das Nickel in der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung mit einer 10%igen KCN-Lösung (1 ccm = 22–23 mg Ni), deren Titer mit einer Auflösung von reinem Nickelammonsulfat (mit 14,93% Nickelgehalt) gestellt worden ist. Man bringt die abgemessene Menge Nickellösung in einen Kolben, macht sie mit 5%igem Ammoniak schwach alkalisch und läßt unter beständigem Umschütteln so lange KCN-Lösung aus der Bürette einfließen, bis die Lösung plötzlich durchscheinend und gelblich wird. Von Nickelbädern, die gewöhnlich annähernd 10 g Ni im Liter enthalten, wendet man 100 ccm an und erreicht nach Lecoeuvre eine Genauigkeit bis auf 0,02 g pro Liter. In längere Zeit benutzten Bädern, die durch Fe, Cu, Zn usw. verunreinigt sind, bestimmt man den Ni-Gehalt und die Verunreinigungen auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege.

Mangan.

Von den eigentlichen Manganmineralien besitzen nur die oxydischen („Braunstein“) technische Bedeutung, von diesen speziell der Pyrolusit oder Weichmanganerz, MnO_2 , und der Psilomelan (Hartmanganerz), nach Rammelsberg $RO \cdot 4 MnO_2$ (worin $R = Mn, Ba$ und K_2), der gewöhnlich auch noch etwas SiO_2 und kleine Mengen von Cu, Co, Mg und Ca enthält. Etwa $\frac{9}{10}$ aller Manganerze und manganhaltigen Erze werden im Eisenhüttenwesen zur Herstellung von Eisen-Mangan-Legierungen (Spiegeleisen und Ferromangan) verbraucht, während der Rest in der chemischen Industrie (Chlor- und Chlorkalkfabrikation, Manganate und Permanganate, Glasfabrikation, Firnisbereitung usw.) und in geringer Menge zur Erzeugung von Mangan-Kupfer-Legierungen Verwendung findet.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in Manganerzen und manganhaltigen Eisenerzen ist im Abschnitte „Eisen“ (S. 139) ausführlich beschrieben. Als genaueste gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die Bestimmung als MnS nach H. Rose zu bezeichnen; sie wird wegen ihrer Umständlichkeit nur bei der Ausführung ganzer Analysen und bei Schiedsproben angewendet. Von den unter „Eisen“ aufgeführten maßanalytischen Methoden ist die von Volhard (S. 194) am verbreitetsten und für die Untersuchung aller manganhaltigen Substanzen anwendbar.

Über Eisen - Mangan - Legierungen siehe „Eisen“, S. 194. Die Untersuchung der $Mn-Cu$ -Legierungen ist S. 367f. (Mangankupfer) und S. 371 (Manganbronze) beschrieben. Untersuchungsmethoden für „Braunstein“ finden sich in Bd. I, S. 971 und 1040.

Chrom.

Der in großen Massen vorkommende Chromeisenstein (annähernd nach der Formel $Cr_2O_3 \cdot FeO$ zusammengesetzt) bildet das Rohmaterial für die Herstellung aller Chromverbindungen und der Chrom-Eisen-Legierungen. In der Mineralsubstanz selbst ist stets mehr oder weniger Fe_2O_3, Al_2O_3 und MgO enthalten; der Cr_2O_3 -Gehalt des in den Handel kommenden Erzes schwankt zwischen 30 und 62%.

Die Wertbestimmung des Erzes (siehe auch „Eisen“, S. 149ff.) geschieht allgemein durch Schmelzen einer kleinen Einwage (0,35—0,5 g) des sehr fein gepulverten Materials mit Oxydations- und Flußmitteln im Eisen-, Nickel- oder Porzellantiegel, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Titration der in der Lösung enthaltenen Chromsäure. Bei fast allen älteren Methoden der Aufschließung durch Schmelzen blieb stets ein unaufgeschlossener Rest, der nochmals in Arbeit genommen werden mußte und die Bestimmung zu einer langwierigen machte. Diese Schwierigkeit ist durch die Anwendung des Natriumsuperoxyds (entweder allein oder mit Natriumhydroxyd gemischt) vollständig beseitigt. Das für alle Cr_2O_3 - oder Cr -haltigen Substanzen anwendbare Schmelzver-

fahren ist in dem Abschnitte „Eisen“, S. 207 beschrieben; in der von überschüssigem Natriumsuperoxyd befreiten Lösung titriert man die Chromsäure nach dem Verfahren von Schwarz (siehe unten).

Chrom im Chromerz. Im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Bayer und Co. schließt man das Erz in Mischung mit Na_2O_2 allein im bedeckten Porzellantiegel auf, der bei vorsichtigem Arbeiten mehrmals benutzt werden kann. Von der sehr fein gepulverten Probe wird 1 g mit etwa 6 g Na_2O_2 im Tiegel gut gemischt, mit etwas Na_2O_2 überschichtet und nach dem Auflegen des Deckels ganz allmählich bis eben zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ganze Tiegel in gut bedeckter Porzellanhenkelschale mit Wasser ausgekocht. Durch den katalytischen Einfluß des vorhandenen Eisenhydroxyds zersetzt sich alles Na_2O_2 vollkommen. Man läßt abkühlen, übersättigt mit H_2SO_4 , wobei sich kein schweres, unaufgeschlossenes Erz zeigen darf, und titriert das quantitativ als Chromsäure vorhandene Chrom mit Ferrosulfatlösung. Zur Kontrolle kann man die austitrierte Lösung nach Marshall (Chem. News 83, 76) und Philipps (Stahl und Eisen 27, 1164) durch Kochen mit Ammonpersulfat unter Zusatz von einigen Tropfen AgNO_3 $\frac{3}{10}$ -lösung wieder quantitativ zu Chromat aufoxydieren. Vorhandenes Mangan zeigt sich hierbei durch eine rötliche, nicht rein gelbe Färbung der Lösung an. Man zerstört die Übermangansäure durch überschüssiges Persulfat, indem man nach Zusatz von etwa 10 ccm Salzsäure 1 : 1 auf je 200 ccm Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs weiterkocht. Chromat wird bei diesen Konzentrationsverhältnissen von Salzsäure nicht angegriffen und reduziert. Die so vorbereitete Lösung kann man dann kalt erneut mit Ferrosulfat titrieren.

Die letzt beschriebene Operation bietet ein bequemes Mittel um Chromat neben Chromoxyd (in anderen Lösungen) zu bestimmen, was häufig zur Betriebskontrolle notwendig ist. Man titriert einmal unmittelbar das vorhandene Chromat, oxydiert dann die Analysenlösung wie beschrieben und titriert erneut. Der Mehrbefund entspricht dem vorhanden gewesenem Chromoxyd.

J. Rothe schmilzt 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes mit dem 4fachen Gewichte einer Mischung von gleichen Teilen Salpeter und vorher entwässertem Natriumhydroxyd im Platintiegel, erhitzt nicht über dunkle Rotglut und erreicht vollständige Zersetzung der Substanz.

In allen löslichen Chromaten titriert man die CrO_3 nach der Methode von Schwarz, indem man die stark verdünnte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, abgewogenes Ferro-Ammonsulfat im Überschuß zusetzt und den Überschuß davon mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Bleichromat wird nach Schwarz mit überschüssigem Mohrschem Salz und Salzsäure innig verrieben, dann viel Wasser zugesetzt und die Lösung mit Permanganat titriert.

Nachweis des Chroms. Beim Schmelzen der mit Soda gemischten Substanz im Platinlöffelchen (auch auf dem Blech bzw. am Platindrahte) bei hoher Temperatur und reichlichem Luftzutritte entsteht eine gelbe Chromatschmelze, die, in Wasser gelöst, nach dem Zusatze von Essig-

säure mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervorruft. In Eisen und Stahl erkennt man selbst minimale Chromgehalte bei der Bestimmung des Mangans nach der Hampeschen Chloratmethode an der Gelbfärbung des Filtrats vom Mangandioxyd.

Duparc und Leuba in Genf haben ein Verfahren zur Analyse von Chromeisenstein ausgearbeitet, worüber in der Chem. Ztg. 28, 518; 1904 kurz berichtet wird. Nach schriftlichen Mitteilungen von Dr. Leuba beruht es auf folgendem. Die Verfasser verwerfen die Aufschließung mit Natriumsuperoxyd, weil dabei Tiegel aus Silber, Platin oder Kupfer stark angegriffen werden, sowie diejenige mit Kaliumbisulfat, welche schlecht und nie quantitativ verläuft. Sie verwenden Soda in folgender, genau einzuhaltender Weise. Man pulverisiert das Mineral äußerst fein in einem Achatmörser, beutelt durch Seidengaze, trocknet, mischt 0,2–0,3 g (nicht mehr!) mit 5–6 g reiner Soda und erhitzt in einem mit seinem Deckel verschlossenen Platintiegel 8 Stunden lang. Zuletzt verstärkt man die Hitze und läßt den Tiegel halb offen. Nach Beendigung der Aufschließung taucht man den Tiegel in eine, 100 ccm kaltes Wasser enthaltende Porzellanschale, worin er einige Stunden verbleibt. Der mit Wasser herausgewaschene Tiegelinhalt wird mit Salzsäure im Wasserbade erwärmt, um das suspendierte Eisenoxyd vollständig zu lösen, zur Trockne abgedampft, wieder mit Salzsäure angefeuchtet und wieder abgedampft, was man dreimal wiederholt, um die Kieselsäure abzuscheiden. Zuletzt nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab, die in bekannter Weise bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak im gelinden Überschuß versetzt und im Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt. Der Niederschlag enthält die Oxyde des Chroms, Eisens und Aluminiums; man filtriert, wäscht, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Gemenge der drei Oxyde. Im Filtrat bestimmt man Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. Zur Trennung der drei Metalloxyde pulverisiert man das Gemenge sehr fein, wägt einen Teil davon ab und schließt von neuem mit Soda in einem Platintiegel auf. Das Eisen hinterbleibt jetzt als in Wasser unlösliches Oxyd, das Chrom geht quantitativ in Lösung als Natriumchromat, das Aluminium als Natriumaluminat. Man neutralisiert die Lösung ganz genau mit Salpetersäure, unter Vermeidung jedes Überschusses dieser Säure, setzt Ammoniak in geringem Überschuß zu, verjagt den Überschuß, löst das gefällte Hydrat in Salzsäure auf, wiederholt die Fällung und Auflösung und bekommt schließlich nach dem Filtrieren des Niederschlages, Auswaschen (zuerst mit natriumcarbonathaltigem, dann mit reinem Wasser) und Glühen vollkommen weiße Tonerde. Im Filtrat reduziert man das Chromat zu Chromoxydsalz und fällt mit Ammoniak das Chromhydroxyd aus. — Wenn man bei dem Neutralisieren der Lösung auch nur den geringsten Überschuß an Salpetersäure anwendet, so wirkt diese auf das Natriumchromat in der Art, daß durch Ammoniak daraus ein grünes Hydrat gefällt, also eine chromhaltige Tonerde niedergeschlagen wird. Ganz ebenso wirkt Essigsäure (Salzsäure ist wegen ihrer reduzierenden Wirkung auf das Chromat nicht zu verwenden).

Wolfram.

Rohmaterialien für die Darstellung des Metalls, der Wolfram-Eisen-Legierungen und der Wolframpräparate sind nur wenige Erze, der Wolframit (Wolfram), aus isomorphen Mischungen von MnWO_4 und FeWO_4 bestehend, mit bis zu 76% WO_3 , und der Scheelit (Tungstein), CaWO_4 , mit 80,5% WO_3 . Beide kommen gewöhnlich als Begleiter des Zinnsteins vor¹⁾. Der braune Hübnerit, nahezu reines MnWO_4 , mit 76,6% WO_3 , findet sich in Montana, Nevada, Colorado, Dakota und Neu-Mexiko, zumeist im Quarz und in nicht sehr beträchtlichen Mengen. Ferberit, körnig und dicht, stumpfschwarz, nahezu reines Eisenwolframat, bis zu 69,5% WO_3 enthaltend, ist von Spanien und von Colorado bekannt und gleichfalls von nur geringer Bedeutung.

Zur Bestimmung ihres Gehaltes an WO_3 zerlegt man die sehr fein gepulverten Erze durch anhaltendes Kochen mit Königswasser oder Salpetersäure, oder man schließt sie mit Kalium-Natrium-Carbonat und wenig Salpeter im Platintiegel (wenn sie kein Arsen [Arsenkies usw.] enthalten), auch mit Natriumsuperoxyd und Ätznatron im Eisen- oder Nickeltiegel auf usw.

a) Methode von Scheele.

1–2 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Minerals (Wolframit bzw. Scheelit) werden in einer Porzellanschale mit einem Überschusse von Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, wiederholt zur Trockne verdampft und der Rückstand jedesmal bis auf etwa 120° C erhitzt. Dann digeriert man mit Salzsäure und Wasser, bringt die fast immer durch SiO_2 verunreinigte WO_3 auf ein Filter, wäscht mit heißem HCl-haltigem Wasser aus, spritzt sie in ein Becherglas, löst sie in schwach erwärmtem Ammoniak, filtriert durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale, dampft die Ammonwolframatlösung ab, trocknet den Rückstand scharf und führt ihn schließlich durch Glühen²⁾ in gelbe Wolframsäure über.

$$\text{WO}_3 \times 0,7931 (\log = 0,89933 - 1) = \text{Wo.}$$

b) Methode von Berzelius (für reinere Erze).

1 g Substanz wird mit dem 8fachen Gewichte Kalium-Natriumcarbonat 1–2 Stunden im Nickeltiegel sinternd geschmolzen, die erhaltene Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure schwach übersättigt, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben, dann so lange von einer kalt gesättigten Lösung von Mercuronitrat hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, nun tropfenweise Ammoniak bis zur Bräunung des Niederschlages zugesetzt, zum

¹⁾ Sonstige Begleitminerale siehe unter „c“.

²⁾ Sehr zu beachten ist die Flüchtigkeit der WO_3 über dem stark wirkenden Gebläse. Es genügt in allen Fällen ein guter Blaubrenner (Müncke-Brenner, Teclubrenner usw.).

Sieden erhitzt, heiß filtriert und mit heißem, etwas mercuronitrathaltigen Wasser ausgewaschen. Das getrocknete wolframsaure Quecksilberoxydul bringt man mit dem Filter in einen Platintiegel, erhitzt unter einem Abzuge allmählich, nimmt nach dem Verkohlen des Filters den Deckel ab und glüht stark. Der Rückstand wird als unreine WO_3 gewogen und ist fast immer durch etwas SiO_2 verunreinigt. Zu deren Bestimmung schmilzt man mit dem 6—8fachen Gewichte von KHSO_4 , bringt die erkaltete Schmelze in Wasser, setzt eine reichliche Menge einer gesättigten Ammoncarbonat-Lösung hinzu, erhitzt mäßig und sammelt die nun rein abgeschiedene SiO_2 auf einem Filter. Ihr Gewicht wird von dem der unreinen WO_3 in Abzug gebracht. Man kann auch die SiO_2 aus der unreinen Wolframsäure durch Abdampfen mit Flußsäure entfernen, doch wird selbst in diesem Falle gewöhnlich der Aufschluß mit KHSO_4 usw. zur Kontrolle vorgenommen.

c) Methode von Bullheimer (für alle Erze).

Diese erprobte Methode (Chem. Ztg. 24, 870; 1900) berücksichtigt besonders die sehr zahlreichen Begleitminerale des Wolframits (Scheelit, Stolzit, Zinnstein, Arsenkies, Molybdänglanz, Apatit, Fluorit, Wismut, Kupferkies, Quarz, Glimmer und andere Silicate) in armen und unreinen Erzen. Nach dem Verf. geschieht die Wolfram-Bestimmung in folgender Weise: „1—2 g fein gepulvertes Erz mischt man im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd, steckt ein Stückchen Ätznatron (etwa 3 g) in die Mischung, so daß dasselbe den Tiegelboden berührt, und erwärmt zunächst über ganz kleiner Bunsenflamme, bis das Ganze durchweicht ist. (Der Zusatz von Ätznatron bewirkt, daß die Schmelze dünnflüssig wird, wodurch man leichter verhindern kann, daß sich auf dem Tiegelboden Teile festsetzen. Läßt man letzteren Umstand außer acht, so bekommt der Tiegel sehr bald Risse, während er sonst wohl 20 mal zu gebrauchen ist.) Hierauf erhitzt man mit voller Flamme unter beständigem Umrühren mit einem Nickelspatel, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist, und der Tiegelboden zu glühen beginnt. Wolframit schließt sich so mit Leichtigkeit vollständig auf, während Zinnstein zum Teil unverändert zurückbleibt. Nach dem Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel samt Inhalt noch heiß in ein mit Wasser versehenes Becherglas und spült nach erfolgter Lösung in einen 250-ccm-Kolben über. Ist die Lösung durch Manganat grün gefärbt, so versetzt man mit Wasserstoffsperoxyd bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtriert die Hälfte durch ein (trockenes) Faltenfilter ab und versetzt mit 20 g Ammonnitrat. Hat sich letzteres gelöst, so läßt man ruhig stehen, bis sich Kieselsäure und Zinnsäure abgesetzt haben, und gibt dann erst eine zur Fällung der eventuell vorhandenen Arsen- und Phosphorsäure genügende Menge von Magnesiumnitratlösung in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu.

Sowohl bei Ammon- wie auch bei Magnesiumsalz ist das Nitrat anzuwenden, da Chlorid oder Sulfat beim späteren Fällen mit Mercuronitrat störend sind. Nach 6—12stündigem Stehen filtriert man und

wäscht den Niederschlag erst mit Ammoniak und dann mit Wasser aus. Es ist durchaus notwendig, SiO_2 und SnO_2 sich vor dem Magnesiumnitrat-Zusatze erst absetzen zu lassen, da außerdem der Niederschlag leicht wolframhaltig ausfällt. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und, falls sie sich dabei stark erwärmte, nach dem Abkühlen mit 20 ccm bis 30 ccm Mercuronitratlösung (200 g Mercuronitrat, 20 ccm konzentrierte Salpetersäure und wenig Wasser schwach erwärmen, dann nach erfolgter Lösung auf 1 l verdünnen und über Quecksilber aufbewahren) versetzt. Nach einigen Stunden stumpft man mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion ab und läßt stehen, bis die über dem dunklen Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf dem Filter und wäscht denselben mit mercuronitrathaltigem Wasser gründlich aus. Wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, so geht der Niederschlag niemals durch das Filter, und es bleiben auch die Waschwässer stets klar. Nach dem Trocknen verascht man das Filter, erhitzt unter dem Abzuge über der Bunsenflamme und glüht dann heftig auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz. War viel Molybdän vorhanden, was selten der Fall ist, so dauert es ziemlich lange, bis eine vollständige Verflüchtigung desselben eingetreten ist. Etwas rascher kommt man zum Ziel, wenn man nach dem erstmaligen starken Glühen mit Chlorammon vermischt und dann, erst bei aufgelegtem Deckel und schließlich im offenen Tiegel, wiederum heftig glüht.“

d) Methode des öffentlichen chem. Laboratoriums Dr. Gilbert¹⁾ (Hamburg) für Wolfram- und Wolfram-Zinn-Erze.

Die Grundlage der Methode beruht in dem von von Knorre gefundenen Verfahren der quantitativen Fällung der Wolframsäure durch Benzidinchlorhydrat (Ber. 28, 783; 1905).

„1 g der feingeriebenen Probe wird mit 5 g NaKCO_3 in einer Platinschale über dem Bunsenbrenner (nicht Gebläse!) 5–10 Minuten geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und einigen Tropfen Alkohol aufgenommen, klar filtriert und der Rückstand mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange ganz schwach mit Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit 60 ccm Benzidinchlorhydratlösung (siehe unten) gefällt. Das Filter mit dem Schmelzrückstande wird in der Schale verascht, mit NaKCO_3 geschmolzen und die neue Lösung davon unter Zusatz von 3–4 ccm $\frac{1}{2}\%$ iger H_2SO_4 mit 10 ccm Benzidinlösung gefällt und so auf eventuelle Reste geprüft.

Die Hauptfällung wird nach dem völligen Erkalten durch ein großes Filter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, mit verdünnter Benzidinlösung (siehe unten) ausgewaschen, getrocknet, im Platinschälchen ver-

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung der Herren Inhaber, Dr. C. Ahrens und Dr. Ad. Gilbert.

ascht und auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Filtrat wird mit wenig verdünntem Ammoniak versetzt, so daß ein schwacher Niederschlag von Benzidin entsteht, der die gelöst gebliebenen Reste von WO_3 mit niederreißt. Auch dieser Niederschlag wird unter Absaugen abfiltriert, ausgewaschen und geglüht, ebenso auf einem dritten Filter die Fällung aus der zweiten Schmelze gesammelt, geglüht und gewogen.

Die vereinigten Glührückstände (unreine WO_3) werden mit Bisulfat so lange geschmolzen (siehe b), bis WO_3 klar gelöst und die freie H_2SO_4 größtenteils verdampft ist; die Schmelze wird mit Wasser erwärmt, die trübe Lösung in ein Becherglas gespült, die Schale mit etwas Ammoncarbonatlösung und darauf mit Wasser ausgewaschen. Dann fügt man noch so viel Ammoncarbonatlösung zu, daß WO_3 sich löst, neutralisiert eventuell vorhandenes freies Ammoniak durch Einleiten von CO_2 , filtriert nach einigem Stehen den Niederschlag von SiO_2 (und eventuell SnO_2) ab, wäscht aus, glüht, wägt und bringt das Gewicht von dem der unreinen WO_3 in Abzug. Das Filtrat prüft man durch Zusatz von Magnesiamischung und Ammoniak auf Phosphorsäure. Hat sich über Nacht ein Niederschlag gebildet, so wird er abfiltriert, mit Ammoniak ausgewaschen, in wenig HNO_3 gelöst und die H_3PO_4 durch Molybdänlösung und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ gefällt, bestimmt und (als P_2O_5) ebenfalls vom Gewichte der gefundenen WO_3 abgezogen.

Benzidinchlorhydrat-Lösung. 20 g Benzidin werden mit 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und etwas warmem Wasser zum Brei verrieben und mit heißem Wasser in ein Becherglas gespült; wenn alles gelöst, wird unter Umschwenken verdünntes Ammoniak zugetropft, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht, dann zum Liter gebracht und filtriert.

Verdünnte Benzidinchlorhydrat-Lösung: 30 ccm der konzentrierten Lösung werden mit Wasser zu 1000 ccm verdünnt.“

e) Methode Angenot-Bornträger für zinnreichen Wolframit.

Angenot (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 140; 1906) hat die bewährte Methode von Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 362; 1900) etwas abgeändert und damit ein Verfahren vorgeschlagen, das in den Handelslaboratorien mit Vorliebe angewendet wird. „1 g der feingepulverten Substanz wird in einem Eisentiegel mit 8 g Natriumsuperoxyd innig gemischt. Man erhitzt dann vorsichtig mit einem Bunsenbrenner, bis die Masse ruhig fließt und schwenkt ab und zu den Tiegel. Wenn die Umsetzung vollendet ist, gewöhnlich nach einer Viertelstunde, läßt man abkühlen und nimmt die Schmelze mit Wasser auf. Man gießt die Lösung in einen 250-ccm-Kolben (bei Anwesenheit von Blei muß man erst einige Minuten CO_2 durchleiten!), läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf und filtriert zweimal 100 ccm ab. In der einen Flüssigkeitsmenge bestimmt man WO_3 , in der anderen SnO_2 . Die Wolframbestimmung nimmt man nach Bornträger in folgender Weise vor: Die 100 ccm (A) aus dem Filtrate (0,4 g Substanz entsprechend) läßt man

in eine Mischung von 15 ccm konzentrierter Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure einfließen, dampft in geräumiger Porzellanschale bis staubtrocken ein, nimmt mit 50 ccm einer Lösung von 100 g Salmiak, 100 g konzentrierte Salzsäure, 1000 g Wasser auf, filtriert, löst den Rückstand, der außer WO_3 noch SiO_2 und SnO_2 enthält, in warmem Ammoniak, wäscht damit das Filter aus, läßt nochmals in eine Mischung von 15 ccm konzentrierter Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure wie oben einfließen und verdampft abermals bis staubtrocken.

Die so erhaltene und wie oben ausgewaschene Wolframsäure ist frei von Kieselsäure und Zinnoxid und kann nach dem Glühen direkt gewogen werden.“

Zinnbestimmung nach Angenot. „100 ccm des alkalischen Filtrats (entsprechend 0,4 g Substanz) versetzt man mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Man gibt dann 2–3 g reines Zink hinzu. Nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit blau infolge der Reduktion der Wolframsäure, während das metallische Zinn in Form von grünen Flocken erscheint. Man läßt das Ganze 1 Stunde bei 50–60° ruhig stehen. Nach dieser Zeit ist das Zinn in Zinnchlorür übergegangen, während der größere Teil des blauen Wolframoxydes ungelöst bleibt. Man filtriert, wäscht nach und hat so das gesamte Zinn von 0,4 g Substanz in saurer Lösung, zusammen mit etwas Wolframoxyd, das aber nicht weiter stört. Man löst das blaue Oxyd auf dem Filter mit Hilfe von warmem Ammoniak, um sich zu versichern, daß kein metallisches Zinn im Rückstand geblieben ist. Sollte dies der Fall sein, so nimmt man die feinen Partikel in einigen Tropfen Salzsäure auf und fügt die Lösung der Hauptmenge hinzu. In die passend verdünnte salzsaure Lösung leitet man Schwefelwasserstoff. Das Zinn fällt als Sulfür und wird in der üblichen Weise als Zinnoxid oder durch Elektrolyse des Sulfosalzes bestimmt.“

Dittler und von Graffenried (Chem. Ztg. 40, 681; 1918) machen die Wolframsäure bei der Bestimmung des Zinngehalts in wolframbhaltigen Zinnerzen dadurch unschädlich, daß sie dieselbe durch Zusatz von gewöhnlichem Natriumphosphat in die komplexe, wasserlösliche Phosphorwolframsäure umwandeln, wie dies bereits v. Knorre (Stahl und Eisen 1907, 1251) bei seiner Trennung von Chrom und Wolfram ausführte. Die Verfasser schmelzen (wie Angenot, siehe oben) 1 g des sehr feinen Pulvers mit 6–8 g Na_2O_2 im Eisentiegel, aber bis beinahe zum Festwerden der Schmelze über der vollen Flamme eines Teclubrenners, lösen die noch etwas warme Schmelze im Becherglase in Wasser auf, bringen die Lösung mit dem Rückstand (größtenteils Eisenoxyd) auf 500 ccm, filtrieren nach tüchtigem Durchschütteln durch ein trockenes Faltenfilter, entnehmen 250 ccm für die Wolframbestimmung (Mercuronitratmethode, S. 508) und 200 ccm für die Zinnbestimmung. (Wegen des nicht seltenen Antimongehalts der Erze und der darauf zurückgeführten Entstehung schwarzer Flecke im Platintiegel bei der Zerstörung des Mercurwolframats wenden die Verfasser hierfür Porzellantiegel an.)

Man versetzt die Lösung mit einer konzentrierten wässrigen Auflösung von 10 g des gewöhnlichen Natriumphosphat und säuert sie schwach mit H_2SO_4 an. Entsteht hierbei eine leichte Trübung, so handelt es sich um Kieselsäure oder etwas Mangandioxydhydrat, die abfiltriert werden. Falls die Fällung sich auf Zusatz von HF löst, handelt es sich um Kieselsäure; löst sie sich aber nicht, dann liegt Zinnsäure vor, deren Vorhandensein den weiteren Verlauf der Analyse nicht stört. Nun wird bis zur völligen Zerstörung des Na_2O_2 gekocht, die Lösung verdünnt, heiß mit H_2S gesättigt, der Zinnsulfidniederschlag mit ammoniacethaltigem Wasser gut ausgewaschen, und das Zinn entweder als SnO_2 oder elektrolytisch als Metall bestimmt. („Zinn“, S. 65.)

Diese Methode der Zinnbestimmung verdient den Vorzug vor der oben beschriebenen von Angenot, bei der die Gefahr des Mitfallens von etwas Zink als ZnS bei der Fällung des Zinns aus der schwachsauren Lösung durch H_2S besteht; die Lösung der komplexen Phosphorwolframsäure wird durch H_2S nicht verändert und läßt sich vollkommen aus dem SnS_2 -Niederschlage auswaschen.

f) Schnellbestimmung von Wolfram

1. nach F. W. Foote und R. S. Ransom (Eng. Min. Journ. 105, 836; 1918). Das sehr fein gepulverte Wolframerz (Wolframit, Hübnerit, Ferberit) wird durch Glühen mit dem doppelten Gewicht einer Mischung von NaCl und CaCO_3 zu gleichen Teilen aufgeschlossen. Von reichem Erz wird 1 g, von armem 2 g angewendet. Der Aufschluß wird in einer Schale mit Königswasser abgedampft, der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen, dekantiert, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und auf einem Filter gesammelt. Von diesem spritzt man ihn in eine Schale, trocknet ihn, bringt WO_3 durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak, dem etwas Ammonitrat zugesetzt ist, in Lösung, filtriert durch dasselbe Filter in eine tarierte Platinschale und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit ammoniakalischem Wasser aus. Durch Abdampfen, vorsichtiges Erhitzen (wegen des zugesetzten Ammoniaks) und Glühen (nicht auf dem Gebläse!) erhält man schön gelbes Trioxyd, das gewogen wird. Ein etwaiger Gehalt an SiO_2 wird durch Abrauchen mit einigen Kubikzentimetern HF und einem Tropfen H_2SO_4 beseitigt, darauf nochmals gewogen.

Besonders zu beachten ist, daß zum Zweck des Aufschließens allmählich erhitzt und schließlich während 20 Minuten stark geglüht wird, ohne daß Schmelzen eintritt. Die Resultate sollen besonders bei hochhaltigen Erzen recht befriedigend sein.

2. Nach A. H. Low. Bereits vielfach erprobt ist die von A. H. Low (ebenda, S. 196) als Flußsäuremethode beschriebene Abänderung eines von O. P. Fritchle empfohlenen Verfahrens für alle Wolframerze. 0,5 g des äußerst fein gepulverten Erzes werden in einer Platinschale von 150 ccm Inhalt mit einer Mischung gleicher Teile starker Salz- und Flußsäure, von denen von Zeit zu Zeit nachgegeben wird, so lange (eine

bis mehrere Stunden) auf dem Wasserbade digeriert, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Gewöhnlich geht alles in Lösung; vor-handener Zinnstein wird nicht angegriffen. Darauf dampft man mit einem Überschuß von Salzsäure bis auf etwa 15 ccm ein, wobei bereits eine Abscheidung von H_2WO_4 stattfinden kann, bringt alles in einen 200-ccm-Kolben, setzt 20 ccm starke Salzsäure und 8 ccm starke HNO_3 hinzu und kocht bis auf etwa 10 ccm ein, wodurch alle HF ausgetrieben wird. Nach dem Zusatze von 50 ccm heißem Wasser wird ungefähr eine halbe Stunde gelinde erwärmt, bis sich die jetzt quantitativ abgeschiedene Wolframsäure vollständig abgesetzt hat. Sie wird abfiltriert, mit heißem, schwach salzsaurem Wasser gut ausgewaschen, auf dem Filter in möglichst wenig warmem, verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand (wie oben) in reines, kanariengelbes WO_3 übergeführt und als solches gewogen.

$$WO_3 \times 0,7931 (\log = 0,89933 - 1) = W.$$

Die Methoden zur Untersuchung von metallischem Wolfram und Wolfram-Eisen-Legierungen sind unter „Eisen“, S. 214 beschrieben. Die Untersuchung des sogenannten amorphen Wolframs (für Metallfadenlampen) erstreckt sich wesentlich auf den Prozentgehalt an reinem Wolfram, der möglichst hoch liegen soll. Als Verunreinigungen kommen Fe, Zn, S und N in Betracht; man schließt es am besten durch vorsichtiges Glühen mit Soda-Salpeter-Gemisch auf. Wolframbronzen, besonders die häufiger verwendeten gelben, roten und blauen Natriumwolframbronzen, werden nach dem in den Berichten der Dtsch. Chem. Gesellsch. 15, 499; 1882 beschriebenen Verfahren von J. Philipp untersucht; siehe auch die Abhandlung von Engels, Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 125; 1904.

Uran.

Die besonders in der Glasfabrikation und in der Porzellanmalerei verwendeten sehr wertvollen Uranpräparate (Na- und NH_4 -Uranat) und das Uranylнитrat werden aus dem hauptsächlich im Erzgebirge vorkommenden Uranpecherze (Uranoxydoxydul, U_3O_8 , bis zu 80%, oft innig gemischt mit Pyrit, Arsenkies, Bleiglanz usw.) und in geringerer Menge aus natürlichen, wasserhaltigen Kupfer-Uran- und Calcium-Uran-Phosphaten (Kupferuranit und Kalkuranit, Uran glimmer) dargestellt.

In den Handel kommende ärmere Pecherze enthalten 30–60% U_3O_8 , die Uransande (von Carolina, Connecticut, Colorado) nur 8 bis 18%.

Nach der Entdeckung des Radiums in der Pechblende (Uranpecherz oder Uraninit) von Joachimsthal, Przibram usw. ist überall und intensiv nach radioaktiven Erzen gesucht worden. Eine vollständige Zusammenstellung dieser, überwiegend an Uran reichen Materialien bringt Katzer (unter Benutzung des Aufsatzes von M. Baskerville im Engin. and Mining-Journ. 1919, Nr. 5) in der Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 57, 313; 1909.

In den Vereinigten Staaten, hauptsächlich in Colorado und Utah, findet man den stark radioaktiven Carnotit, ein Kalium-Uran-Vanadat, als Imprägnation im Sandstein in ziemlich erheblicher Menge und stellt aus dem meist unter 2% Uran enthaltenden Erze Uran-, Vanadin- und Radiumpräparate her.

Untersuchungsmethoden.

a) Von Heinrich Rose.

Etwa 1 g fein gepulverte und bei 100° getrocknete Substanz wird im Kolben mit 10 ccm starker Salpetersäure erwärmt, die Lösung zur Trockne verdampft, dies mit 20 ccm Salzsäure wiederholt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, 50 ccm gesättigte wässrige schweflige Säure zugesetzt, zur Reduktion der As_2O_5 erwärmt, eingekocht und in die wieder verdünnte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man filtriert, übersättigt das Filtrat stark mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoncarbonat und setzt Schwefelammonium hinzu: die noch in Lösung gewesenen Metalle (Zn, Fe, Mn, Ni, Co) scheiden sich als Schwefelmetalle ab, während alles Uran als Oxydulcarbonat gelöst bleibt. Nach dem Absetzen der Schwefelmetalle gießt man die Lösung durch ein Filter, wäscht den Niederschlag wiederholt durch Dekantieren mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammon- und Ammoncarbonatlösung zugesetzt worden ist, bringt dann erst den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn vollständig aus. Das Filtrat wird einige Zeit gekocht, zur Zerstörung des Schwefelammons etwas Salzsäure zugesetzt, noch $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, dann das Uranoxydul durch wenig Salpetersäure und Aufkochen oxydiert, alles Uran durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak als Hydroxyd gefällt, der Niederschlag mit verdünnter NH_4Cl -Lösung ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen im Platintiegel bei reichlichem Luftzutritt in U_3O_8 übergeführt, das man wägt.

$$\text{U}_3\text{O}_8 \times 0,8482 (\log = 0,92852 - 1) = \text{U}.$$

Man gibt den Gehalt der Erze gewöhnlich nach Prozenten Uranoxyd-
oxydul (U_3O_8) an.

Zur Kontrolle der Bestimmung kann das gewogene U_3O_8 durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom in UO_2 (Uranoxydul) übergeführt und dieses gewogen werden.

$$\text{UO}_2 \times 0,8817 (\log = 0,94532 - 1) = \text{U}.$$

b) A. Pateras technische Probe für Erze und Aufbereitungs-Rückstände.

Man löst 1–5 g feingepulverte Substanz in einem geringen Überschuß von Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) durch längeres Erhitzen auf, verdünnt, übersättigt mit Na_2CO_3 -Lösung, kocht kurze Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Uran und nur Spuren fremder Metalle; es wird mit Salzsäure neutralisiert, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, durch Natronlauge orangefarbiges Natriumuranat gefällt, dieses abfiltriert, mit

wenig heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man verascht das Filter im Platintiegel, bringt das getrocknete Uranat hinzu, glüht stark, bringt den erkalteten Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, wäscht das im Uranat enthaltene freie Natron mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das reine Natriumuranat (Urangelb), $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. 100 Teile entsprechen 88,55 (log = 1,94719) Teilen U_3O_8 oder 75,11 (log = 1,87568) Teilen U.

Sehr zu empfehlen ist es, das gewogene Uranat durch die maßanalytische Bestimmung (Titration des Uranoxyduls nach Bélohoubek, Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 179; 1872) auf seinen Gehalt zu kontrollieren. Man löst es in heißer, verdünnter Schwefelsäure, bringt eine etwa 0,2 g Erz entsprechende Menge der Lösung in einen Ventilkolben, setzt noch H_2SO_4 und etwa 1 g reines, eisenfreies Zink hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Auflösung desselben auf etwa 70°. Die zuerst hellgrün, dann unverändert meergrün gefärbte Lösung enthält nunmehr alles Uran als Oxydulsalz. Man kühlt ab und titriert mit Permanganat. Hierbei nehmen 119,10 Teile Uran ebensoviel Sauerstoff auf wie 55,84 Teile Eisen. Der Eisentiter $\times 2,135$ (log = 0,32940) ist = dem vorhandenen Uran; Uranoxyduloxyd = dem Eisentiter $\times 2,5173$ (log = 0,40093).

Anmerkungen. Nach Cl. Winkler erhält man bei der Analyse kupferreicher Erze ein etwas zu hohes Resultat, weil eine kleine Menge Kupfer in die alkalische Lösung geht.

Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 436; 1898) konstatierte, daß bei der Analyse ärmerer Erze, Rückstände und besonders der Uransande erhebliche Mengen von Kieselsäure (bis zu 4%) in das Natriumuranat gehen und empfiehlt, den Uranatniederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von der SiO_2 abzufiltrieren, das Uran aus dem Filtrate durch Ammoniak zu fällen, und schließlich als U_3O_8 (siehe Methode a) zu wägen.

c) Bestimmung des Urans in P_2O_5 - und As_2O_5 -haltigen Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz¹⁾.

„Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die SiO_2 wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Überschuß und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid enthält, wird erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit NaCl enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat, und die Oxyhydrate sich abgesetzt haben, gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Dekantieren aus, bringt den Niederschlag mit etwas Chlorammon und Ammoniak enthaltendem Wasser auf das Filter und wäscht ihn mit solchem ohne

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 437; 1895 u. f.; Edward F. Kern, Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 685; 1901.

Unterbrechen aus, bis im anzusäuernenden Filtrate Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxydhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Blicke ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müßte dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge usw. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, konzentriert man, wenn nötig, stumpft den größten Teil der freien Säure mit Ammoniak ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon in mäßigem Überschuß, läßt längere Zeit stehen, filtriert das ungelöst gebliebene Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit etwas kohlensaurem Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat, um den größten Teil des kohlen-sauren Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche flockige, einen Teil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst, und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch enthaltene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfer-sulfid wird stets frei von Uran erhalten. Die von ersterem abfiltrierte Flüssigkeit wird konzentriert, das Uran mit Ammoniak abgeschieden und das gefällte Uranoxydhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen. Zur Kontrolle führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrom in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls.“

Nach den mitgeteilten Belegen ist die vorstehende Methode sehr empfehlenswert; sie eignet sich besonders für die Untersuchung der Uranglimmer (Phosphate) und Uranarsenate enthaltenden Erze.

d) Analyse von Uran-Vanadin-Erz (Carnotit)

siehe unter „Vanadin“, S. 525 ff.

e) Schnellmethode zur Bestimmung des Urangehalts in Carnotit.

Cl. E. Scholl (Journ. Ind. and Eng. Chem. 11, 842; 1919; Chem. Zentralbl. 1920, II, 680) zersetzt eine etwa 0,2 g Uran enthaltende Einwage durch Erhitzen mit 25–50 ccm HNO_3 (1:1), läßt über Nacht warm stehen, verdünnt zu 250 ccm mit warmem Wasser und filtriert. Nach Zugabe der dreifachen Menge FeCl_3 , bezogen auf die Menge des anwesenden Urans, wird mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, 1 g davon im Überschuß zugesetzt, unter Bedecken mit einem Uhrglase $\frac{1}{4}$ Stunde auf 90° erhitzt und filtriert. Der Niederschlag enthält alles Fe, V und die Hauptmenge des Al. Das Filtrat wird mit HNO_3 neutralisiert, die CO_2 fortgekocht, mit Natronlauge übersättigt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen filtriert. Der Tonerderest ist jetzt im Filtrat. Man löst den Filterinhalt in verdünnter HNO_3 , erhitzt auf 90° , übersättigt mit Ammoniak, kocht erneut, filtriert das Ammonuranat ab, trocknet, verascht im Platintiegel, glüht stark bei gutem Luftzutritt (am besten im O-Strome) und wägt als U_3O_8 .

f) Das Urangelb des Handels,

fast chemisch reines Natriumuranat, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, wird nach Schertel (in Post, Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., I, S. 792) hauptsächlich nach seinem Aussehen im Vergleiche mit notorisch guten Mustern beurteilt. Es soll sich in Salzsäure ohne Rückstand lösen. Wird die klare Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoncarbonat übersättigt und gelinde erwärmt, so darf keine Trübung entstehen. Ein Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung darf in dieser Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen.

Kleinste Mengen von Uran, sicher noch 0,02% in Lösungen, lassen sich nach Müller (Chem. Ztg. 43, 739; 1919) colorimetrisch mit o-oxybenzoesaurem Natron im Colorimeter von Duboscq (Bd. I, S. 270) bestimmen.

Vanadium.

Das Vanadium ist in unerheblichen Mengen außerordentlich verbreitet, so namentlich in vielen Silicatgesteinen (besonders den an Mg und Fe reichen), ferner in Tonen, Bauxiten, vielen Bohnerzen und sogar in Ligniten; in der Asche eines solchen (von San Raphael, Provinz Mendoza, Argentinien) ist der erstaunlich hohe Gehalt von 38,5% Vanadinsäure nachgewiesen worden!

Seit der neueren Anwendung von Vanadiumzusätzen bis über 1% (in Form von hochhaltigem Ferrovanadin) bei der Herstellung von Spezialstahl für Automobilachsen, für Schnelldrehstühle (neben viel W und Cr), Panzerbleche usw. usw. ist der Bedarf an Vanadium außerordentlich gestiegen. Man hat in den letzten Jahren neue Quellen dafür in zahlreichen und ausbeutungsfähigen Vorkommen gefunden.

Von den eigentlichen Vanadiumerzen¹⁾ mit höherem Vanadiumgehalte sind am längsten bekannt: der Vanadinit, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ (Spanien, Argentinien, Arizona, Neu-Mexico; bis 19,3% V_2O_5 enthaltend) und der oft mit ihm zusammen vorkommende Descloizit, ein wasserhaltiges Pb-Zn-Vanadat mit bis zu 22,7% V_2O_5 . Neuere und wichtige Vorkommen sind: der Mottramit (wasserhaltiges Pb-Cu-Vanadat, mit bis 21% V_2O_5 und ein Cuprodescloizit, bis 21,7% V_2O_5 enthaltend, beide seit 1909 im Tagebau zu Tsumeb, Deutsch-Südwestafrika, von der Otavigesellschaft gewonnen); der Roscoelit oder Vanadinglimmer (von El Dorado Co., Kalifornien und Südwest-Colorado, bis 24% V_2O_5 führend); der seit 1899 bekannte Carnotit (wasserhaltiges Kalium-Uran-Vanadat mit 15–18% V_2O_5 , von Colorado und Utah); der 1905 in Peru²⁾ entdeckte Patronit (ein Gemisch von Vanadiumsulfid mit MoO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Eisenoxyden usw., bis zu 10% V enthaltend) und die ebenfalls in Peru in 2 Distrikten in weiter Verbreitung angetroffenen schwefelreichen Kohlen (Asphaltite) mit bis zu 1,5% V_2O_5 -Gehalt, deren sehr reiche

¹⁾ Katzer, Die Vanadium-Erze. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57, 411; 1909.

²⁾ D. Foster Hewett, Bull. Am. Inst. Mng. Eng. 1909, 291–316. Vanadin-erz-Lager in Peru.

Asche in den Vereinigten Staaten verarbeitet wird. All diese Rohmaterialien, auch die oben erwähnten Aschen von lignitischen Braunkohlen, dienen zur Herstellung von Vanadiumpräparaten, in erster Linie von Ferrovanadin, das kohlenstoffhaltig und frei von Kohlenstoff mit bis zu 34% Vanadiumgehalt in den Handel kommt.

Nachweis von Vanadium in Gesteinen usw. nach Hillebrand¹⁾.

5 g des fein gepulverten Minerals werden mit einer Mischung von 20 g Na_2CO_3 und 3 g NaNO_3 über dem Gebläse geschmolzen. Man laugt mit heißem Wasser aus, reduziert das gebildete Manganat durch etwas Alkohol und filtriert. Das Filtrat wird mit HNO_3 beinahe neutralisiert (die nötige Säuremenge ist durch einen blinden Versuch zu ermitteln), fast zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die noch alkalische Lösung mit Mercuronitratlösung, wodurch Mercurophosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat nebst viel basischem Mercurcarbonat gefällt werden können. Man kocht auf, filtriert, trocknet, bringt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel (unter dem Digestorium!) ein, glüht den Niederschlag, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na_2CO_3 und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Chrom an. Nun säuert man mit H_2SO_4 an und fällt durch Einleiten von H_2S (Druckflasche) Spuren von Pt, Mo und As, filtriert, kocht den H_2S fort, dampft ein, verjagt fast alle H_2SO_4 , löst den Rückstand in 2–3 ccm Wasser und setzt einige Tropfen H_2O_2 -Lösung hinzu, wobei braungelbe Färbung Vanadium anzeigt.

Um Vanadinsäure neben Chromsäure nachzuweisen, empfiehlt E. Champagne, die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung mit H_2O_2 und Äther zu schütteln. Durch auftretende Blaufärbung der ätherischen Lösung wird Chrom, durch Gelbfärbung (bzw. bräunlichgelbe Färbung bei betr. Menge) der wässrigen Lösung wird Vanadium angezeigt.

Nachweis in Eisenerzen usw. nach Lindemann.

(Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 102; 1879.)

Man schmilzt einige Gramm des sehr fein gepulverten Erzes mit der vierfachen Menge KNaCO_3 in einem Eisenschälchen eine halbe Stunde in der rotglühenden Muffel eines Probierofens oder über dem Gebläse, extrahiert die Schmelze mit Wasser, scheidet die SiO_2 durch Übersättigen mit Salzsäure und Abdampfen ab, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert, sättigt das auf 60–70° erwärmte Filtrat mit H_2S und läßt 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen (schneller mittels Druckflasche zu bewirken). Das bei Anwesenheit von Vanadium nun mehr oder weniger deutlich blaugefärbte Filtrat wird zur Entfernung des H_2S gekocht, auf ein geringes Volumen eingedampft und dabei die Oxydation des V_2O_4 zu V_2O_5 durch Zusatz einiger Krystalle

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 6, 209; 1898; Treadwell, Analyt. Chem. 1, 450; 1908.

von KClO_3 bewirkt. Durch weiteres Eindampfen wird das Chlor ausgetrieben; man läßt erkalten, bringt die abgeschiedenen Salze wieder mit Wasser in Lösung, übersättigt schwach mit Ammoniak, um jede Spur etwa noch vorhandenen Chlors zu binden, säuert mit H_2SO_4 schwach an und titriert nunmehr die Vanadinsäure mit einer gestellten Ferrosulfatlösung unter Benutzung von Ferricyankaliumlösung als Indicator (siehe „maßanalytische Bestimmung des Vanadiums“). Für die quantitative Bestimmung hat Lindemann den Rückstand nochmals mit KNaCO_3 und Salpeter aufgeschlossen; er fand in den in der Nähe von Salzgitter vorkommenden Bohnerzen 0,226% V_2O_5 . (Auch die oolithischen Eisenerze von Mazonay in Frankreich sind vanadiumhaltig und liefern in Creusot ein Roheisen mit 0,1–0,3% V.)

Bestimmungsmethoden¹⁾.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Vanadiums als V_2O_5 (selten ausgeführt).

Hat man die Vanadinsäure aus ihrer von As, Mo, Wo, Cr und P freien Lösung in Salpetersäure als reines Mercurovanadat (nach H. Rose) gefällt, so kann man dieses durch mäßiges Glühen in rotbraunes V_2O_5 überführen, das zur vollständigen Austreibung des Quecksilbers in gesteigerter Hitze eben geschmolzen wird und zu einer strahlig-krystallinischen, stark glänzenden Masse bei der Abkühlung erstarrt. Aus reinem, alkalifreiem Ammonvanadat erhält man durch längeres Glühen bei Luftzutritt ebenfalls reine, als solche wägbare Vanadinsäure mit 56,04% V-Gehalt. In der betreffenden Lösung neben V_2O_5 etwa enthaltene Wolframsäure kann durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne abgeschieden werden. Die V_2O_5 löst sich (durch Salzsäure zu V_2O_4 reduziert) in den verdünnten Säuren leicht wieder auf. Arsen und Molybdän werden durch längeres Einleiten von H_2S in die salzsaure Lösung und Erhitzen in der Druckflasche entfernt; etwa vorhandene Phosphorsäure geht in den Quecksilberniederschlag, findet sich als P_2O_5 bei der (dann nicht schmelzenden, nur sinternden) V_2O_5 und wird nach dem Aufschließen der unreinen Säure mit Na_2CO_3 aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung, nach der Reduktion der V_2O_5 zu Vanadylsulfat, durch starke Ammonmolybdatlösung gefällt, bestimmt und in Abzug gebracht. (Treadwell, l. c. S. 261.) Ist Chrom zugegen, das sich in der durch Auslaugen der mit Soda und Salpeter hergestellten Schmelze mit Wasser an der Chromatfärbung (am sichersten nach Zerstörung des Manganats mit Alkohol und Filtrieren) der Lösung zu erkennen gibt, so bestimmt man in diesem Falle (wie überhaupt am bequemsten!) das Vanadium maßanalytisch, und zwar nach dem Verfahren von Lindemann, bei dem die Anwesenheit von Chromoxydsalz nicht stört.

¹⁾ F. P. Treadwell, *Analyt. Chem.* 1921, II., 261; Classen, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie* 1, 230 ff.; 1901; Muspratts *Handbuch der techn. Chemie*, 4. Aufl. 8, 1742 ff.; 1905.

Nach Roscoe kann man die V_2O_5 aus schwach essigsaurer Lösung eines Alkalinanadats quantitativ als orangegelbes Bleivanadat fällen. Da der Niederschlag jedoch keine konstante Zusammensetzung hat, so wird er zweckmäßig nach dem Auswaschen mit H_2SO_4 zerlegt, das vanadinfreie Bleisulfat abfiltriert und die V_2O_5 im Filtrat, nach der Reduktion zu V_2O_4 (siehe „maßanalytische Bestimmungen“) titriert. Man kann das Bleivanadat auch mit Salzsäure zerlegen, das gebildete Bleichlorid mit heißem Wasser lösen, das Blei aus der verdünnten Lösung mit H_2S fällen, das PbS abfiltrieren und das nun im Filtrate enthaltene Tetroxyd (V_2O_4) nach dem Fortkochen des H_2S titrieren.

Es empfiehlt sich in allen Fällen, die gewogene Vanadinsäure durch Schmelzen mit Na_2CO_3 aufzuschließen und sie in der mit H_2SO_4 übersättigten Lösung der Schmelze in Wasser, nach der Reduktion zu V_2O_4 , zur Kontrolle maßanalytisch zu bestimmen.

B. Maßanalytische Bestimmung der Vanadinsäure.

Sie kommt am häufigsten zur Anwendung, ist schnell und mit großer Genauigkeit auszuführen.

1. Titration des Vanadylsulfats mit Permanganat.

In schwefelsaurer Lösung wird die V_2O_5 durch H_2S und SO_2 sofort zu V_2O_4 reduziert, das man nach dem Fortkochen des Reduktionsmittels in der noch etwa 70° heißen, verdünnten und bläulichen Lösung mit schwacher Permanganatlösung (am besten bei Tageslicht oder bei Gasglühlichtbeleuchtung) titriert und dabei wieder zu V_2O_5 oxydiert. Man titriert bis zur Rötlichfärbung. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Durch Multiplikation des Eisentiters der Permanganatlösung mit 1,632 ($\log = 0,21272$) ergibt sich der V_2O_5 -Titer, mit 0,916 ($\log = 0,96190 - 1$) der V-Titer.

Man richtet es so ein, daß man etwa 100 mg (bis 200 mg) V_2O_5 in $\frac{1}{2}$ l Wasser mit einigen Kubikzentimetern H_2SO_4 hat, setzt ca. 30 ccm frisch bereitete¹⁾, gesättigte, wässrige Lösung von SO_2 hinzu, erwärmt, kocht und beschleunigt das Austreiben der SO_2 durch Einleiten von Kohlendioxyd und prüft zuletzt (nach etwa 30 Minuten) die entweichenden Dämpfe auf Freisein von SO_2 , indem man sie einige Minuten durch ganz schwach durch Permanganatlösung rötlich gefärbtes Wasser in einem Reagensglase streichen läßt, das nicht entfärbt werden darf (Treadwell). Weniger empfindlich ist die Reaktion auf Jodstärkepapier.

Schwefelwasserstoff benutzt man gewöhnlich nicht als Reduktionsmittel; doch kann man das im Laufe der Analyse erhaltene Filtrat

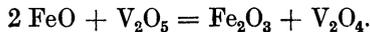
¹⁾ Hillebrand und Ransome (vgl. Erzanalyse I b, S. 524) haben beobachtet, daß ältere Lösungen von SO_2 in Wasser und auch Lösungen von Alkalisulfiten noch andere oxydierbare Körper außer SO_2 enthalten, die sich auch bei längerem Kochen nicht vollständig aus der schwefelsauren Lösung austreiben lassen.

vom Cu-Pb-As-Niederschlag nach dem Fortkochen des H_2S ebenfalls mit Permanganat titrieren (vgl. S. 525: Erzanalyse, 1 b). Nach dem Einleiten von SO_2 in die nach der Titration abgekühlte Lösung (oder erneuten Zusatz von wässriger SO_2) und Fortkochen des Überschusses davon kann die Titration wiederholt werden. — Den Vanadintiter kann man auch direkt mit einem ganz reinen V_2O_5 -Präparat, z. B. Ammonvanadat (das man selbst durch Umkrystallisieren gereinigt hat) ermitteln. Man bestimmt den V_2O_5 -Gehalt durch vorsichtiges Erhitzen, Glühen und Schmelzen einer Einwage von etwa 0,5 g, wägt von dem Präparat (das ungefähr 76,7% V_2O_5 enthält) annähernd 200 mg ab, löst in heißem Wasser mit Zusatz von H_2SO_4 und verfährt wie oben.

Die Methode gibt vorzügliche Resultate.

2. Titration der Vanadinsäure mit Ferrosulfat nach Lindemann.

Lindemann (vgl. S. 519 „Nachweis von Vanadium“) reduziert die V_2O_5 in schwach schwefelsaurer und kalter Lösung mit einer frisch auf Permanganat eingestellten Lösung von Ferrosulfat (oder Mohrschem Salz) zu V_2O_4 , bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einer Porzellanplatte mit Ferricyankaliumlösung zusammengebracht, die Endreaktion durch Blaufärbung anzeigt.



Demnach zeigen 55,84 Teile als Ferrosalz verbrauchtes Eisen 51,0 Teile Vanadin an.

Man bringe die genau nach Lindemanns Angabe oxydierte Lösung der V_2O_5 auf 300 ccm, benutze $\frac{1}{3}$ der Lösung für die Vorprobe, die annähernde Ermittlung des Verbrauchs an Ferrosulfatlösung, wiederhole die Titration mit dem zweiten Drittel der V_2O_5 -Lösung und benutze das letzte Drittel für die Kontrolle. Wenn die ursprüngliche Substanz Chrom enthielt, so ist dies schließlich als Chlorid zugegen, das nicht durch Ferrosulfat verändert wird. Ein besonderer Vorzug der Methode ist ferner, daß dreiwertiges Eisen in der V_2O_5 -Lösung enthalten sein kann. Hat man z. B. bei der Erzanalyse (vgl. H. Roses Verfahren, S. 520) aus der durch Zersetzen mit Salzsäure oder Königswasser erhaltenen Lösung Pb, Cu, As, Mo mit H_2S entfernt, so kann man in dem eingedampften und mit $KClO_3$ oxydierten Filtrate den Gehalt an V_2O_5 in Gegenwart der meist geringen Menge von Eisen genau bestimmen, während ja bei der Titration mit Permanganat (Methode I) das als Ferrosalz etwa vorhandene Eisen mittitriert wird und der auf das Eisen entfallende Verbrauch an Permanganat besonders (durch eine Eisenbestimmung) festgestellt werden muß. Da die Trennung des Eisens und des Vanadiums nur bei wiederholter Behandlung mit Alkalilauge vanadinfreies Eisenhydroxyd liefert, erblickt Referent gerade in der betonten Anwendbarkeit der Lindemannschen Methode ihren besonderen Wert.

3. Jodometrische Bestimmung des Vanadiums nach Holverscheidt¹⁾.

Bei der Behandlung V_2O_5 -haltiger Erze und Verbindungen mit heißer Salzsäure wird Chlor entwickelt, doch läßt sich aus der Menge des freigemachten Chlors nicht auf die Menge der vorhandenen V_2O_5 schließen, weil die Reduktion der V_2O_5 zu niederen Oxyden je nach der Konzentration der Säure und der V_2O_5 -Lösung verschieden vorschreitet. In Gegenwart von Bromkalium aber findet glatte Reduktion statt.



Man bedient sich des Bunsenschen Kölbchens für die Braunsteinuntersuchung, bringt 0,3–0,5 g des Vanadats und 1,5–2 g Bromkalium hinein, setzt 30 ccm konzentrierte Salzsäure zu, kocht, leitet die Dämpfe in die mit KJ-Lösung beschickte Vorlage und titriert das freigemachte Jod mit $n/10$ -Thiosulfatlösung, von der 1 ccm = 0,00910 (log = 0,95904–3) g V_2O_5 entspricht.

Die Methode gibt ausgezeichnete Resultate und eignet sich besonders für die Untersuchung und Wertbestimmung von Vanadinsäurepräparaten und eisenfreien Vanadaten.

Ditz und Bardach (Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 97; 1915) haben diese Methode mit bestem Erfolge vereinfacht: die auf etwa 25 ccm eingeeigte und annähernd neutralisierte Alkalinanadatlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur 5 Minuten lang der Einwirkung eines Zusatzes von 10 ccm 10⁰/₀iger Kaliumbromidlösung und 75 ccm konzentrierter Salzsäure ausgesetzt, wobei die der quantitativen Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 entsprechende Menge Brom (wie oben) freigemacht wird. Man verdünnt stark, setzt 20 ccm 5⁰/₀iger Jodkaliumlösung hinzu, rührt um und titriert das durch Brom freigemachte Jod.

C. Bestimmung des Vanadiums in Erzen und Hüttenprodukten.

1. Bestimmung des Vanadiums in eigentlichen Vanadinerzen (Vanadinit, Descloizit, Cupro-Descloizit, Mottramit usw.).

a) Roses Methode: Abscheidung der Vanadinsäure mittels Mercurinitratlösung und Wägen der aus dem Niederschlage erhaltenen reinen V_2O_5 . Im Laboratorium der Chem. Fabrik Kunheim & Co. zu Niederschöneweide bei Berlin wird (nach freundlicher Privatmitteilung) diese Methode mit Vorliebe angewendet. 1 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe wird mit 20 ccm gewöhnlicher Salzsäure in einer bedeckten Schale zerlegt, abgedampft, mit wenig Salzsäure und viel heißem Wasser aufgenommen und in die stark verdünnte Lösung (Volumen $\frac{1}{2}$ l oder mehr) 1–2 Stunden H_2S eingeleitet. Zur Vervollständigung der Abscheidung des Arsens wird das Becherglas darauf im kochenden Wasserbade erhitzt, nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde H_2S eingeleitet und nach einigem Stehen (am besten über Nacht) in eine geräumige Porzellanschale filtriert, der Pb-Cu-As-Niederschlag mit etwas Salzsäure und H_2S enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zunächst über freiem Feuer

¹⁾ Dissertation, Berlin 1890. — Treadwell, Quant. Anal. 1921, 567.

(ohne zu kochen!), dann auf dem Wasserbade abgedampft, der feste Rückstand mit 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure übergossen und abgedampft, wobei anfangs wegen Spritzens ein Uhrglas aufgelegt wird. Dies Abdampfen mit HNO_3 wird darauf noch 1- oder 2mal wiederholt, um alles Chlor zu entfernen. Der mit möglichst wenig HNO_3 und mit heißem Wasser aufgenommene Rückstand wird in einer Schale (am besten Platinschale) mit reiner Natronlauge im Überschuß erhitzt, der Eisenhydroxydniederschlag abfiltriert, kurze Zeit mit heißem Wasser ausgewaschen, in wenig HNO_3 gelöst, die Lösung wieder mit reiner Natronlauge im Überschuß behandelt, abfiltriert und ausgewaschen. (Bei beträchtlichem Eisengehalte des Erzes ist nochmaliges Lösen des Niederschlages usw. notwendig!) In die vereinigten Filtrate und Waschwässer leitet man nunmehr bis zur Sättigung CO_2 ein, erwärmt gelinde und filtriert von etwa abgeschiedener Tonerde (und Zinkcarbonat usw.) ab. Das Filtrat wird darauf in einem geräumigen, bedeckten Becherglase mit HNO_3 schwach übersättigt und zur vollständigen Austreibung der CO_2 gekocht. Man läßt dann abkühlen, setzt 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Mercuronitrat hinzu, rührt um, neutralisiert mit Ammoniak, kocht auf, filtriert den voluminösen, graubraunen Niederschlag (der alles Vanadium als Mercurovanadat enthält) ab und wäscht ihn mit Wasser, dem $\frac{1}{10}$ ccm der gesättigten Mercuronitratlösung auf je 100 ccm Wasser zugesetzt war, sorgsam aus, bis das Filtrat keine deutliche Natriumreaktion mehr gibt.

Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit dem Filter in einem Platintiegel (unter dem Digestorium!) bei allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt, das Filter verkohlt, der Deckel abgenommen, mit kleiner Flamme bis zum vollständigen Veraschen der Filterkohle weiter schwach geglüht, dann die Flamme vergrößert und die Vanadinsäure in Rotglut geschmolzen.

$$\text{V}_2\text{O}_5 \times 0,5604 (\log = 0,74853 - 1) = \text{V}.$$

Anmerkung. Das Austreiben der CO_2 ist notwendig, weil sonst viel Mercurocarbonat mit dem Niederschlage fällt. Die Mercuronitratlösung stellt man sich durch Erwärmen von (im Überschuß angewendeten) Quecksilber mit schwacher Salpetersäure her und bewahrt sie mit Zusatz von etwas Quecksilber auf. Da die zu fällende Lösung viel Natriumnitrat enthält, empfiehlt sich Fällung aus sehr stark verdünnter Lösung und Auswaschen des voluminösen Niederschlages durch den Strahl der Spritzflasche. Zur etwaigen Kontrolle wird die gewogene Vanadinsäure durch Schmelzen mit KNaCO_3 aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 übersättigt und die Vanadinsäure in der Lösung nach ihrer Überführung in V_2O_4 maßanalytisch bestimmt.

b) Verfahren von Hillebrand und Ransome (U. S. Geological Survey, Bulletin 176; A. H. Low, Technical Methods of Ore Analysis, I. Bd., S. 203). 1 g des sehr feinen Pulvers wird mit 4 g Soda (oder KNaCO_3) in einem Platintiegel (Vorsicht!) geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser extrahiert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter verascht und das Schmelzen usw.

wegen eines starken Rückhaltes an V_2O_5 im Ungelösten wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden mit H_2SO_4 angesäuert, nahezu zum Sieden erhitzt und längere Zeit H_2S eingeleitet, wodurch Arsen und etwa vorhandenes Molybdän gefällt und die Vanadinsäure zu Tetroxyd (V_2O_4) reduziert wird. Man filtriert und wäscht mit H_2S -haltigem Wasser aus. Nun wird das Filtrat (etwa $\frac{1}{2}$ l) in einem Kolben durch halbstündiges Kochen und Einleiten von Kohlendioxyd vom H_2S befreit und das V_2O_4 in der heißen Lösung mit einer mäßig starken Permanganatlösung bis zur bleibenden rötlichen Färbung titriert. Darauf reduziert man die entstandene Vanadinsäure in der abgekühlten Lösung durch Einleiten von SO_2 , kocht den Überschuß davon vollständig aus, zuletzt unter Einleiten von Kohlendioxyd, und titriert wieder mit Permanganat. Das jetzt erhaltene Resultat ist meist etwas niedriger, wird aber als das richtige angenommen. (Vgl. S. 521, die maßanalytische Bestimmung des Vanadiums, 1. Permanganatmethode.)

Ein etwaiger Uragehalt des Erzes beeinflusst die Vanadinbestimmung nicht, da das Uran (als Na-Uranat) im Rückstande bleibt. — Referent zieht es vor, der Mischung 1 g Salpeter zuzusetzen und im Porzellantiegel über dem Blaubrenner zu schmelzen; Schmelzen in der Muffel ist nicht anzuraten, da die Schmelze leicht über-schäumt.

2. Untersuchung von Uran-Vanadinerzen (Carnotit usw.).

a) Methode von Fritchle¹⁾. 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes wird in einem 200-ccm-Kolben mit 20 ccm HNO_3 eine Stunde hindurch erhitzt, dann 10 ccm Wasser zugegeben und die Lösung mit einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, weitere 5 ccm Soda-lösung und 20 ccm einer 20%igen Natronlauge zugesetzt und eine halbe Stunde gekocht. Durch Na_2CO_3 fallen Ur, V und Fe aus, in der Natron-lauge löst sich aber die V_2O_5 wieder auf. Man filtriert und wäscht mit schwacher Natronlauge so lange aus, bis das Filtrat keine V-Reaktion mehr zeigt. Den Rückstand löst man in 20 ccm verdünnter HNO_3 (1 : 1), verdünnt mit 40 ccm Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, setzt 40 ccm einer gesättigten Ammoncarbonatlösung zu und erhitzt, aber nicht zum Kochen. Eisenhydroxyd fällt aus, das Uran bleibt in Lösung. Darauf filtriert man, wäscht mit 2%iger Ammoncarbonatlösung sorgsam aus, übersättigt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und dampft bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen ab. Man läßt erkalten, nimmt mit 100 ccm Wasser auf, reduziert durch halbstündiges Kochen mit einem Aluminiumstreifen und titriert das Uran mit einer auf Eisen eingestellten Permanganatlösung. Der Eisentiter mit 2,133 ($\log = 0,32899$) multipliziert, gibt Uran, mit 2,5167 ($\log = 0,40083$) U_3O_8 . Den Eisen-rückstand löst man in verdünnter H_2SO_4 , reduziert mit Aluminium und titriert mit derselben Permanganatlösung. Zur Vanadium-Bestimmung löst man 0,5 g Erz in 10 ccm Salpetersäure, setzt 10 ccm

¹⁾ Eng. and Mng. Journ. 70, 548; 1900; Chem. Ztg. 24, Rep. 364; 1900.

H_2SO_4 hinzu, kocht bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen ein, löst nach dem Erkalten in Wasser, reduziert Fe, V und Ur mit Aluminium und titriert sie gemeinsam mit Permanganat, wobei die Farbe der Lösung von purpurbau über blau, grün und gelb nach rosa wechselt.

Von dem Verbrauche an Permanganat wird das vorher für die Einzeltitrationen von Uran und Eisen ermittelte Volumen in Abzug gebracht; der Rest repräsentiert den Verbrauch für die Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 . (Siehe S. 521, Maßanalytische Bestimmung des Vanadiums, Methode I.)

Anmerkung. Die Methode ist recht gut, verlangt aber bei bedeutendem Eisengehalte des Erzes Wiederholung der Fällungen. Das zu den Reduktionen verwendete Aluminium muß frei von Eisen sein, andernfalls wird eine bestimmte Einwage davon angewendet, der Überschuß zurückgewogen und das in Lösung gegangene Fe (die dafür verbrauchte Permanganatlösung) in Abzug gebracht.

b) Methode von A. N. Finn (Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1443; 1906. — Chem. Zentralbl. 1906, II, 1779) für Carnotit. Eine nicht mehr als 0,25 g U_3O_8 enthaltende Einwage der Durchschnittsprobe wird mit heißer Schwefelsäure (1 : 5) zersetzt und die Lösung bis zum beginnenden Fortrauchen der Säure eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit Wasser aufgenommen und mit einem Überschuß von Na_2CO_3 -Lösung gekocht, bis sich der Niederschlag gut absetzt. Man filtriert darauf, wäscht aus, löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter H_2SO_4 und fällt von neuem. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden mit H_2SO_4 angesäuert, 0,5 g Ammonphosphat zugesetzt, gekocht, mit Ammoniak alkalisch gemacht, nochmals einige Minuten gekocht und der alles Uran als Ammonuranylphosphat enthaltende Niederschlag mit heißem, etwas Ammonsulfat enthaltendem Wasser ausgewaschen.

Im Filtrate wird das Vanadium nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 , Einleiten von SO_2 und Fortkochen des Überschusses davon mit Permanganat titriert (siehe oben „Maßanalytische Bestimmung“, 1).

Der Uranniederschlag wird in H_2SO_4 gelöst, der Lösung reichlich Zinkgranalien zugesetzt, eine halbe Stunde reduziert, die Lösung durch ein Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe von Zink (und fein verteiltem Blei) getrennt und das Uranylsulfat bei ca. 60° mit $n/20$ -Permanganatlösung titriert. (Verfahren von B élohoubek, Journ. f. pr. Chem. 99, 231.) Berechnung des U- oder U_3O_8 -Gehaltes des Erzes aus dem Eisentiter der Permanganatlösung wie bei der Methode von Fritchle, S. 525.

c) Methode von Ledoux und Co.¹⁾ (Handelschemiker in New-York). 1 g des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Erzes wird in einem kleinen Becherglase mit 25 ccm verdünnter HNO_3 (1 : 3) gelinde erhitzt, die Lösung vom Rückstande abfiltriert und dieser mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus dem verdünnten Filtrate fällt man nun Pb, Cu usw. durch Einleiten von H_2S , filtriert, kocht den H_2S fort, oxydiert Fe und V mit H_2O_2 und zersetzt den Überschuß davon durch Kochen.

¹⁾ A. H. Low, The Analysis 1, 204 ff.; 1905.

Nach dem Abkühlen neutralisiert man die alles U und V enthaltende Lösung mit Ammoniak, setzt reichlich von gesättigter Ammoncarbonatlösung hinzu, erhitzt eine Viertelstunde mäßig und filtriert den Eisenhydroxydniederschlag ab. Da er etwas Uran und noch mehr Vanadium zurückhält, wird er in möglichst wenig verdünnter HNO_3 gelöst und wie vorher gefällt. Wenn er auch dann noch nach der Lösung in HNO_3 mit einigen Tropfen H_2O_2 die V-Reaktion zeigt, muß die Fällung nochmals ausgeführt werden. Aus den vereinigten Filtraten und Waschwässern wird Ammoniak und Ammoncarbonat durch Kochen in einem geräumigen Becherglase ausgetrieben, wobei sich die Lösung schließlich unter Abscheidung von U- und V-Verbindungen trübt. Diese Trübung wird durch tropfenweisen Zusatz von HNO_3 zur siedenden Lösung beseitigt. Man nimmt das Becherglas vom Feuer, setzt sofort 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Bleiacetat und einige Gramm Natriumacetat hinzu, um die Fällung des Bleivanadats zu einer vollständigen zu machen. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtriert und wäscht ihn mit heißem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser aus. Im Filtrate ist kein Vanadium enthalten, aber das Bleivanadat kann etwas Uran zurückhalten. Man spritzt es daher vom Filter in ein Becherglas, löst das am Filter Haftende und die Hauptmenge des Vanadats in möglichst wenig HNO_3 , verdünnt, setzt einige Kubikzentimeter Bleiacetatlösung und eine hinreichende Menge (5–10 g) Natriumacetat hinzu, erhitzt und filtriert das nunmehr uranfreie Bleivanadat ab. Das Filtrat wird mit dem zuerst erhaltenen vereinigt und für die Uranbestimmung aufgehoben.

Zur Vanadiumbestimmung wird das Bleivanadat (siehe auch S. 521, Methode von Roscoe) in HNO_3 gelöst, aus der Lösung das Blei mit einem Überschuß von H_2SO_4 gefällt, abfiltriert, das Filtrat im Kolben bis zum Fortrauchen von H_2SO_4 eingekocht, mit Wasser aufgenommen, SO_2 eingeleitet, der Überschuß davon ausgekocht und das V_2O_4 mit Permanganat titriert (siehe „maßanalytische Bestimmung des V“, siehe S. 521).

Aus der für die Uranbestimmung aufbewahrten Lösung wird zunächst das Pb durch Zusatz von 10 ccm konzentrierter H_2SO_4 gefällt und das PbSO_4 abfiltriert. Das Filtrat hiervon wird mit Ammoniak schwach übersättigt, aufgeköcht, das abgeschiedene Ammonuranat auf einem Filter gesammelt, nicht ausgewaschen, sondern sogleich in verdünnter H_2SO_4 (1:6) gelöst; die Lösung wird im Kolben bis zum beginnenden Fortrauchen von H_2SO_4 eingekocht und schließlich nach der Reduktion mit Zink (siehe S. 526, Methode von Finn) das Uranylulfat mit Permanganat nach Bélohoubek titriert.

Anmerkung. Referent gibt den schneller auszuführenden Methoden von Fritchle und von Finn, mit Wiederholung der Eisenfällung, den Vorzug.

3. Bestimmung des Vanadiums in Ofensauen¹⁾.

Man zersetzt einige Gramm durch mäßiges Erhitzen im Chlorstrome, wobei das Chlorid nebst Mo und etwas Fe in das vorgelegte Wasser

¹⁾ Nach Classen, Ausgew. Methoden 1, 235; 1901.

übergeht. Mo wird aus der Lösung mit H_2S , Fe mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ abgeschieden, und das Vanadium aus der Sulfosalzlösung mit Essigsäure als Sulfid gefällt, das durch Rösten in V_2O_5 umgewandelt wird.

4. Bestimmung des Vanadins in Schlacken ¹⁾.

Man zersetzt 4 g der sehr fein gepulverten Schlacke (vom Bessemern V-haltigen Roheisens usw.) in wenigen Minuten durch Kochen mit 60 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 4), verdünnt nach dem Abkühlen auf 80 ccm, oxydiert durch einen Zusatz von 40 ccm $n/_{10}$ -Permanganatlösung alles Fe und V, nimmt den Überschuß von Permanganat durch tropfenweisen Zusatz einer stark verdünnten Ferrosulfatlösung eben fort und titriert dann die V_2O_5 nach der Tüpfelprobe von Lindemann (siehe „Maßanalytische Bestimmung des V“, 2, S. 522).

Über „Bestimmung des Vanadiums in Roheisen, Stahl und Ferrovandin“ siehe „Eisen“, S. 218.

Ausführliche Auskunft über die Analyse von Spezialstählen (mit Wo, Cr, Mo, V usw.) gibt das ausgezeichnete Werk: „The Analysis of Steel-Works Materials, by H. Brearley and F. Ibbotson, London, 1902, Longmans, Green & Co.“

Molybdän.

Zur Darstellung der Molybdänpräparate sowie des neuerdings für die Spezialstahlfabrikation verwendeten Metalls und seiner Legierung mit Eisen (Ferromolybdän) dienen als Rohmaterialien nur zwei Erze, der Molybdänglanz (MoS_2) und das Gelbbleierz (PbMoO_4). Nachstehend seien einige in der Praxis bewährte Untersuchungsmethoden für diese beiden Erze und für Eisensauen beschrieben.

I. Molybdän in Molybdänglanz.

a) Methode von A. Gilbert ²⁾.

Das Prinzip der Methode ist: Abrösten des Erzes an der Luft, Aufnehmen mit Ammoniak und Filtrieren. Die im Rückstande, wahrscheinlich als Molybdat, befindliche sehr geringe Menge Molybdän wird durch Aufschließen mit Soda löslich gemacht, in der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Zink zu Mo_2O_3 reduziert und dieses mit Permanganat titriert.

Ausführung: 1 g der sehr fein gepulverten Substanz wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in die Mitte eines 60—70 cm langen Verbrennungsrohres eingeschoben. Letzteres ruht leicht geneigt, in der Mitte von Kacheln umgeben und von 2 kräftigen Bunsenflammen erwärmt. Nach 3—4 Stunden ist das Erz völlig abgeröstet. Die MoO_3

¹⁾ Nach Ridsdale, Jahresber. d. chem. Techn. 1888, 245.

²⁾ Mitteilung aus Dr. Gilberts öffentl. chem. Laboratorium in Hamburg in der „Zeitschr. f. öffentl. Chemie“ 1906, Heft XIV.

sublimiert in nur sehr geringer Menge an die Innenwand des Rohres. Nachdem das Rohr erkaltet ist, zieht man das Schiffchen mit Hilfe eines langen Drahtes heraus und übergießt es in einem geräumigen Becherglas mit nicht zu schwachen Ammoniak, worin sich die MoO_3 nach 2—3stündigem Digerieren völlig löst. Die dem Rohr anhaftenden, äußerst geringen Mengen MoO_3 werden durch einen Wischer gelockert und durch Ausspülen des Rohres mit Ammoniak zur Hauptmenge hinzugegeben. Nachdem alle MoO_3 gelöst ist, wird filtriert, das Filtrat vorsichtig in einer geräumigen Platinschale eingedampft und der Trockenrückstand bei aufgelegtem Deckel über einem Rundbrenner bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Es gelingt ohne Mühe, sämtliches Ammoniak auszutreiben und alles Mo in MoO_3 überzuführen, ohne daß eine Verflüchtigung von MoO_3 eintritt. Man muß nur Sorge tragen, daß der Boden der Platinschale höchstens schwach dunkel-rotglühend wird. Ist das Gewicht konstant geblieben, so wird der Schaleninhalt mit Ammoniak aufgenommen, und es bleiben nur noch wenige Milligramm ungelöst, die zum größten Teil aus SiO_2 bestehen, diese wird gewogen und vom Gewicht der Molybdänsäure abgezogen.

$$\text{MoO}_3 \times 0,6667 \text{ (log} = 0,82391 - 1) = \text{Mo.}$$

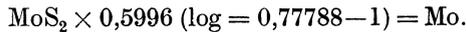
Der beim Abrösten verbliebene unlösliche Rückstand enthielt bei 5 untersuchten Proben in 4 Fällen noch sehr geringe Mengen Molybdän. Der qualitative Nachweis gelingt in einfacher Weise dadurch, daß man mit Soda aufschließt, mit heißem Wasser und bei Gegenwart von Mangan mit etwas Alkohol aufnimmt, filtriert, schwach ansäuert und Ferrocyankaliumlösung zugibt. Ist Mo zugegen, so zeigt sich sogleich die charakteristische Rotbraunfärbung. Diese geringen Mengen Mo hat Verfasser nach dem Vorgange von der Pfordtens (Ber. 13, 1928; 1882) titrimetrisch mit Permanganat mit vorhergegangener Reduktion mittels Zink und Salzsäure und starker Verdünnung mit Wasser bestimmt. (Größere Mengen gelöster MoO_3 ließen sich in keinem Falle, auch nicht bei Anwendung von Magnesium [Glaßmann] in schwefelsaurer Lösung quantitativ zu Mo_2O_3 reduzieren!) Man muß in stark salzsaurer Lösung — bei weniger als 50 ccm Mo-Lösung etwa 75 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) — mit nicht zu wenig Zink (10—15 g) reduzieren. Die Reduktion geht äußerst schnell vonstatten. Dann läßt man schnell erkalten und verdünnt stark. Natürlich hat man durch einen blinden Versuch den Verbrauch des Zinks (durch seinen Fe-Gehalt) an Permanganatlösung festzustellen. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Formel:



Eine Versuchsreihe von 20 Lösungen von 20—50 mg MoO_3 gab sehr gute Resultate. Zweckmäßig setzt man der verdünnten Lösung noch eine reichliche Menge konzentrierte MnSO_4 -Lösung (200 g krystallisches Salz im Liter) zu, wie man dies ja auch beim Titrieren salzsaurer Ferrosalzlösungen mit Permanganatlösung tut. In Fällen, wo es sich um die Bestimmung des gewinnbaren Gehalts an Molybdän handelt, wird das Aufschließen des Rückstandes usw. unterbleiben können.

b) Methode eines anderen Hamburger Laboratoriums.

5 g einer fein gepulverten, guten Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm konzentrierter HNO_3 bis zu etwa 10 ccm Flüssigkeit eingekocht. Man nimmt den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak auf und erwärmt, bis alle MoO_3 gelöst ist. Dann spült man den Inhalt in einen Literkolben über, versetzt mit 50 ccm starkem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und leitet so lange H_2S ein, bis die Lösung eine tief-braunrote Färbung angenommen hat. Man füllt nun bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert einen bestimmten Teil, etwa 0,5 g Substanz entsprechend, durch ein trockenes Filter ab, fällt aus der Lösung durch Zusatz von verdünnter H_2SO_4 bis zum geringen Überschuß Schwefelmolybdän und Schwefel, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, verascht das Filter in ganz gelinder Hitze im Rosetiegel, gibt das Sulfid und wenig Schwefel dazu, erhitzt und glüht schließlich eine Viertelstunde im H-Strome.



Anmerkung. Molybdänglanz soll sehr hochhaltig sein, möglichst wenig andere Sulfide, namentlich kein Kupfer enthalten.

II. Molybdän in Gelbbleierz (Wulfenit).

a) Methode einiger Handelslaboratorien ¹⁾.

0,5 g der feinst gepulverten Substanz werden unter Hinzufügung einiger Tropfen HNO_3 mit 25 ccm Schwefelsäure von 50° Bé auf dem kochenden Wasserbade ca. 24 Stunden (!) lang behandelt; dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit H_2SO_4 -haltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Ammoniak übersättigt, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ versetzt, längere Zeit H_2S eingeleitet usw. wie bei der Methode 1, b. (Die Methode entspricht im wesentlichen dem Verfahren von C. Friedheim.)

b) Methode der Bleiberger Bergwerks-Union in Klagenfurt für Gelbbleierz, Schlacken und bleihaltige Rückstände ¹⁾.

„0,5 g der fein zerriebenen Substanz werden mit halbverdünnter Salpetersäure in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Sandbade etwa eine Stunde erwärmt. Darauf fügt man einige Kubikzentimeter H_2SO_4 hinzu, dampft auf dem Wasserbade und schließlich auf dem Sandbade bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Absitzenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, mit etwas H_2SO_4 -haltigem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat auf 500 bis 600 ccm verdünnt. Nun übersättigt man mit Ammoniak, setzt 25 ccm dunkles, frisch bereitetes Schwefelammon zu, filtriert, erhitzt und setzt tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zum Vorherrschen der sauren Reaktion zu. Man kocht eine Viertelstunde, worauf der sehr voluminöse, großflockige Niederschlag sich rasch absetzen und die Flüssigkeit wasser-

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung des Herrn Dr. C. Ahrens, Inhaber von Dr. Gilberts öffentl. chem. Laboratorium, Hamburg.

klar sein muß. Bleibt die Flüssigkeit braun oder blau, so ist noch Mo in Lösung, das mit H_2S gefällt werden muß. Nun Filtrieren, Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen und Trennen des Niederschlags vom Filter, das für sich in einem Porzellantiegel verascht wird. Dann fügt man den Niederschlag zu, brennt vorsichtig den Schwefel ab und erhitzt zuerst ganz gelinde, später stärker, bis alles in strahlige, weißgelbe Krystalle von Molybdänsäure übergegangen ist.“

Anmerkung. Die Bleiberger Bergwerks-Union in Klagenfurt liefert fast alles auf dem Kontinent in den Handel kommende Gelbbleierz.

III. Molybdän-Bestimmung in Mansfeldschen Eisensauen¹⁾.

Die beim Verschmelzen des Kupferschiefers auf Rohstein fallenden Eisensauen enthalten außer Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel, Phosphor, Arsen und Silicium 3–5% Molybdän, doch bilden sich gelegentlich solche mit 50%. Als Molybdänmineral ist im Kupferschiefer wohl nur Molybdänit enthalten, der in der erdigen Varietät (Jordisit) darin nachgewiesen wurde. Da die Eisensauen sehr hart sind, ist es schwer, durch Anbohren oder durch Abschlagen von Stücken und Verzungen Durchschnittsproben davon zu gewinnen. Zum Zwecke der Verarbeitung auf Molybdän im eigenen Betriebe werden die Sauen im Kupolofen niedergeschmolzen, wobei der eingeschlossene Rohstein durch Schlackenbildner vollständig entfernt wird. Durch Einfließenlassen in bewegtes Wasser wird das gereinigte Material granuliert, und von den so erhaltenen, kleinen Granalien läßt sich leicht eine Durchschnittsprobe gewinnen.

Analyse. 1 g fein gepulvertes Material wird im Rosaschen Porzellantiegel eingewogen, mit der gleichen Menge Schwefel innig gemischt und im reinen Wasserstoffstrom mäßig geglüht, bis kein Schwefel mehr entweicht. Nach dem Erkalten reibt man den gesinterten Tiegelinhalt auf, mischt nochmals mit Schwefel und glüht wieder im H-Strome. Das Schwefelungsprodukt verreibt man sorgfältig mit 5 g eines Gemisches von gleichen Teilen Na_2CO_3 und KNO_3 und schmilzt im Rosetiegel. Nach beendetem Aufschluß läßt man erkalten und kocht die Schmelze mit destilliertem Wasser aus: Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen sind unlöslich, Molybdän, Phosphor, Arsen und Silicium sind als Alkalisalze in Lösung gegangen. Das in einer geräumigen Porzellanschale aufgefangene Filtrat wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, und die Kieselsäure in der üblichen Weise durch Abdampfen und Trocknen quantitativ abgeschieden. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser filtriert man von der Kieselsäure ab, engt das Filtrat auf 100–150 ccm ein, übersättigt mit Ammoniak und fällt — eventuell nach Oxydation mit einigen Tropfen H_2O_2 -Lösung — aus der abgekühlten Lösung Phosphor und Arsen mit 30–40 ccm Magnesiamixtur. Zum Filtrate von den abgeschiedenen Mg-Salzen setzt man $(NH_4)_2S$

¹⁾ Freundliche Privatmitteilung des Herrn Dr.-Ing. K. Wagenmann, Direktor des Zentrallaboratoriums der Mansfeldschen Gewerkschaft in Eisleben, vom Oktober 1920.

oder sättigt es mit H_2S . Aus der entstandenen Sulfatsalzlösung des Molybdäns wird dasselbe mit Salz- oder Schwefelsäure im geringen Überschuß durch Aussieden bis zur vollständigen Entfernung des H_2S als Sulfid gefällt. Der Niederschlag ist nach dem schnell erfolgenden Absitzen sofort zu filtrieren und mit frischem H_2S -Wasser vollständig auszuwaschen. Das Filtrat muß ganz farblos sein; eine Blaufärbung ist auf eine partielle Oxydation des Schwefelmolybdäns zurückzuführen und tritt bei längerem Stehen des feuchten Filterinhalts an der Luft oder bei Verwendung schlechten H_2S -Wassers auf. Die an und für sich stets geringen Mengen durchlaufenden Molybdäns können im Filtrat wieder ausgefällt werden, wenn man mit H_2O_2 bis zur Entfärbung siedet und auf erneuten Zusatz von $(NH_4)_2S$ die Sulfosalzfällung wie oben wiederholt.

Das im Filter befindliche Schwefelmolybdän wird getrocknet, vom Filter möglichst entfernt, letzteres im Rosetiegel vorsichtig verascht, Niederschlag und reinsten Schwefel (0,5 g) zugefügt, gemischt und im H-Strom zu MoS_2 ausgeglüht. Es empfiehlt sich, zur Kontrolle der Gewichtskonstanz das Glühen unter Zusatz von wenig Schwefel zu wiederholen.

MoS_2 hat 59,96 ($\log = 1,77788$) $\%$ Mo.

IV. Molybdän-Bestimmung in Ferromolybdän und in Molybdänstahl.

Siehe „Eisen“, S. 216.

V. Nachweis geringer Mengen von Molybdän in Erzen usw.

Einige Zentigramm des feinen Pulvers werden auf einem Porzellandeckel mit einigen Tropfen destillierter H_2SO_4 bis zum starken Forttrauchen der Säure erhitzt, wobei vorhandenes Mo mit tiefblauer Farbe als Oxyd gelöst wird.

Aluminium.

Das Handelsaluminium ist stets durch Silicium, Eisen und wenig Kupfer verunreinigt und schwankt im Aluminiumgehalt zwischen 98 und 99,5 $\%$.

Von sonstigen Verunreinigungen kommen vor: C, N, Na, Pb und Spuren von Sb, P und S. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Schiffsblechen, Kochgefäßen, Feldflaschen usw. ist ein höherer Natriumgehalt, der nach Moissan zwischen 0,1 und 0,4 $\%$ schwankt, vereinzelt jedoch (von Meissonnier) bis zu 4 $\%$ konstatiert worden ist.

A. Technische Aluminiumanalyse.

I. Gewöhnliche Untersuchung.

Sie beschränkt sich auf die Bestimmung des Gehalts an Si, Fe und Cu.

a) Silicium-(Gesamt-Si-)Bestimmung.

Man bringt zu 1–3 g Metallspäne in einer geräumigen bedeckten Platinschale das 5–6fache Gewicht von chemisch reinem Ätz-

natron¹⁾ (aus metallischem Natrium hergestellt) und 25–75 ccm Wasser, erwärmt nach der ersten stürmischen Einwirkung gelinde, spritzt dann das Uhrglas (besser ist ein Platindeckel) ab, übersättigt mit Salzsäure, dampft ab, macht die SiO₂ in gewöhnlicher Weise unlöslich, bringt den Rückstand durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt ab, sammelt die SiO₂ auf einem Filter und glüht sie im Platintiegel. Nach dem Wägen wird sie zur Kontrolle mit einigen Kubikzentimetern reiner Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt, die Lösung eingedampft, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt, der Rückstand stark geglüht und gewogen.

Die Differenz beider Wägungen ist SiO₂.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4693 (\log = 0,67147 - 1) = \text{Si}.$$

(Aus dem Filtrate von der SiO₂ kann man das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als CuS fällen, dieses abfiltrieren, in wenig heißer Salpetersäure lösen und das Cu in der Lösung entweder nach der Cyankaliummethode von Parkes titrieren oder colorimetrisch bestimmen (siehe S. 338 u. 341). Im Filtrate von CuS kann das Eisen nach dem Beseitigen des Schwefelwasserstoffs durch halbstündiges Kochen durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden (S. 127), wenn man die abgekühlte Al-Fe-Lösung stark verdünnt, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure und etwa 5–10 g krystallisiertem Na₂SO₄ versetzt.)

Otis - Handy (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1897, 54) löst die Metallspäne zum Zwecke der Si-Bestimmung in einer Mischung von 100 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,42) 300 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,20) und 600 ccm 25%iger Schwefelsäure; bei der Anwendung dieser Säuremischung geht kein Si als SiH₄ fort. — Man übergießt 1 g Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit 20 ccm bis 30 ccm des Säuregemisches, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt den Rückstand bis zur Entwicklung von H₂SO₄-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird zunächst mit 100 ccm 25%iger Schwefelsäure einige Zeit erwärmt; dann setzt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht bis zur vollständigen Auflösung der Sulfate, filtriert das Gemisch von SiO₂ und Si ab, verascht das Filter im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit 1 g Na₂CO₃, scheidet aus der Schmelze die SiO₂ in bekannter Weise (Zerlegen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Abdampfen usw.) ab, wägt sie und prüft sie (wie oben) durch Abdampfen mit Flußsäure usw. auf ihre Reinheit. Die so ermittelte SiO₂ entspricht dem Gesamtsiliciumgehalte.

Anmerkung. Aluminium mit mehr als 1–1,5% Si-Gehalt pflegt auch stark eisenhaltig zu sein. Es findet sich dann etwas unzersetztes Ferrosilicium in dem Gemisch von Si und SiO₂, das jedoch beim Schmelzen mit Soda zerlegt wird. Das beim Behandeln der Schmelze mit Wasser auf dem Filter verbleibende Eisenoxyd

¹⁾ Regelsberger, Wertbestimmung des Aluminiums und seiner Legierungen, in der Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 360; 1891.

wird in wenig Salzsäure gelöst, durch KJ-Zusatz zu der Lösung Jod frei gemacht und dies mit Thiosulfat titriert. (Freundliche Privatmitteilung der Direktion der Aluminium-Fabrik in Neuhausen an den Herausgeber.)

Bestimmung des Gehalts an graphitischem (krystallinischem) Silicium.

Das wie vorstehend erhaltene Gemisch von SiO_2 und Si aus einer zweiten Einwage wird im Platintiegel mit einigen Kubikzentimetern Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure behandelt, die Lösung abgedampft, die Schwefelsäure verjagt, der braune Rückstand (Si) stark geglüht und nach $\frac{1}{2}$ Stunde gewogen. Die Differenz gegen das Gewicht des durch die vorhergehende Bestimmung ermittelten Gesamtsiliciums ergibt den Gehalt an gebundenem Silicium.

Anmerkung. Gewöhnliches Ätzkali oder -natron darf wegen seines ständigen Gehalts an SiO_2 nicht für die Bestimmung des Si-Gehaltes im Aluminium verwendet werden.

b) Eisenbestimmung (siehe auch a).

Man löst nach Otis - Handy 1 g Substanz in 20–30 ccm des von ihm angegebenen Säuregemisches, dampft die Lösung bis zur reichlichen Entwicklung von H_2SO_4 -Dämpfen ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf, reduziert das Ferri-sulfat in der Lösung durch 1 g reines Zink und titriert die abgekühlte und verdünnte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung. (S. auch die Anmerkung zu a) betreffend Ferrosilicium im unreinen Aluminium.)

Regelsberger (l. c.) löst 3 g Späne in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben in einer hinreichenden Menge 30–50%iger Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen, setzt 200 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,16) unter Umschütteln hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, kühlt ab und titriert mit Permanganat.

c) Kupferbestimmung (siehe auch a).

1 g Späne werden in einer Platinschale mit 5 g Ätznatron und 25 ccm Wasser behandelt, die Lösung verdünnt, der aus metallischem Cu und Fe bestehende Rückstand auf einem Filter gut ausgewaschen, in einigen Kubikzentimetern heißer, schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisens mit Ammoniak übersättigt, filtriert und das Kupfer in der Lösung colorimetrisch bestimmt (siehe S. 341). Bei einem größeren Kupfergehalte (Al wird häufig mit Cu legiert) bestimmt man ihn durch Titration mit Cyankaliumlösung nach Parkes (siehe S. 338).

Otis - Handy löst 1 g Späne in 20 ccm einer 33%igen Sodalösung (5 Volumen kaltgesättigte Sodalösung mit 1 Volumen Wasser verdünnt) unter Erwärmen auf, filtriert Cu und Fe ab usw. wie oben.

Betriebsanalyse

des Laboratoriums der Aluminium-Industrie Aktiengesellschaft, Neuhausen¹⁾.

¹⁾ Mitteilung an den Herausgeber.

3 g Bohrspäne werden in einem Glaskolben von 500—550 ccm Inhalt am Rückflußkühler in 100 ccm bleifreier Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,6 durch schwaches Kochen in Lösung gebracht. Nimmt man weniger als 100 ccm dieser Schwefelsäure, so scheidet sich leicht wasserfreies Al-Sulfat aus, das dann nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist, und auch durch Umhüllung noch nicht angegriffenes Metall der Lösung entzieht. Nach vollständiger Auflösung läßt man einige Minuten stehen, verdünnt mit Wasser auf 350—400 ccm und filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab. Um während des Filtrierens eine Oxydation des Eisens zu vermeiden, verwende man ein sehr rasch filtrierendes Filtrierpapier. Nachdem die Lösung vollständig durchgelaufen ist, wird der Kolben noch mit etwas Wasser nachgespült, worauf man sicher ist, alles Eisen im Filtrate zu haben. Dasselbe wird nun nach fast vollständigem Erkalten mit Permanganatlösung titriert. Man kann zur Vorsorge einige Tropfen des Filtrates mit KCNS-Lösung auf Eisen-oxyd prüfen. (Hierbei muß man aber sicher sein, daß die Lösung kupferfrei ist, da Cuprisalze mit KCNS Braunfärbung verursachen.)

Die Permanganatlösung wird so eingestellt, daß je 1 ccm derselben 3 mg Eisen entspricht, d. h. bei 3 g Einwage zeigt 1 ccm Permanganat 0,1% Fe an. Nachdem das Filtrat mit Permanganat titriert ist, wird zur qualitativen Prüfung auf Cu mit einigen Tropfen Na_2S -Lösung versetzt und umgeschüttelt. Ein geringer Cu-Gehalt zeigt sich dabei deutlich, eventuell nach einigem Stehen durch eine hell- bis dunkelbraune Färbung. Sobald der Cu-Gehalt erheblich ist, vielleicht 0,2% oder mehr, wird man praktisch schon beim Auflösen des Metalls in Schwefelsäure am auftretenden H_2S -Geruch und sogar Schwefelabscheidung im Rückflußkühler den Kupfergehalt erkennen.

Für die Siliciumbestimmung wird die Kieselsäure bis zum Verschwinden der H_2SO_4 -Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Da das Aluminium gewöhnlich nur wenig Eisen enthält, läßt man das Waschwasser nicht zum Filtrat laufen. Liegt stark Cu-haltiges Metall vor, so wird die Kieselsäure auf dem Filter vor dem Auswaschen mit 5—10 ccm heißer, verdünnter Salpetersäure befeuchtet, um nicht in Lösung gegangenes Kupfer zu entfernen. Die SiO_2 wird mit dem Filter im Platintiegel verascht und nach starkem Glühen gewogen.

Genauere Analyse. Lösung des Aluminiums, Filtration und Titrieren des Eisengehalts wird wie vorstehend ausgeführt. Zur genauen Siliciumbestimmung wird die rohe, stets Si enthaltende SiO_2 mit dem fünffachen Gewicht NaKCO_3 geschmolzen; der Aufschluß wird in einer geräumigen Platinschale mit heißem Wasser gelöst, mit H_2SO_4 bis zum Abrauchen erhitzt, nach der Abkühlung mit Wasser aufgenommen und von der nun Si-freien SiO_2 abfiltriert und diese sorgsam ausgewaschen. Nach dem Wägen wird die SiO_2 mit einem Tropfen H_2SO_4 und einigen Kubikzentimetern reiner Flußsäure abgedampft, abgeraucht, stark geglüht und der Tiegel mit der minimalen Menge Alkalisulfat wieder gewogen. Aus der Gewichts-differenz ergibt sich das Gewicht der reinen Kieselsäure.

Aus den beiden Wägungen (rohe SiO_2 und reine SiO_2) kann man den Gehalt an graphitischem Silicium nach der Methode der indirekten Analyse berechnen. Fast alle Aluminiumblechsorten enthalten graphitisches Silicium, und zwar in der Regel um so mehr, je höher der Gehalt an Si und Fe ist. Dieses graphitische Silicium geht beim Lösen und Verdünnen der Probe leicht durchs Filter. Zusatz von Filterbrei, sowie Anwendung von H_2SO_4 -haltigem Waschwasser lassen diesen Übelstand vermeiden.

Hat sich das Metall als kupferhaltig erwiesen, so wird das Kupfer in einer besonderen Einwaage nach der unter B. Aluminiumlegierungen angegebenen Methode bestimmt.

II. Genauere Untersuchung.

(Bestimmung von Al, C, Na, Pb, P, S, As und N.)

a) Aluminiumgehalt.

1–5 g einer Durchschnittsprobe werden in einem großen Kolben in stark verdünnter Salzsäure (1:5), zuletzt unter Erwärmen gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Lösung nach dem Abkühlen in einen Meßkolben filtriert und das Filter mit schwach salzsaurem und mit H_2S -Wasser versetztem Wasser ausgewaschen. Nach dem Auffüllen zur Marke entnimmt man mittels einer Pipette eine, einer Einwaage von 0,2 g Substanz entsprechende Menge der Flüssigkeit, bringt sie in eine geräumige Platinschale, treibt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen aus, oxydiert das Fe in der Lösung durch einige Tropfen Bromwasser, verdünnt zu 200–300 ccm Volumen, übersättigt mit Ammoniak, bedeckt die Schale, kocht bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks, filtriert, wäscht mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion aus, trocknet das unreine Aluminiumhydroxyd, glüht es über dem Gebläse und wägt es. Man bringt das in einer besonderen Probe (siehe S. 534 bei I, b) bestimmte Fe als Fe_2O_3 in Abzug.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,5303 (\log = 0,72455 - 1) = \text{Al.}$$

b) Kohlenstoffgehalt.

Regelsberger (a. a. O.) empfiehlt die unmittelbare Verbrennung auf nassem Wege mittels Chromsäure und Schwefelsäure, wozu sich der Apparat von Corleis (siehe „Eisen“, S. 176 u. f.) besonders eignet. Die Methode von Mars (ebenda S. 181) führt rascher zum Ziele. H. M. Moissan behandelt 10 g Aluminium mit konzentrierter Kalilauge, wäscht den kohlenstoffhaltigen Rückstand auf einem Asbestfilter gut aus, trocknet auf einem Porzellanschiffchen, verbrennt den Kohlenstoff im Sauerstoffstrom und fängt das Kohlendioxyd im Kaliapparate auf. — Nach Moissan enthält das Aluminium nur gebundenen Kohlenstoff; er fand in verschiedenen Proben 0,08–0,104%. Auch das Boussingaultsche Verfahren der Kohlenstoffabscheidung mittels Sublimat usw. wird von Moissan, Gouthière u. a. empfohlen.

c) Natriumgehalt.

Moissan (Chem. Ztg. 30, 6; 1906) löst 5 g Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure (1 : 2), dampft die Lösung in einer Platinschale ein, trocknet den Rückstand und erhitzt ihn längere Zeit auf eine Temperatur, die etwas unter der Schmelztemperatur des Natriumnitrats liegt. Das Aluminiumnitrat wird vollständig zersetzt. Aus dem Glührückstande wird das Natriumnitrat mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in einer Porzellanschale abgedampft, dies zweimal mit Salzsäure wiederholt, der scharf getrocknete Rückstand in Wasser gelöst und das Chlorjon in der NaCl-Lösung mit Silbernitrat gefällt oder titriert.

Anmerkung. Da leicht etwas Al als Natriumaluminat in Lösung gehen kann, dürfte es sich empfehlen, die NaNO_3 -Lösung mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure abzudampfen, die Lösung mit etwas Ammoncarbonatlösung zu digerieren, zu filtrieren und durch Eindampfen des Filtrats und Glühen des Rückstandes im Platintiegel das Na in gewöhnlicher Weise als Na_2SO_4 zu bestimmen. Will man den Na-Gehalt auf dem gewöhnlichen analytischen Wege (Lösen des Al in verdünnter Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtrieren, Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, Oxydieren, Übersättigen der Lösung mit Ammoniak, Kochen, Eindampfen des Filtrates mit einigen Tropfen Schwefelsäure usw.) bestimmen, so muß man natürlich mit ganz reinem Wasser und ebensolchem Ammoniak möglichst nur in Platingefäßen arbeiten.

d) Bleigehalt.

Blei findet sich als PbSO_4 bei dem Gemische von SiO_2 und Si, wenn man das Aluminium nach der Methode von Otis - Handy (siehe S. 533) löst usw. Man extrahiert das PbSO_4 mit einer heißen Lösung von Ammonacetat und fällt es aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumchromatlösung.

e) Phosphor, Schwefel und Arsen.

bestimmt man nach M. Jean ¹⁾ durch Auflösen von 10 g Substanz in stark verdünnter Salzsäure und Einleiten des unreinen Wasserstoffs in Bromwasser (siehe Schwefelbestimmung im Eisen, S. 227). Man teilt die Flüssigkeit aus der Vorlage in 2 Teile, bestimmt den Schwefel als BaSO_4 , das Arsen durch Ausfällen mittels Schwefelwasserstoff usw. und in dem Filtrate vom Schwefelarsen die Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung. Gouthière (Chem. Ztg. 20, Rep. 228; 1896) bestimmt den Schwefelgehalt durch Glühen einiger Gramm des zerkleinerten Metalls in einem Strome von reinem Wasserstoff, Hindurchleiten durch eine ammoniakalische Silberlösung, Abfiltrieren des entstandenen Ag_2S , Auswaschen, Trocknen, Glühen bei Luftzutritt und Wägen desselben als metallisches Silber.

$\text{Ag} \times 0,1486 (\log = 0,17199 - 1) = \text{Schwefel}.$

¹⁾ Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste, S. 271.

f) Stickstoff.

Moissan löst eine größere Einwage Aluminium in reiner 10%iger Kalilauge, destilliert das entstandene Ammoniak ab, läßt es durch schwach salzsaures Wasser absorbieren und bestimmt es schließlich colorimetrisch mit Neßlerscher Lösung.

B. Aluminiumlegierungen.

Es kommen Legierungen mit fast allen Schwermetallen vor. Von besonderer praktischer Bedeutung sind die Eisenaluminiumlegierungen (Ferroaluminium) und die Kupferaluminiumlegierungen oder Aluminiumbronzen.

a) Aluminium mit Kupfer.

Zur Erhöhung der Festigkeit werden dem Aluminium 3–8% Kupfer zugesetzt und aus diesen Legierungen viele Gebrauchsgegenstände (Schlüssel usw.) hergestellt. Die auf den Aluminiumwerken im elektrischen Ofen hergestellte kupferreiche Legierung (mit 20–40% Cu) kommt nicht in den Handel, sondern wird zur Darstellung von Aluminiumbronzen (siehe unten) verwendet.

Kupferbestimmung (siehe auch I, c, S. 534). Der ausgewaschene Rückstand von der Behandlung der Späne mit Natronlauge oder 33%iger Sodalösung wird in heißer, schwacher Salpetersäure gelöst und das Kupfer aus der Lösung elektrolytisch gefällt. Legierungen mit mehreren Prozenten Kupfer werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die SiO_2 abfiltriert und das Filtrat elektrolysiert.

b) Aluminium mit Nickel und Kupfer.

Man legiert das Aluminium mit bis zu 3% Nickel, auch gleichzeitig mit etwas Kupfer.

Bestimmung von Ni und Cu. 1–5 g Späne werden wie unter a) mit Natronlauge zerlegt, aus der Nitratlösung des Rückstandes wird das Cu elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure abgedampft, der erkaltete Rückstand in 20–50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt und dann das Nickel elektrolytisch abgeschieden. Geringe Mengen bestimmt man besser als Nickel-dimethylglyoxim nach Brunck - Tschugaëff (S. 493f).

c) Aluminium und Mangan.

5 g Späne werden in einem großen Kolben mit 50 ccm Wasser übergossen und kleine Mengen von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Man setzt dann zu der Lösung 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew., 1,4) und 5 ccm Schwefelsäure, kocht ein, nimmt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert die Lösung annähernd mit Natronlauge, spült sie in einen Literkolben, setzt aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinem Überschusse hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt

einige Zeit und titriert das Mn in einem Teile der durch ein trocknes Filter abfiltrierten Lösung nach der Methode von Volhard (siehe „Eisen“, S. 139). Wenn der Mangengehalt sehr niedrig ist, wird die salzsaure Lösung von 5–10 g Substanz eingedampft, der Rückstand wiederholt mit starker Salpetersäure eingekocht, nach erneutem Zusatz von starker Salpetersäure das Mangan nach dem Verfahren von Hampe mittels chloresäuren Kalis als Dioxydhydrat abgeschieden, ausgewaschen, in gestellter saurer Ferrosulfatlösung gelöst und der Überschuss von Ferrosulfat zurücktitriert (siehe „Eisen“, S. 196).

d) Aluminium und Wolfram.

Der Gehalt an Wolfram beträgt meist unter 2⁰/₀.

5 g der Legierung werden in verdünnter Salzsäure (1:2) gelöst, 20 ccm starke Salpetersäure zugesetzt, die Lösung wird eingekocht, der Rückstand mit 50 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen, 1–2 Stunden gekocht, das Gemisch von Si, SiO₂ und WO₃ abfiltriert, ausgewaschen, nach dem Veraschen des Filters mit 2–3 g Soda geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit Salzsäure zur Trockne abgedampft. Nachdem man die Salzmasse zuletzt bis auf etwa 150° C erhitzt hat, behandelt man sie nach dem Erkalten mit 20 ccm Salzsäure auf dem kochenden Wasserbade, setzt 50 ccm Wasser hinzu, filtriert das Gemisch von SiO₂ und WO₃ ab, wäscht aus, verascht das Filter im Platintiegel, dampft zur Verflüchtigung der SiO₂ mit einigen Kubikzentimetern Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure ab, verjagt die Schwefelsäure, glüht und wägt die reine Wolframsäure.

$$\text{WO}_3 \times 0,7931 (\log = 0,89933 - 1) = \text{W}_0.$$

e) Aluminium und Chrom.

Die salzsaure Lösung von 5 g Substanz wird mit einem Überschusse von Schwefelsäure (18 ccm) bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure eingekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt, der größte Teil der freien Säure mit Natronlauge neutralisiert, 5–10 ccm der gewöhnlichen Kaliumpermanganatlösung ¹⁾ (von der 1 ccm etwa 5 mg Fe entspricht) zugesetzt, 5 Minuten gekocht, durch ein dichtes Filter filtriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. In der gelb gefärbten Lösung ist alles Chrom aus der Legierung als Chromsäure enthalten. Man säuert die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt eine abgewogene Menge Mohrsches Salz (im Überschusse) hinzu, rührt um und titriert den Überschuss von Ferrosulfat in der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Permanganatlösung zurück (siehe S. 127). 335,04 Teile Fe zeigen 104,0 Teile Cr an; Mohrsches Salz enthält in 100 Teilen 14,24 Teile Eisen.

f) Eisen-Aluminiumlegierungen (Ferro-Aluminium und Ferro-Silicium-Aluminium).

Diese Legierungen enthalten bis zu 15⁰/₀ Aluminium (gewöhnlich 10⁰/₀) und bis zu 15⁰/₀ Silicium und werden in großen Mengen als Zu-

¹⁾ H. Petersen, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1884, 465.

sätze zum Gußeisen, zur Desoxydation von Flußeisen usw. verwendet. Man bestimmt den Aluminiumgehalt am besten nach dem Äthertrennungsverfahren von Rothe (siehe „Eisen“, S. 136) oder nach der „Cupferronmethode“ von Baudisch, S. 548.

g) Kupferaluminiumlegierungen (Aluminiumbronzen).

Von diesen Legierungen besitzen die mit annähernd 5 und annähernd 10% Aluminiumgehalt vorzügliche Eigenschaften und eine vielseitige Anwendbarkeit.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 10 ccm 50%iger Schwefelsäure abgedampft und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 30 ccm Wasser einige Zeit erwärmt, die Lösung abgekühlt und die SiO_2 abfiltriert. (Etwa vorhandenes Blei ist als PbSO_4 bei der SiO_2 ; es wird durch heiße Ammonacetatlösung daraus entfernt, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und als PbSO_4 bestimmt. Die abgewaschene Kieselsäure wird getrocknet, geglüht und gewogen.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4693 (\log = 0,67147 - 1) = \text{Si}.$$

Aus dem Filtrate von der SiO_2 wird das Cu nach dem Zusatz einer kleinen Menge (0,5 ccm) Salpetersäure elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung wird stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt, gekocht und die eisenhaltige Tonerde (wie unter II, a angegeben) abgeschieden und bestimmt. Man schließt sie durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte Kaliumbisulfat auf, löst die erkaltete Schmelze in heißer, verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink, titriert das Eisen mit Permanganatlösung und bringt es als Fe_2O_3 von der unreinen Tonerde in Abzug.

h) Zink-Aluminiumlegierungen.

Man löst 1 g Späne in Natronlauge (siehe I, a) und fällt das Zink aus der Lösung entweder elektrolytisch (siehe „Zink“, S. 71) oder durch Zusatz von Na_2S -Lösung als ZnS , das man nach dem Abfiltrieren in Salzsäure löst und in der Lösung mit Ferrocyankalium (siehe „Zink“, S. 466) titriert.

Enthält die Legierung auch Zinn, so kann solches durch Ansäuern des Filtrats vom ZnS mit verdünnter H_2SO_4 als Sulfid niedergeschlagen, abfiltriert und durch vorsichtiges Rösten in SnO_2 umgewandelt werden.

Anmerkung. Im Laboratorium des Aluminiumwerkes Neuhäusen werden (nach freundlicher Privatmitteilung an den Herausgeber) von Aluminiumlegierungen von geringem spezifischen Gewicht 2–5 g Bohrspäne oder Blechschnitzel mit der fünffachen Menge Ätzkali und 250–350 ccm Wasser behandelt. Hierbei bleiben die meisten Schwermetalle (Cu, Fe, etwa vorhandenes Ni usw.) ungelöst, während Zink und Zinn (siehe oben) vollständig oder doch zum größten Teil mit dem Aluminium in die stark alkalische Lösung gehen und in dieser be-

stimmt werden. Der ausgewaschene, metallische Rückstand wird nach dem gewöhnlichen Gange analysiert.

i) Magnesium-Aluminiumlegierungen.

Solche wurden unter der Bezeichnung „Magnalium“ als besonders fest bei sehr geringem spezifischen Gewichte empfohlen. (Das spezifische Gewicht des gegossenen Al ist 2,64, das des Mg 1,75.)

Analyse. Man löst die Legierung (1 g) in der von Otis - Handy (S. 533) angegebenen Säuremischung, bestimmt das Si, behandelt das Filtrat von der SiO_2 mit Schwefelwasserstoff, filtriert von etwa ausgefallenem CuS ab und verdünnt das Filtrat hiervon zu 300 ccm. Aus 100 ccm kocht man den Schwefelwasserstoff aus, kühlt die Lösung ab und titriert das Fe mit Permanganatlösung. 200 ccm ($\frac{2}{3}$ g Substanz entsprechend) werden ebenfalls vom Schwefelwasserstoff befreit, die Lösung zur Oxydation des Ferrosulfats mit einigen Kubikzentimetern Bromwasser versetzt, abgekühlt, mit Ammoniak neutralisiert, stark verdünnt, 30 ccm konzentrierte Ammonacetatlösung zugesetzt, die Tonerde durch Kochen gefällt und aus dem eingedampften Filtrate das Mg in gewöhnlicher Weise durch Phosphorsäure und Ammoniak abgeschieden. Von dem Gewichte der zuletzt auf dem Gebläse geglühten eisenhaltigen Tonerde zieht man das aus der Fe-Bestimmung berechnete Fe_2O_3 ab. Das Mg wird als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,2184 (\log = 0,33923 - 1) = \text{Mg}.$$

k) Lote für Aluminium und Aluminiumbronzen usw.

Als „Lote“ werden zahlreiche Legierungen verwendet, so z. B. eine Legierung von Silber und Aluminium, die leichter als Al schmilzt; ferner eine Legierung von 10 Teilen Al mit 10 Teilen 10⁰/₀igem Phosphorzinn, 80 Teilen Zink und 200 Teilen Zinn. Außerdem: Legierungen von Sn und Al, von Sn, Zn, Al, Cu, Ag, von Zn, Al, Cu usw. Cadmium kommt häufig in Aluminiumloten vor. Der Gang der Analyse hängt ganz von dem Ergebnisse der qualitativen Analyse ab.

Bei der Analyse von altem Aluminium wird man gewöhnlich Bestandteile der Lote auffinden und berücksichtigen müssen. In sogenanntem Aluminiumlagerguß fand Verfasser 20,19⁰/₀ Al, 22,71⁰/₀ Sn, 54,96⁰/₀ Zn, 1,25⁰/₀ Pb, 0,51⁰/₀ Cu, 0,25⁰/₀ Fe und 0,19⁰/₀ Si.

Für Alt-Aluminium des Handels empfahl Klüß (Bergakademie Berlin) das folgende Verfahren: Siliciumbestimmung nach I, a, S. 533. 1–2 g der Späne werden in schwacher Salzsäure, schließlich unter Zugabe kleiner Mengen chlorsauren Kalis gelöst, zur Abscheidung der SiO_2 abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, SiO_2 und Si abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die dadurch gefällten Sulfide werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, vom Filter in das Fällungsglas gespritzt, das auf dem Filter haftende, in verdünnter heißer Salpetersäure dazu gelöst, die Sulfide nach dem Zusatze von Salpetersäure gekocht, mit heißem Wasser verdünnt und wieder gekocht. Nach dem Absetzen wird durch

das vorher benutzte Filter abfiltriert, die darauf verbliebene unreine Zinnsäure gewogen, mit Soda und Schwefel (oder mit entwässertem Natriumthiosulfat) geschmolzen, das beim Lösen der Schmelze in heißem Wasser neben CuS zurückbleibende PbS als PbSO_4 gewogen und dessen Gewicht von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht. Aus dem stark schwefelsauren Filtrate vom PbSO_4 fällt man das Cu im Platintiegel elektrolytisch. Die entkupferte Lösung kann dann noch Cadmium enthalten, das man durch Schwefelwasserstoff fällt und schließlich als CdSO_4 wägt (siehe S. 485).

Aus dem Filtrate von den zuerst durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfiden wird der Schwefelwasserstoff ausgekocht, nach dem Abkühlen einige Tropfen Kongorotlösung zugesetzt und nun tropfenweise so lange Ammoniak zugegeben, bis die blaue Färbung der Lösung eben in eine rote übergeht. Dann fügt man 2 g Ammonsulfat hinzu, leitet 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das ausgefallene ZnS als solches (siehe S. 462) oder als ZnO . Aus dem Filtrate vom ZnS kocht man den Schwefelwasserstoff fort, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, kühlt ab, bringt auf 500 ccm, verwendet davon einen Teil zur gemeinsamen Bestimmung von Aluminium und Eisen, während man in einer anderen Portion nach dem Abdampfen mit Salzsäure, Aufnehmen mit wenig Salzsäure und Wasser durch Jodkalium Jod freimacht, dies mit gestellter Natriumthiosulfatlösung titriert und so den Eisengehalt ermittelt.

1) Aluminiummessung

wird nach dem S. 376 angegebenen Verfahren analysiert.

Thorium.

Durch den großen Verbrauch von Thoriumnitrat in der Gasglühlichtindustrie sind die Rohmaterialien zur Herstellung desselben, besonders der Monazitsand, längst zu wichtigen Handelsartikeln geworden, deren Wertbestimmung nicht selten von den Handelschemikern verlangt wird.

Für die Analyse genügt eine Durchschnittsprobe von 1–5 g Gewicht; in den Laboratorien der Fabriken, die sich mit der Herstellung von Thoriumnitrat befassen, macht man gewöhnlich vor dem Ankauf der Ware einen fabrikatorischen Versuch mit 10–20 kg Rohmaterial und ermittelt dadurch die daraus zu gewinnende Menge von Thoriumnitrat.

Thorit (auch Orangit, Monazit usw.) wird am besten nach der von Hintz und Weber (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 27; 1897) im Fresenius'schen Laboratorium ausgearbeiteten Methode untersucht: 1 g der sehr fein geriebenen Substanz wird mit 10–15 ccm rauchender Salzsäure unter Erwärmen aufgeschlossen und die Lösung zur Abscheidung der SiO_2 zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure, digeriert, setzt Wasser hinzu

und filtriert von der SiO_2 ab. Zur Ausfällung von Pb und Cu wird H_2S eingeleitet, abfiltriert, der H_2S aus dem Filtrate fortgekocht, dieses mit 200 ccm Wasser verdünnt und heiß mit der Lösung von 1 g Oxalsäure gefällt. Nach 2 Tagen wird der Niederschlag (Thoroxalat, Ceroxalat usw.) abfiltriert, vollständig ausgewaschen und mit 60 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonoxalat mehrere Stunden im kochenden Wasserbade behandelt. Die darauf mit 300 ccm Wasser verdünnte Lösung wird nach 2 Tagen abfiltriert und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dem eine Spur Ammonoxalat zugesetzt worden ist¹⁾; zu dem Filtrate setzt man 5 ccm starke Salzsäure, erhitzt, filtriert das abgeschiedene Thoroxalat nach zweitägigem Stehen ab, wäscht es mit schwach salzsaurem Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in Thoroxyd (ThO_2) über und wägt dieses. Es ist stets durch geringe Mengen von Ceritoxiden und Yttererde verunreinigt. Zur Trennung hiervon schließt man die geglühte Thorerde mit KHSO_4 auf, löst die Schmelze in salzsaurem Wasser, verdünnt, fällt mit Ammoniak, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure und dampft die Lösung ab. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und 2–3 Tropfen gewöhnlicher Salzsäure auf, verdünnt zu 300 ccm, setzt 3–4 g Natriumthiosulfat hinzu und läßt die Lösung einige Minuten kochen. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag (Thorerde) ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat fällt man durch Ammoniak, wäscht den Niederschlag auf dem Filter aus, löst ihn in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, erhitzt zum Sieden, setzt heiße und konzentrierte Ammonoxalatlösung hinzu, kocht noch einige Minuten, verdünnt stark und läßt längere Zeit in der Kälte stehen. Die abgeschiedenen Oxalate von Ceritoxiden und Yttererde werden darauf abfiltriert, geglüht und das Gewicht der Oxyde von dem der unreinen Thorerde (siehe oben) in Abzug gebracht.

Anmerkung. Die Fällung durch Thiosulfat wird zweckmäßig wiederholt. Das Verfahren hat sich ausgezeichnet bewährt und wird in den maßgebenden Laboratorien allen anderen vorgezogen. Thorit und Orangit enthalten in ausgesuchten Stücken über 50% Thorerde, kommen aber nur in geringen Mengen vor; fast alles Thoriumnitrat wird durch Verarbeitung von Monazitsand dargestellt.

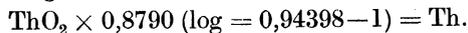
Monazitsand wird ebenfalls nach dem vorstehenden Verfahren untersucht; doch wendet man wegen des geringeren Gehalts desselben an Thorerde (selten über 6–8%) eine größere Einwage an, nämlich 5–20 g. Gewöhnlich wird der Aufschluß des sehr feinen Pulvers durch längeres Erhitzen mit dem gleichen Gewichte konzentrierter H_2SO_4 auf etwa 200° bewirkt und der erkaltete Aufschluß in kleinen Portionen in durch Eis gekühltes Wasser eingetragen.

Die Auskochung mit Ammonoxalatlösung muß mehrfach wiederholt werden, da verhältnismäßig wenig Thoroxalat aus einer großen

¹⁾ Das Auskochen der Oxalate wird mit je 20 ccm kaltgesättigter Ammonoxalat-Lösung so lange wiederholt, wie sich noch wägbare Fällungen von Thoriumoxalat durch Ansäuern des Filtrats (je 100 ccm Vol.) mit je 1,7 ccm Salzsäure erhalten lassen.

Menge von Oxalaten der Ceritoxide und der Yttererde ausgezogen werden soll.

Thoriumbestimmung im Monazitsande nach Benz. In seiner Abhandlung (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 297; 1902) teilt der Verfasser das nachstehende abgekürzte Verfahren mit. 0,5 g gebeutelter Monazitsand werden mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dies am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel befestigt. Nach beendigter Dampfentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen, worauf die erkaltete Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ausgelaugt wird. Nach dem Absetzen filtriert man ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwas konzentrierter Salzsäure, verdünnt und filtriert wieder. Im Filtrat (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure durch Ammoniak größtenteils ab (man gehe hierbei aber nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung hervorzurufen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3–5 g Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstab gerührt wird. Die Oxalate setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man prüft stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammonoxalat keine Fällung mehr erzeugt. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man ab, wäscht die Oxalate mit heißem Wasser aus und spült sie mit möglichst wenig heißem Wasser in eine Porzellanschale. Das Filter wird wiederholt mit heißer konzentrierter Salpetersäure und Wasser abgespritzt und nunmehr der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade beinahe bis zur Trockne abgedampft. Dann gibt man erst einige Kubikzentimeter schwache, dann 10 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt die Schale wieder auf das Wasserbad. Nachdem die Gasentwicklung (bei der Zerstörung der Oxalate) vollständig beendet ist, spült man Uhrglas und Wandung der Schale ab und dampft zur Trockne ab. Zur vollständigen Austreibung der freien Salpetersäure wird das Abdampfen nach dem Zusatze von etwa 20 ccm Wasser wiederholt. Darauf wird der Rückstand mit 20 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung von den Unreinigkeiten durch Filtrieren getrennt, in einem Becherglase unter Zusatz einiger Kubikzentimeter gesättigter Ammonnitratlösung mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, auf 60–80° erhitzt und durch Zusatz von etwa 10 ccm destilliertem, 2–3%igem Wasserstoffsuperoxyd (oder zehnfach verdünntem Perhydrol von Merck) alles Thor als Peroxyd gefällt. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, halb getrocknet, mit dem Filter in einen Platintiegel gebracht, erst bei aufgelegtem Deckel, später ohne denselben bei langsam gesteigerter Temperatur, schließlich stark geglüht und als Thoriumoxyd gewogen.



Drei vom Verfasser mit nur je 0,5 g Substanz ausgeführte Bestim-

mungen ergaben einen Durchschnittsgehalt von 4,60% Thoroxyd in einem brasilianischen Monazitsande; mit diesem Resultate stimmten die durch die unverkürzte Methode (a. a. O.) des Verfassers erhaltenen (4,72—4,58—4,50%, im Mittel also 4,60%) sehr gut überein.

Anmerkung. Gewöhnlich enthält der mittels H_2O_2 erhaltene Niederschlag, nach Wyruboff und Verneuil (Compt. rend. 126, 340; 1898) von der Zusammensetzung $\text{Th}_4\text{O}_7 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, eine sehr kleine Menge von Ce als Peroxyd; um ihn hiervon zu befreien, löst man ihn nach dem Auswaschen in HNO_3 , dampft zur Trockne usw. und fällt nochmals.

Da selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen des getrockneten Niederschlages zum Zwecke der Umwandlung in ThO_2 leicht Verlust durch Verstäuben eintritt, ist es besser, den ausgewaschenen Niederschlag mit wenig Wasser in eine Schale zu spritzen, ihn darin mittels einer Mischung von 2 ccm konzentrierter H_2SO_4 und 3 ccm Wasser, in dem 2 g Jodammon gelöst sind, aufzulösen und die Lösung durch das benutzte Filter zu gießen. Durch das Jodammon wird das Verspritzen bei der Auflösung verhindert. Nunmehr fällt man das Thor aus der verdünnten Lösung durch Ammoniak als Hydroxyd, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt als ThO_2 .

Nach Umfrage in maßgebenden Laboratorien wird die Thiosulfatmethode¹⁾ von Hintz und Weber allgemein angewendet.

Thoriumnitrat. Gute Handelsware stellt eine trockene krümelige Salzmasse von weißer Farbe dar, die beim starken Glühen 47—49% schneeweißes und sehr voluminöses Thoroxyd hinterlassen soll. Das Präparat kommt sehr rein in den Handel; nicht selten enthält es minimale Mengen anderer seltener Erden, gewöhnlich auch Spuren von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure.

Tantal²⁾.

Durch die Anwendung des reinen, zu feinsten Drähten (bis 0,03 mm) ausgezogenen Metalls zur Fabrikation von Lampen für elektrische Beleuchtung (Tantallampen von Siemens und Halske) haben die an Tantal reichsten Mineralien, namentlich der Tantalit, technische Bedeutung erlangt, und sie kommen deshalb auch zur Untersuchung in technischen Laboratorien. Der Tantalit, im wesentlichen Ferrotantalat ($\text{FeO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$), enthält wechselnde Mengen von MnO , auch ist gewöhnlich ein Teil der Tantalsäure darin durch Niobsäure vertreten.

(Umfassende Ausführungen über die Tantalerze und ihr Vorkommen, die Darstellung, die Eigenschaften und die Verwendung des Tantals

¹⁾ Nach den Erfahrungen von Hauser und Wirth (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 484; 1909, „Thor in Monazitsand“) kann das Thor mit völliger Sicherheit von den dreiwertigen Erden nur durch Kochen seiner Lösungen mit Thiosulfat befreit werden. Nach zweimaliger Ausfällung mittels dieses Reagens ist der Niederschlag vollkommen rein.

²⁾ F. P. Treadwell, Qual. Anal. 1921, 500; Muspratts Technische Chemie. IV. Aufl., 6, 1337 ff.; Classen, Ausgewählte Methoden.

gibt P. Breuil in *Le Génie Civil* 57,7 und 25; *Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 57, 27, 45; 1909. Siehe auch: *Mineral Industry*, 17, 799; 1908, über denselben Gegenstand.)

Gang der Untersuchung.

Gewöhnlich wird das feinst gepulverte Mineral durch Schmelzen mit der 8–10fachen Menge KHSO_4 zersetzt und die Schmelze mit Wasser ausgekocht, wobei die Sulfate von Fe, Mn und eventuell Cu in Lösung gehen; der Rückstand besteht aus Ta_2O_5 und Niobsäure (Nb_2O_5), nicht selten verunreinigt durch SnO_2 , WO_3 und SiO_2 . Ist dies der Fall, so werden ihm Sn und Wo durch Digerieren mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entzogen, filtriert, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser ausgewaschen, entstandenes FeS mit heißer Salzsäure entfernt und schließlich die SiO_2 durch Abrauchen mit HF und H_2SO_4 verjagt. Die so gereinigten „Erdsäuren“ löst man unter Erwärmen in starker Flußsäure auf, setzt saures Kaliumfluorid (nach Tighe am besten das Doppelte vom vermutlichen Gewichte der Metalle) zu, worauf dann das Tantal aus der hinreichend konzentrierten Lösung in Form von schwerlöslichen (1 Teil erfordert zur Lösung 200 Teile Wasser) Krystallnadeln von Tantalkaliumfluorid, K_2TaF_7 , ausfällt, während die entsprechende Niobverbindung gelöst bleibt. (Diese Trennung durch fraktionierte Krystallisation gibt leidlich genaue Resultate.) Durch Erhitzen des Doppelfluorids mit dem gleichen Gewichte konzentrierter H_2SO_4 auf 400° , Auskochen des Rückstandes mit Wasser, starkes Glühen des Rückstandes, zuletzt nach Zusatz von Ammoncarbonat, erhält man reine Tantalsäure.

$$\text{Ta}_2\text{O}_5 \times 0,8194 (\log = 0,91351 - 1) = \text{Ta}.$$

Ein eigentliches Aufschließen des Tantalits, unter Bildung von leicht in Wasser löslichem Kalium-Tantalat und -Niobat, kann durch Schmelzen des Erzpulvers mit K_2CO_3 (in hoher Temperatur) oder mit KOH bewirkt werden (siehe unten, Methoden von Giles und von Simpson).

Technische Methode des Laboratoriums von Kunheim u. Co.¹⁾

20 g des feinst gepulverten Materials werden in einer Platinschale mit 200 g KHSO_4 ca. 1 Stunde lang, anfangs bei mäßigem Feuer, später über dem Gebläse geschmolzen. Die Schmelze wird mit viel Wasser ausgekocht, der Rückstand auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Flußsäure (20% HF) behandelt. Hierbei soll er sich ganz auflösen, andernfalls ist das Schmelzen mit Bisulfat usw. zu wiederholen. Die flußsaure Lösung wird auf ca. 70° erwärmt und mit einer kaltesättigten Lösung von saurem Kaliumfluorid so lange versetzt, als noch eine Fällung von Tantalkaliumfluorid erfolgt, was bei dem rasch zu Boden gehenden Niederschlag leicht zu beobachten ist. Während des Erkaltens wird scharf darauf geachtet, ob sich etwa am Rande der Schale feine Nadeln (von Niobkaliumfluorid) zeigen; wenn diese

¹⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung.

auftreten, muß sofort abfiltriert werden, andernfalls bleibt die Schale 2 Stunden stehen. Die Filtration geschieht am besten durch Absaugen auf einem mit einer Siebplatte versehenen Hartgummitrichter. Der Rückstand auf dem Filter wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bleibt vorläufig stehen.

Das Filtrat wird auf die Hälfte eingedampft; erfolgt beim Erkalten eine weitere Ausscheidung, so wird diese als wesentlich aus Kaliumtantalfluorid bestehend angesprochen und nach dem Filtrieren und Waschen mit der Hauptmenge vereinigt.

Die Tantalniederschläge werden nun feucht oder, falls viel Tantal vorhanden ist, getrocknet mit konzentrierter H_2SO_4 in einer Platinschale angerührt und die H_2SO_4 vollkommen abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht. Nach dem Filtrieren wird die zurückgebliebene rohe Tantalsäure abermals in Flußsäure gelöst und die Fällung mit Kaliumbifluorid wiederholt.

Das so gereinigte K_2TaF_7 wird mit konzentrierter H_2SO_4 zerlegt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtriert, der getrocknete Rückstand stark geglüht und dies mit Zusatz von Ammoncarbonat wiederholt, um den Rest von Schwefelsäure sicher zu entfernen. Man wägt ihn als Ta_2O_5 .

Die Bestimmung der Niobsäure erfolgt durch Ausfällen der beim Abscheiden des K_2TaF_7 gesammelten Filtrate mit Ammoniak. Es wird filtriert, der gewaschene Rückstand mit H_2SO_4 abgeraucht, mit Wasser ausgekocht und die Niobsäure nach dem starken Glühen (zuletzt mit Ammoncarbonat) gewogen.

$$Nb_2O_5 \times 0,7004 (\log = 0,84533 - 1) = Nb.$$

Verfahren von W. B. Giles.

(Chem. Zentralbl. 1909, I, 510.)

Das fein gepulverte Material wird in inniger Mischung mit dem $2\frac{1}{2}$ –3fachen Gewichte K_2CO_3 in einem Stahltiegel 1 Stunde lang im Radialgasofen von Griffin geschmolzen. Das Schmelzgut trennt sich leicht vom Tiegel; etwa vorhandenes Zinn haftet an der Wandung. Beim Extrahieren der Schmelze mit heißem Wasser gehen K-Tantalat und -Niobat leicht in Lösung, Fe und Mn bleiben als schwarze Oxyde in Form eines schweren krystallinischen Sandes zurück. (Bei Anwesenheit von viel Zinn wird der Mischung für die Schmelze etwas Ruß oder Weinstein zugesetzt.)

Bei 25 g Substanz beträgt die Lösung ungefähr 1 l. Man setzt 4–5 ccm Kaliumsulfidlösung zu, gießt die schwarze Flüssigkeit in eine Mischung von 80–100 ccm konzentrierter Salzsäure (etwas mehr als der K_2CO_3 -Menge entspricht) mit etwa 900 ccm heißem Wasser und erhitzt zur Abscheidung der Säuren. Man wäscht durch Dekantieren aus, löst in Flußsäure und trennt (wie oben) durch fraktionierte Krystallisation.

Verfahren von Edward S. Simpson.

(Chem. News 99, 243; 1908; Chem. Zentralbl. 1909, I, 150.)

Verfasser schließt in einem Nickel- oder Silbertiegel durch Schmelzen mit einem großen Überschuß von KOH, etwa der 12fachen Menge, auf, extrahiert die Schmelze mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, scheidet die Säurehydrate (wie oben, Giles-Verfahren) durch Kochen aus, löst in HF und scheidet das Tantal als Doppelfluorid (nach Marignac, wie oben) vom Niob. Aus dem Filtrate vom K_2TaF_7 schlägt man das Niob als Hydrat nieder, wägt es als Nb_2O_5 , bestimmt in einer zweiten Portion (man hat die zuerst erhaltene Lösung von der Schmelze geteilt) das Gewicht von $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ und ermittelt die Menge der Tantal-säure aus der Differenz. Zinn, Eisen und Mangan werden in dem salz-sauren Filtrate vom Gemisch der Säurehydrate bestimmt.

Tantalit soll 60% Ta_2O_5 und nicht mehr als 3% Nb_2O_5 enthalten, und frei von Cr sein,

Nachtrag.

Baudisch (Chem. Ztg. 33, 1298; 1909) hat unter der Bezeichnung „Cupferron“ das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins, $C_6H_5N(NO)OH$, als Fällungsmittel für dreiwertiges Eisen und für Kupfer, zugleich zur Trennung dieser beiden Metalle von Nickel und Kobalt, Aluminium und Chrom vorgeschlagen; nach den von zahlreichen Forschern mit diesem, zur Zeit noch kostspieligen Reagens angestellten quantitativen Trennungen ist es in vielen Fällen mit Vorteil anwendbar.

Da infolge seiner Giftigkeit und seiner explosiblen Eigenschaften das Cupferron von Merck, Darmstadt, nicht mehr erzeugt und in den Handel gebracht wird, soll hier nur die Angabe der wichtigsten Literaturstellen, die sich mit der Anwendung des Cupferrons beschäftigen, folgen:

- Biltz und Hödtke (Zeitschr. f. anorg. Chem. 66, 428; 1910).
- Nissenson (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 969; 1910).
- Rothschild (Chem. Ztg. 43, 529; 1919).
- Browns (Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 235; 1917).
- Ferrari (Chem. Zentralbl. 1917, II, 246).

Zur Bestimmung von Schwerspat in Erzen.

Von Dr. Bullnheimer, Frankfurt a. M.

(Private Mitteilung.)

Bullnheimer fand die Fehlerquelle, welche das Auftreten größerer Differenzen zwischen den Befunden verschiedener Laboratorien veranlaßte, in der Löslichkeit des $BaSO_4$ in Salzsäure. Sowohl natürlicher Schwerspat als auch künstlich erzeugtes $BaSO_4$ sind in Salzsäure weit mehr löslich, als gewöhnlich angenommen wird. Durch fünfmaliges Auskochen mit 25%iger Salzsäure konnte von 0,2 g $BaSO_4$ etwas mehr

als die Hälfte in Lösung gebracht werden, also bei einmaligem Auskochen im Durchschnitt rund 0,02 g. Diesem Verhalten muß man insofern Rechnung tragen, daß man entweder nur wenig Salzsäure verwendet oder sie durch Abdampfen möglichst entfernt.

Metallsalze.

Eisensalze.

Eisenvitriol (grüner Vitriol, Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$). Das reine Salz bildet blaß-bläulichgrüne, monokline Prismen, die in trockener Luft schnell verwittern und weiß und undurchsichtig werden; in feuchter Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht allmählich in gelbbraunes basisches Ferrisulfat über.

In Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure ist der Eisenvitriol unlöslich; letztere scheidet aus der konzentrierten wässrigen Lösung $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist sehr beträchtlich; 1 Teil Vitriol wird von $1\frac{1}{2}$ Teilen kaltem und $\frac{1}{3}$ Teil Wasser von 100°C gelöst. Reine wässrige Lösungen von 15°C haben nach den Bestimmungen von Gerlach folgende Gehalte an $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ in Gewichtsprozenten:

$\%$ $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.	$\%$ $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.
1	1,005	15	1,082
2	1,011	20	1,112
3	1,016	25	1,143
4	1,021	30	1,174
5	1,027	35	1,206
10	1,054	40	1,239

Der Gehalt an FeSO_4 wird am besten durch Titration der verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt (siehe „Eisen“, S. 127).

Absichtliche Verunreinigungen des Salzes kommen nicht vor. Eisenoxyd gibt sich in der schwach salzsauren Lösung durch Ferrocyanium und Rhodankalium zu erkennen. Kupfer weist man nach, indem man die durch Salpetersäure in der Siedehitze oxydierte salzsaure Lösung verdünnt, mit Ammoniak fällt und den Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltriert; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringe Mengen werden noch sicher erkannt, wenn man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und einige Tropfen Ferrocyaniumlösung hinzusetzt, wodurch eine rotbraune Fällung oder Trübung von Kupfer-eisencyanür entsteht. Ist der Vitriol kupferhaltig, so leitet man in die verdünnte, salzsaure Lösung von 1–2 g Substanz Schwefelwasserstoff, erwärmt, filtriert das CuS ab, oxydiert das Ferrosalz im Filtrate usw. und fällt das Eisen durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen aus. In dem Filtrate weist man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Zink durch die weiße Fällung von ZnS nach. Ein etwa entstehender schwarzer Niederschlag von NiS ist besonders auf eine Beimischung von ZnS zu

prüfen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenacetatniederschlage beim Zusatze von Natronlauge, Bromwasser und Erhitzen gibt. Zum Nachweise von Tonerde (deren Vorhandensein für manche Verwendungen des Eisenvitriols besonders schädlich ist) behandelt man den Eisenniederschlag mit heißer, reiner Natronlauge (NaOH aus metallischem Natrium hergestellt, in wenig Wasser gelöst) in einer Platinschale, verdünnt, filtriert ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und kocht, wodurch vorhandene Tonerde ausfällt.

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{aq}$). Es wird durch Oxydation einer heißen, stark schwefelsauren Eisenvitriollösung mittels Salpetersäure hergestellt und kommt seltener im festen Zustande (weißliche Salzmasse) als gelöst in Form einer braunen Flüssigkeit von 45—50° B in den Handel, die in der Schwarzfärberei Anwendung findet.

Zur Ermittlung des annähernden Gehaltes der meist durch freie Schwefelsäure und etwas Salpetersäure verunreinigten Lösung (von 15° C) hat Wolff folgende Tabelle aufgestellt:

% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spez. Gew.	% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spez. Gew.
5	1,0426	35	1,3782
10	1,0854	40	1,4506
15	1,1324	45	1,5298
20	1,1825	50	1,6148
25	1,2426	55	1,7050
30	1,3090	60	1,8006

Zur genauen Ermittlung des Fe-Gehaltes wird eine abgewogene Menge (etwa 1 g) der Lösung mit Wasser und Schwefelsäure verdünnt, das Ferrisalz durch Zink reduziert und die abgekühlte Lösung mit Permanganatlösung titriert. In einer anderen kleinen Menge der Substanz bestimmt man die Schwefelsäure gewichtsanalytisch, am besten nach dem Verfahren von Lunge (Bd. I, S. 697 ff.).

Etwas Verunreinigung des Präparates durch Salpetersäure wird durch Entfärbung einiger, zur stark schwefelsauer gemachten Lösung zugesetzten Tropfen von schwefelsaurer Indigolösung in der Hitze konstatiert. Ferrosulfat erkennt man an der Blaufärbung mit einer Lösung von Ferricyankalium, die man mit vorher abgespülten Krystallen frisch bereitet hat. Auf andere Metalle prüft man ebenso, wie für Eisenvitriol angegeben ist.

Eisenalaun (Ferriammoniumsulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$). Im reinen Zustande bildet der Eisenammoniakalaun amethystfarbige Oktaeder, die sich in 3—4 Teilen kaltem Wasser lösen. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschließen; es wird in der Färberei in den Fällen angewendet, wo ein neutrales Ferrisalz gebraucht wird.

Das entsprechende Kalisalz krystallisiert in farblosen Oktaedern und wird für den gleichen Zweck, jedoch viel seltener verwendet.

Ferrinitrat-Lösung von dunkelbrauner Farbe wird ebenfalls als „Eisenbeize“ für die Färberei in den Handel gebracht. Der Gehalt der reinen

Lösung läßt sich durch ihr spezifisches Gewicht feststellen. Gewöhnlich enthält das Präparat reichliche Mengen von Ferrisulfat. Den Gehalt an Fe und Schwefelsäure ermittelt man nach der unter „Ferrisulfat“ aufgeführten Methoden. Zur Bestimmung des HNO_3 -Gehaltes kann man eine abgewogene kleine Quantität der Beize nach dem starken Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Natronlauge kochen, das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlage eindampfen und die Salpetersäure in dieser Nitratlösung, z. B. nach der Methode von Devarda (Bd. I, S. 779ff.) in Ammoniak überführen usw.

Eisenacetate kommen in Form einer durch Auflösen von Eisenspänen in roher Essigsäure dargestellten, grünlichschwarzen Lösung in den Handel, die stark nach Holzteer riecht und das Eisen überwiegend als Ferrosalz enthalten soll. Es wird gewöhnlich nur das spezifische Gewicht dieser Eisenbrühe oder Schwarzbeize festgestellt; dasselbe soll annähernd $15-18^\circ$ Bé betragen.

Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 + \text{aq}$) kommt als feste, gelbe Masse, annähernd nach der Formel: $\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, oder als dunkelbraune Lösung in den Handel. Es wird durch Auflösen von Schmiedeeisen in verdünnter Salzsäure und Oxydation der bis zum spez. Gew. 1,3 eingedampften Lösung mittels Salpetersäure dargestellt. Durch weiteres Eindampfen der konzentrierten Lösung erhält man beim Erkalten das gelbe, feste Eisenchlorid.

Prüfung: Das reine Salz muß sich klar in Wasser lösen; Ferricyankaliumlösung darf keine Blaufärbung (Eisenchlorür) geben. Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak in der Hitze darf nicht blau gefärbt sein (Kupfer) und mit Schwefelammon versetzt, keinen erheblichen Niederschlag (Cu, Zn, Mn) geben. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei der Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes an die schwach erwärmte, konzentrierte Lösung bildet; freies Chlor bzw. salpetrige Säure in der Lösung verursacht Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, wenn man solches dicht über die erwärmte Lösung hält. Den Eisengehalt bestimmt man am besten durch Titration mit Zinnchlorürlösung (siehe „Eisen“, S. 132). Wenn das Präparat Eisenchlorür enthält, oxydiert man dasselbe in einer zweiten Probe durch KClO_3 , kocht alles Chlor fort und titriert nochmals. Aus der Differenz gegenüber der ersten Eisenbestimmung ergibt sich das als FeCl_2 vorhandene Eisen.

Aus dem spezifischen Gewichte der Eisenchloridlösungen ermittelt man den Gehalt an FeCl_3 mittels der von Franz aufgestellten Tabelle.

Temperatur $17,5^\circ \text{C}$.					
% FeCl_3	Spez. Gew.	% FeCl_3	Spez. Gew.	% FeCl_3	Spez. Gew.
2	1,015	14	1,105	26	1,216
4	1,029	16	1,122	28	1,237
6	1,044	18	1,138	30	1,257
8	1,058	20	1,154	32	1,278
10	1,073	22	1,175	34	1,299
12	1,086	24	1,195	36	1,320

$\%$ FeCl_3	Spez. Gew.	$\%$ FeCl_3	Spez. Gew.	$\%$ FeCl_3	Spez. Gew.
38	1,341	46	1,437	54	1,544
40	1,362	48	1,462	56	1,573
42	1,387	50	1,487	58	1,602
44	1,412	52	1,515	60	1,632

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) und Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) siehe S. 1069 u. 1077, Ferrocyanatrium S. 1078.

Aluminiumsalze.

(Siehe S. 567 ff.)

Mangansalze.

Mangansulfat, Manganchlorür und Manganacetat finden beschränkte Anwendung in der Färberei zur Herstellung von Manganbister. Die hierzu benutzten Salze müssen eisenfrei sein, was leicht zu konstatieren ist; ein nie fehlender geringer Kalkgehalt schadet nicht.

Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali, KMnO_4). Das reine Salz bildet schwarzrote, rhombische Krystallnadeln mit grünlichem Metallglanze; es löst sich in 15 Teilen kaltem und 2 Teilen heißem Wasser. Ein speziell für Desinfektionszwecke hergestelltes Präparat kommt als grünliche oder schwärzlich rote, krümelige Masse in den Handel, die K- bzw. Na-Manganat und Permanganat, Manganoxyde, freies Alkali, K- und Na-Nitrat; KClO_3 und KCl enthält.

Prüfung: Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung wird durch Erwärmen mit wenig Oxalsäure (auch durch Zusatz wässriger schweflicher Säure) vollkommen entfärbt und gibt beim Übersättigen mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammon fleischfarbiges Schwefelmangan. Ein Chlorgehalt (Chloride und Chlorate) gibt beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure Chlorentwicklung, die man am schärfsten mittels Jodkaliumstärkepapier nachweist.

Schwefelsäure wird in der mit viel Salzsäure gekochten Lösung des Salzes in gewöhnlicher Weise durch BaCl_2 -Lösung gefällt. Den KMnO_4 -Gehalt reinerer Präparate bestimmt man durch Titration der stark verdünnten Lösung mit einer gestellten sauren Ferrosulfatlösung.

Natriumpermanganat (NaMnO_4). Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, besitzt keine Neigung zum Krystallisieren und kommt als feste, krümelige Masse und in konzentrierten Lösungen in den Handel.

Beide sind stark verunreinigt (siehe oben bei Kaliumpermanganat).

Chromsalze.

Bestimmung des Chroms in Chromsalzen.

Gravimetrisch als Chromoxyd. Lösungen von Chromsalzen werden nach reichlichem Zusatz von NH_4Cl oder NH_4NO_3 mit wenig Ammoniak

übersättigt (besser mit frisch bereitetem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ versetzt) und das Chromhydroxyd durch Kochen ausgefällt, mit ammonitriathaltigem Wasser ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, stark geglüht und als Cr_2O_3 gewogen. War Phosphorsäure zugegen, so geht diese zum großen Teil in den Chromniederschlag. Dieser wird mit Soda und Salpeter geschmolzen, die jetzt alles Cr als Chromat enthaltende Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit HNO_3 angesäuert, mit Ammoniak stark übersättigt und die Phosphorsäure mit Magnesiummischung gefällt. Aus dem Filtrat wird das Chrom nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Bariumchromat gefällt. Nach Heermann (Färberei- und textilchemische Untersuchungen, Berlin, Julius Springer, 1918, 152) fällt man das Chromoxyd am besten nach dem Verfahren von Schoeller und Schrauth (Chem. Ztg. 33, 1237; 1909) mittels Anilin: die 0,1 bis 0,2 g Cr enthaltende Lösung wird auf 300 ccm gebracht, zum Sieden erhitzt und in 3 Portionen mit je 1 ccm Anilin versetzt, nach jedem Zusatz gut durchgerührt und zuletzt 5 Minuten gekocht. Der so entstandene feinkörnige Niederschlag setzt sich sehr gut ab; er wird nach mehrmaligem Dekantieren heiß ausgewaschen usw. wie oben. — Durch Schmelzen mit Na_2O_2 im Porzellantiegel können Chromsalze in Chromate übergeführt werden, in denen man den Cr- oder CrO_3 -Gehalt durch Titration oder gewichtsanalytisch bestimmt. Diese Oxydation von Cr_2O_3 zu CrO_3 kann auch auf nassem Wege bewirkt werden, indem man zu der mit Natron oder Kali versetzten Chromsalzlösung Na_2O_2 in kleinen Portionen gibt, nach der Oxydation den Überschuß von Na_2O_2 durch Kochen unter Einleiten von CO_2 zerstört, abkühlt, mit H_2SO_4 stark ansäuert und die CrO_3 nach S. 554 titriert.

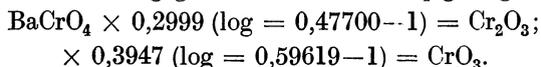
Bestimmung des Chroms und der Chromsäure in Chromaten.

Gravimetrisch als Chromoxyd. Die Fällung der Chromsäure mit neutraler oder schwach salpetersaurer Mercurinitratlösung als Mercurchromat eignet sich besonders für solche Alkalichromate, die frei von Chloriden sind und nur wenig Sulfat enthalten. Es wird kalt durch einen Überschuß der Mercurinitratlösung gefällt, dann zum Sieden erhitzt, das aus dem braunen, basischen Chromat entstandene rote neutrale Salz ($\text{Hg}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) abfiltriert, mit mercurinitriathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, das Filter für sich verascht und der Niederschlag im Porzellantiegel unter gutwirkendem Abzug allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und in Cr_2O_3 übergeführt.

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 \times 1,3160 \text{ (log} = 0,11919) &= \text{CrO}_3; \\ &\times 1,9355 \text{ (log} = 0,28680) = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7; \\ &\times 1,9605 \text{ (log} = 0,29238) = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

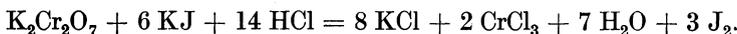
Reduktion und Fällung. Man säuert die etwa 1 g Alkalichromat enthaltende Lösung mit 5 ccm Salzsäure an, setzt wässrige schweflige Säure im Überschuß hinzu, kocht und fällt Chromhydroxyd wie oben, unter Chromisalz.

Bariumfällung eignet sich bei Anwesenheit von Chloriden. Die neutrale oder schwach essigsäure Chromatlösung wird in der Siedehitze mit ganz allmählich zugesetzter Bariumacetatlösung gefällt, der Niederschlag nach einigem Stehen durch einen Goochtiiegel abfiltriert, mit schwachem Alkohol gewaschen, getrocknet, allmählich zum Glühen erhitzt, schließlich stark geglüht und als BaCrO_4 gewogen.



Maßanalytische Bestimmungen. Die beste und billigste Methode ist die von Schwarz (Fresenius, Quant. Analyse I, 381), bestehend in der Reduktion von CrO_3 in der sehr verdünnten, wässrigen und mit H_2SO_4 stark angesäuerten Lösung durch einen Überschuß von abgewogenem Mohrschen Salz und darauffolgende Bestimmung des Überschusses von Ferrosalz durch Titration mit Permanganatlösung. 1 g Mohrsches Salz beansprucht zur Oxydation 0,0851 ($\log = 0,92993 - 2$) g CrO_3 , entsprechend 0,12513 ($\log = 0,09736 - 1$) g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Heermann (Färberei- und textilchemische Untersuchungen, Berlin, Julius Springer, 1918, 153) empfiehlt als sehr genau die jodometrische Methode, bei der nachstehende Umsetzung in der Kälte stattfindet:



Nach der Reduktion des Chromats (5 g Alkalichromat zu 1 l gelöst, 25 ccm davon zur Titration) mit einer sauren KJ-Lösung (4–5 g KJ in 20 ccm 50%iger Schwefelsäure) wird auf 5–600 ccm verdünnt und mit $n/10$ -Thiosulfatlösung und Stärkelösung titriert.

1 ccm $n/10$ -Thiosulfatlösung entspricht 3,33 mg $\text{CrO}_3 = 4,903$ mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4,367$ mg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Gegen die Methode spricht der große Aufwand an Jodkalium.

Kaliumchromat (gelbes oder neutrales chromsaures Kalium, K_2CrO_4 , mit 51,49% CrO_3). Das reine Salz krystallisiert in citronengelben, rhombischen Pyramiden, deren wässrige Lösung auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphthalein neutral reagiert. In Alkohol ist es unlöslich. Es ist manchmal stark durch das isomorphe Kaliumsulfat verunreinigt und gibt dann in der stark salzsauren, wässrigen Lösung mit BaCl_2 -Lösung eine Fällung von BaSO_4 . Zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigung wird die schwach salzsaure, wässrige Lösung mit Bariumchlorid gefällt, der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen und zur Lösung des Bariumchromats mit Salzsäure und Alkohol digeriert. Den CrO_3 -Gehalt bestimmt man, indem man die stark mit Schwefelsäure angesäuerte, wässrige Lösung durch einen Überschuß von Mohrschem Salz reduziert und in der stark verdünnten Lösung das überschüssige Ferrosulfat durch Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert (siehe oben, Methode Schwarz).

Die spezifischen Gewichte wässriger Lösungen von 19,5° C sind nach Kremers, Schiff und Gerlach:

$\frac{\%}{\text{K}_2\text{CrO}_4}$	Spez. Gew.						
1	1,008	11	1,093	21	1,186	31	1,292
2	1,016	12	1,101	22	1,196	32	1,304
3	1,024	13	1,110	23	1,207	33	1,315
4	1,033	14	1,120	24	1,217	34	1,327
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
6	1,049	16	1,138	26	1,238	36	1,351
7	1,058	17	1,147	27	1,249	37	1,363
8	1,066	18	1,157	28	1,259	38	1,375
9	1,075	19	1,167	29	1,270	39	1,387
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

100 Teile Wasser lösen bei

0°	58,90 Teile	40°	66,98 Teile	80°	75,06 Teile
10°	60,92 „	50°	69,00 „	90°	77,08 „
20°	62,94 „	60°	71,02 „	100°	79,10 „
30°	64,96 „	70°	73,04 „		

Natriumchromat ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$). Das sehr leicht in Wasser lösliche Salz krystallisiert aus der auf 52° Bé eingedampften Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden. Es zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfließt. Als Verunreinigungen finden sich Alkalisulfate und Carbonate. Der CrO_3 -Gehalt wird durch Titration nach S. 554 bestimmt.

Kaliumbichromat (rotes oder doppelchromsaures Kalium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Chromkali, mit 68,00% CrO_3). Kommt in schön gelbroten, triklinen Krystallen in den Handel, die gewöhnlich durch etwas Kaliumsulfat verunreinigt sind, auch einen geringen Rückstand beim Auflösen in Wasser hinterlassen. Es ist (wie das neutrale Salz) in der Rotglut schmelzbar und wird in sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt. Das feste Salz und die wässrige Lösung sind sehr giftig und ätzen stark. In Alkohol ist es unlöslich.

100 Teile Wasser lösen nach Alluard bei

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0°	4,6 Teile	40°	25,9 Teile
10°	7,4 „	50°	35,0 „
20°	12,4 „	60°	45,0 „
30°	18,4 „	70°	56,7 „
		80°	68,6 Teile
		90°	81,1 „
		100°	94,1 „

Die spezifischen Gewichte und Gehalte der Lösungen von 19,5° C sind nach Kremers und Gerlach:

$\frac{\%}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	Spez. Gew.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,087
3	1,022	8	1,056	13	1,095
4	1,030	9	1,065	14	1,102
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Für die Handelsware wird ein CrO_3 -Gehalt von 67,5—68,0% garantiert; man bestimmt die CrO_3 durch Titration und den SO_3 -Gehalt gewichtsanalytisch.

Freie Chromsäure gibt sich durch die Blaufärbung der Ätherschicht beim Schütteln der wässrigen Lösung (5 g in 50 ccm Wasser) mit 20 ccm Äther und 10 ccm säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd zu erkennen.

Natriumbichromat, Chromnatron ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mit 76,36% CrO_3). Das reine Salz kommt in hyazinthroten, triklinen Prismen mit 2 H_2O kristallisiert (mit 67,1% CrO_3 -Gehalt) in den Handel; dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfließen leicht, schmelzen etwas über 100° C und verlieren dabei das Krystallwasser. In größter Menge wird es indessen im entwässerten Zustande als eine bröckelige Masse bzw. in Platten und verunreinigt durch Natriumsulfat, unlösliche kohlige Substanzen usw. in den Verkehr gebracht, deren CrO_3 -Gehalt 73—74% betragen soll.

Man bestimmt in der Regel nur den CrO_3 -Gehalt durch Titration. Reine, wässrige Lösungen haben folgende spezifische Gewichte und Gehalte:

% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spez. Gew.	% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spez. Gew.
1	1,007	30	1,208
5	1,035	35	1,245
10	1,071	40	1,280
15	1,105	45	1,313
20	1,141	50	1,343
25	1,171		

Chromfluorid ($\text{CrF}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$). Das Fluorid und seine Doppelsalze dissoziieren leicht in wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, und werden als Beizmittel in der Färberei und im Zeugdruck angewendet. Im Handel kommt das Fluorid als luftbeständiges, dunkelgrünes Pulver vor, das in hölzernen oder kupfernen Gefäßen in Wasser gelöst wird.

Den Cr_2O_3 -Gehalt bestimmt man nach S. 552f. Zur Fluorjonbestimmung wird das sodahaltige Filtrat vom Chromhydroxyd in der Siedehitze mit überschüssigem CaCl_2 in Lösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag von $\text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3$ im Platintiegel mäßig geglüht, mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, das ungelöste CaF_2 nach dem Glühen gewogen oder durch Abrauchen mit H_2SO_4 in CaSO_4 übergeführt und als solches gewogen.

$$\text{CaF}_2 \times 0,4866 (\log = 0,68713 - 1) = \text{F};$$

$$\text{CaSO}_4 \times 0,2792 (\log = 0,44583 - 1) = \text{F}.$$

Chromacetat, Chromchlorid, Chromisulfat, Chrombisulfit, Chromammonsulfit, Chromformiat, Chromnitrat usw. finden ebenfalls als Chrombeizen ausgedehnte Anwendung in der Färberei usw.

Chromalaun ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, mit 15,24% Cr_2O_3 , 9,43% K_2O , 32,06% SO_3). Das Präparat bildet große Oktaeder, die im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte dunkelviolet gefärbt erscheinen. In 100 Teilen kaltem Wasser lösen sich etwa 20 Teile mit

bläulich-violetter Farbe auf; durch Kochen wird die Lösung grün und gibt nach dem Eindampfen erst Krystalle, wenn sie längere Zeit in der Kälte gestanden hat. Der Chromalaun entsteht in großen Massen als Abfallprodukt aus der zu Oxydationszwecken, z. B. bei der Fabrikation von Anthrachinon usw., benutzten Mischung von Kaliumchromatlösungen und Schwefelsäure.

Den Cr_2O_3 -Gehalt bestimmt man nach S. 552f. Etwaige Verunreinigung des Alauns durch Kaliumsulfat ergibt sich aus der wie gewöhnlich ausgeführten SO_3 -Bestimmung und der Ermittlung des Glühverlustes (Wasser) bei mäßiger Hitze.

Zinksalze.

Zinkvitriol ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$). Im reinen Zustande bildet das Salz farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle, die in trockener Luft schnell verwittern und beim schnellen Erhitzen im Krystallwasser schmelzen. Aus Lösungen von 30°C krystallisiert es mit 6 Molekülen Wasser; diese verliert das Salz beim Erhitzen auf wenig über 100°C , während das letzte Wasser erst beim gelinden Glühen fortgeht.

In starker Glühhitze zersetzt sich der Zinkvitriol in ZnO , SO_2 und O. Das rohe Salz kommt in Platten und Kegeln in den Handel, die man aus geschmolzenen Krystallen hergestellt hat.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat; seltener finden sich kleine Mengen der Sulfate von Cu, Fe, Ca, Mg und Cd darin. Mangan und Eisen scheiden sich beim Übersättigen der wässerigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyde aus.

Die Ware darf weder mit gelbem noch mit rotem Blutlaugensalz Blaufärbung oder -fällung geben.

Kupfer und Cadmium werden durch Schwefelwasserstoff aus der mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung gefällt. Die unerhebliche Verunreinigung durch CaSO_4 und MgSO_4 beeinträchtigt die technische Verwendung des Vitriols nicht.

100 Teile Wasser lösen

bei	ZnSO_4	$\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	bei	ZnSO_4	$\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
0°	43,02	115,22	60°	74,20	313,48
10°	48,36	138,21	70°	79,25	369,36
20°	53,13	161,49	80°	84,60	442,62
30°	58,40	190,90	90°	89,78	533,02
40°	63,52	224,05	100°	95,03	653,59
50°	68,75	263,84			

Spezifische Gewichte und Gehalte wässeriger Lösungen bei 15°C .

$\% \text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.	$\% \text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.
5	1,029	35	1,231
10	1,059	40	1,271
15	1,091	45	1,310
20	1,124	50	1,352
25	1,167	55	1,399
30	1,193	60	1,445

Zinkchlorid (ZnCl_2). Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende weißliche Masse vom spez. Gew. 2,75 (Zinkbutter), die sehr hygroskopisch ist, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, bei 100° schmilzt und in der Rotglut destilliert. Es entzieht organischen Substanzen die Elemente des Wassers, verkohlt Holz, verwandelt in konzentrierter Lösung Papier in Pergamentpapier und wirkt höchst ätzend. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die konzentrierten wässrigen Lösungen von Chlorzink, ebenfalls Handelsware, prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr spezifisches Gewicht.

Die Gehalte und spezifischen Gewichte wässriger Lösungen bei $19,5^\circ\text{C}$ sind nach Krämer:

% ZnCl_2	Spez. Gew.	% ZnCl_2	Spez. Gew.
5	1,045	35	1,352
10	1,091	40	1,420
15	1,137	45	1,488
20	1,186	50	1,566
25	1,238	55	1,650
30	1,291	60	1,740

Zinkacetat, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, kleine, perlmutterglänzende Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser, und wird als Beizmittel in der Färberei angewendet. Auf Verunreinigungen prüft man es wie den Zinkvitriol.

Zinkbisulfit, $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$, kommt als 20° Bé starke Lösung in den Handel.

Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Farbloses, zerfließliches Salz.

Kupfersalze.

Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$). Das Salz kommt in großen, hellblauen und durchsichtigen triklinen Krystallen in den Handel, die in trockener Luft oberflächlich verwittern. Am häufigsten ist der Vitriol durch Ferrosulfat verunreinigt, seltener durch erhebliche Mengen von Zink- und Nickelsulfat; fast immer enthält er Spuren von Wismut, Arsen und Antimon. Gewöhnlich prüft man nur auf Freisein von Eisen, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt. Zur genauen Untersuchung empfiehlt sich die Harnesche Methode der „Handelskupferanalyse“ (siehe S. 353 u. f.). Fällt man aus der Lösung einer abgewogenen Menge (3–5 g) des Salzes das Kupfer elektrolytisch aus, so geben sich hierbei schon nennenswerte Mengen von Arsen und Antimon zu erkennen (siehe S. 54).

Beim Erhitzen auf ca. 200°C verliert der Kupfervitriol alles Wasser und gibt ein weißliches, sehr hygroskopisches Pulver. In Alkohol ist er unlöslich. 100 Teile Wasser lösen nach Poggiale bei

10°	20°	40°	80°	100°	
36,9	42,3	56,9	118,0	203,3	Tl. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
20,9	23,5	30,3	53,1	75,3	Tl. CuSO_4

Gehalt und spezifisches Gewicht der Lösungen bei 15° C.

$\frac{\%}{\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}}$	Spez. Gew.
1	1,007	10	1,069	19	1,144
2	1,013	11	1,076	20	1,152
3	1,020	12	1,084	21	1,160
4	1,027	13	1,091	22	1,169
5	1,033	14	1,096	23	1,177
6	1,040	15	1,114	24	1,185
7	1,048	16	1,121	25	1,193
8	1,055	17	1,129		
9	1,062	18	1,137		

Kupferchlorid (CuCl_2 , krystallisiert: $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Gewöhnlich wird es nur auf einen Eisengehalt geprüft, (wie Kupfervitriol, siehe oben) und der Kupfergehalt durch Abdampfen und Abrauchen einer in Wasser gelösten Einwage von 1–2 g mit überschüssiger H_2SO_4 , Aufnehmen mit Wasser und Zusatz von HNO_3 (nach S. 51 f.) elektrolytisch bestimmt. Verunreinigende Alkalisalze (NaCl usw.) bestimmt man, indem man das Kupfer aus der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat vom CuS abdampft. Das reine, wasserhaltige Salz bildet schön grüne, rhombische Prismen oder Nadeln; das durch Erhitzen über 100° entwässerte Chlorid bildet eine braune, sehr hygroskopische Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Wässrige Lösungen von 17,5° C haben nach Franz folgende Gehalte:

$\frac{\%}{\text{CuCl}_2}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{CuCl}_2}$	Spez. Gew.	$\frac{\%}{\text{CuCl}_2}$	Spez. Gew.
2	1,018	16	1,170	30	1,362
4	1,036	18	1,195	32	1,395
6	1,055	20	1,222	34	1,429
8	1,073	22	1,250	36	1,462
10	1,092	24	1,278	38	1,495
12	1,118	26	1,306	40	1,528
14	1,144	28	1,334		

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die bei niedriger Temperatur erhaltene Verbindung mit 6 H_2O schmilzt schon bei ca. 30° C und bildet hellblaue tafelförmige Krystalle; in geringerer Kälte erhält man dunkelblaue, prismatische Krystalle des Salzes mit 3 H_2O , die bei 115° C schmelzen. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Als Verunreinigungen finden sich vor: Nitrats von Pb, Zn und Na, sowie Sulfate von Cu und Na. Die nicht absichtlich verunreinigte Handelsware soll bis zu 7% an Verunreinigungen enthalten.

Blei kann man durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure als Sulfat abscheiden und bestimmen; aus dem Filtrat vom PbSO_4 fällt man das Kupfer elektrolytisch, aus der entkupferten Lösung das Zink (nach dem Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak)

durch Schwefelwasserstoff als ZnS. Das Filtrat von ZnS wird eingedampft, die Ammonsalze verjagt und in dem Glührückstande Ca, Mg und Alkalisalze bestimmt. Zur SO_3 -Bestimmung wird eine besondere Portion wiederholt mit Salzsäure abgedampft und die verdünnte salzsaure Lösung heiß durch BaCl_2 -Lösung gefällt.

Kupferacetat (krystallisierter Grünspan, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Das in dunkel-blaugrünen Krystallen in den Handel kommende Salz ist gewöhnlich sehr rein und nur durch eine minimale Menge Eisen verunreinigt. Man prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Basisch essigsäures Kupfer, Grünspan, blauer Grünspan $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, der eigentliche oder „französische Grünspan“ bildet blaue Schuppen und Nadeln und ist wasserunlöslich. Er soll sich in reiner, verdünnter HNO_3 klar und ohne Aufbrausen lösen. Seine häufigste Verunreinigung ist etwas Eisen.

Holzessigsäures Kupfer wird nur vereinzelt verwendet.

Bleisalze.

Bleiacetat (Bleizucker, essigsäures Blei, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Der reine, weiße Bleizucker krystallisiert in farblosen Tafeln oder Säulen, die in trockener Luft verwittern, allmählich Wasser und etwas Essigsäure unter Aufnahme von Kohlensäure verlieren. Frisch bereitetes Salz löst sich vollkommen klar in Wasser; die Lösung des verwitterten Salzes ist durch Bleicarbonat getrübt, das man durch einige Tropfen Essigsäure auflöst. Bei 75°C schmilzt das Salz im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 280° . 1 Teil Salz löst sich bei 15° in 1,5 Teilen Wasser, bei 40° in 1 Teil, bei 100° in 0,5 Teilen. Alkohol löst etwa $\frac{1}{5}$ seines Gewichts; in Äther ist es unlöslich. Fällt man die Lösung durch Schwefelwasserstoff, so darf das Filtrat vom PbS keinen Abdampfückstand hinterlassen (Eisen). Auf Kupfer prüft man, indem man eine konzentrierte wässrige Lösung des Salzes durch Schwefelsäure fällt und das eingedampfte Filtrat vom PbSO_4 mit Ammoniak übersättigt.

Brauner Bleizucker. Dieses aus rohem Holzessig und Glätte hergestellte Präparat kommt im geschmolzenen Zustande in unregelmäßigen Stücken in den Handel. Man bestimmt den Bleigehalt durch Ausfällung aus der Lösung des Salzes mittels Schwefelsäure.

Den Essigsäuregehalt im Bleizucker und Bleiessig bestimmt man nach Salomon, indem man die Lösungen mit titrierter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalëin stark alkalisch macht und den Überschub mit gestellter, gleichwertiger Essigsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Aus der Differenz ergibt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleiessig wird zunächst mit titrierter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Überschub zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitriert.

Fresenius fällt die Auflösung von 5 g Bleizucker in Wasser in einem $\frac{1}{4}$ -l-Kolben durch einen gemessenen kleinen Überschub von

Schwefelsäure, schwenkt um, füllt zur Marke auf, setzt noch so viel Wasser hinzu, wie dem Volumen des aufgefallenen Bleisulfats (spez. Gew. 6,3) entspricht, schüttelt und filtriert durch ein trockenes Filter. Aus einem Fünftel des Filtrats (50 ccm) fällt man die Schwefelsäure durch Bariumchloridlösung, wägt das Bariumsulfat und findet so aus der zur Fällung des Bleies verbrauchten Schwefelsäure den Bleigehalt des Acetats. Weitere 50 ccm werden mit Normalalkali titriert, die Schwefelsäure in Abzug gebracht, und dadurch der Essigsäuregehalt des Bleiacetats ermittelt.

Bleieisig, basisch essigsäures Blei, wird durch Auflösen von 1 Teil Bleiglätte in der heißen, wässrigen Lösung von 2–3 Teilen Bleizucker hergestellt. Prüfung des Handelsprodukts wie die des Bleizuckers.

Bleichromat, Chromgelb, PbCrO_4 , kommt als Paste oder Pulver in den Handel und dient als Druckfarbe, ebenso das basische Bleichromat oder Chromorange.

Man bestimmt den Gehalt an CrO_3 in beiden (nach Schwarz) durch inniges Verreiben mit überschüssigem Mohrschen Salz und Salzsäure, Verdünnen mit viel Wasser und Titrieren des Überschusses von Ferrosalz mit Permanganatlösung.

Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Das Salz kommt in farblosen oder weißen, regulären Krystallen (Oktaeder und Kombination von Oktaeder und Würfel) in den Handel, die selten nennenswert verunreinigt sind. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die bei 20°C gesättigte Lösung (spez. Gew. 1,415) enthält 37% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Schwache Salpetersäure und 90%iger Alkohol lösen nur geringe Mengen; in starker Salpetersäure und absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure in Sulfat über und untersucht den beim Verdampfen des Filtrats vom PbSO_4 etwa verbleibenden Rückstand auf Cu, Fe und Ca.

Bleisulfat, PbSO_4 . Rohes Bleisulfat wird in großen Massen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumacetat und Ferriacetatlösungen in den Kattundruckereien erhalten und zum größten Teil an Bleihütten verkauft. Kleinere Mengen werden zu Bleifarben (Bleiweiß, Chromgelb, Mennige) verarbeitet. Es kommt als wasserhaltige und bräunlich gefärbte Masse in den Handel, die Färbung rührt von dem zur Umsetzung mit Alaun oder Eisenalaun verwendeten holzessigsäuren Blei her. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehalts. Man löst eine Durchschnittsprobe von einigen Gramm in einer heißen konzentrierten Lösung von Ammonacetat, filtriert und fällt aus der verdünnten Lösung durch Schwefelsäure reines Bleisulfat oder titriert den Bleigehalt in der mit einem geringen Überschuß von Ammonacetat hergestellten Lösung heiß mit Ammonmolybdatlösung nach Alexander (S. 388). Auf den Hüttenwerken probiert man die Ware auch auf trockenem Wege, durch Schmelzen mit Pottasche, Mehl und Eisen (s. „Bleiprobe“, S. 381 u. f.).

Zinnsalze.

Zinnchlorür (Zinnsalz, $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$). Die Handelsware besteht aus fettglänzenden, farblosen oder blaß gelblichweißen Krystallnadeln, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Zentrifugieren befreit sind. Gewöhnlich enthält es nur die dem zur Herstellung verwendeten Zinn und der Salzsäure entstammenden Verunreinigungen in geringer Menge; sehr selten ist es durch Bittersalz oder Zinkvitriol verfälscht.

Nur das frisch bereitete Präparat löst sich in wenig Wasser und in absolutem Alkohol vollkommen auf; längere Zeit der Luft ausgesetzte Ware enthält in Wasser unlösliches Oxychlorid, das durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit Zinnzusatz wieder in SnCl_2 übergeführt wird.

Beim starken Verdünnen der wässerigen Lösung scheidet sich reichlich Oxychlorür, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, ab; mit Salzsäure, Salmiak oder Weinsäure versetzte Lösungen bleiben klar. Das feste Salz und seine Lösungen nehmen begierig Sauerstoff aus der Luft auf. Meist wird ein Gesamtzinngesamtgehalt von 51—52% garantiert; chemisch reines Zinnsalz enthält 52,6% Zinn, 31,43% Chlor, 15,97% Wasser.

Untersuchung. Man bestimmt den SnCl_2 -Gehalt, indem man eine abgewogene Menge des Salzes in heiße, salzsaure Eisenchloridlösung (im Überschuß angewendet) einträgt und in der abgekühlten sehr stark verdünnten, mit Schwefelsäure und Natriumsulfat oder Mangansulfat versetzten Lösung das entstandene Eisenchlorür mit Permanganatlösung titriert (siehe „Eisen“, S. 132).

Nach Lenssen wird die mit Seignettesalz und einer Lösung von NaHCO_3 versetzte kalte Zinnsalzlösung mit Jodlösung nach dem Zusatze frisch bereiteter Stärkelösung bis zum Eintritte der Blaufärbung titriert; 253,84 Teile Jod entsprechen 118,7 Teilen Zinn.

Verunreinigungen durch Blei, Kupfer, Zink und Eisen bleiben als Schwefelmetalle zurück, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung des Salzes mit einer reichlichen Menge von gelbem Schwefelammon versetzt und einige Zeit erwärmt. Schwefelsaure Salze veranlassen Fällung von BaSO_4 in der stark salzsauren verdünnten Lösung. Nach Merz bleiben Zinksulfat und Magnesiumsulfat als krystallinische Teilchen ungelöst zurück, wenn man einige Gramm des Salzes mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols verrührt; etwa vorhandenes Zinn-oxychlorid bleibt hierbei in Flocken ungelöst.

Die Gehalte der mit Salzsäure versetzten wässerigen Lösungen lassen sich annähernd aus ihrem spezifischen Gewichte ermitteln.

Gerlach hat für Lösungen von 15° C folgende Tabelle aufgestellt:

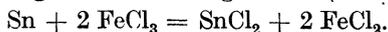
$\%$ SnCl_2 + $2 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.						
2	1,013	12	1,083	22	1,161	32	1,249
4	1,026	14	1,097	24	1,177	34	1,268
6	1,040	16	1,113	26	1,194	36	1,288
8	1,054	18	1,128	28	1,212	38	1,309
10	1,068	20	1,144	30	1,230	40	1,330

$\frac{\%}{+ 2 \text{ H}_2\text{O}}$ SnCl ₂	Spez. Gew.	$\frac{\%}{+ 2 \text{ H}_2\text{O}}$ SnCl ₂	Spez. Gew.	$\frac{\%}{+ 2 \text{ H}_2\text{O}}$ SnCl ₂	Spez. Gew.	$\frac{\%}{+ 2 \text{ H}_2\text{O}}$ SnCl ₂	Spez. Gew.
42	1,352	52	1,471	62	1,613	72	1,783
44	1,374	54	1,497	64	1,644	74	1,821
46	1,397	56	1,525	66	1,677	75	1,840
48	1,421	58	1,554	68	1,711		
50	1,445	60	1,582	70	1,745		

Zinnchlorid (Doppelchlorzinn, SnCl₄). Die reine, flüssige, schwere Verbindung kommt selten in den Handel; weit häufiger kommt es als wasserhaltige Salzmasse und in konzentrierten Lösungen vor. Lösungen von Zinn in Königswasser werden in der Färberei salpetersaures Zinn, Zinnkomposition, Zinnsolution, Physik, Scharlachkomposition, Rosiersalz usw. genannt und sind gewöhnlich durch freie Salpetersäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Kochsalz und Zinnchlorür verunreinigt oder absichtlich (mit den drei letztgenannten Verbindungen) versetzt. Mit 5 H₂O bildet das Chlorid eine weiße Salzmasse, „Chlorzinn fest“ des Handels, während „Chlorzinn flüssig“ eine 50–60° Bé starke Lösung darstellt.

Prüfung. Zinnchlorür gibt sich beim Zusatze von Sublimatlösung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Kalomel) zu erkennen; Kupfer, Blei, Zn und Fe bleiben als Schwefelmetalle bei der Behandlung mit Ammoniak und Schwefelammon oder Schwefelnatrium im Überschuß zurück. Alkalisalze erhält man neben Zn- und Fe-Salzen, wenn man das Zinn aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat abdampft. Salpetersäure weist man durch ein Stückchen Eisenvitriol nach, der die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung rot färbt.

Den Gesamt-Zinngehalt findet man, indem man einen Streifen von reinem, starkem Zinkblech etwa 12 Stunden in der Lösung stehen läßt, das ausgefallte schwammige Zinn mit einem Haarpinsel herunterbringt, es auswäscht, in heißer Eisenchloridlösung auflöst und das entstandene Eisenchlorür in der abgekühlten Lösung titriert (siehe oben, Zinnchlorür).



Man kann das Zinn auch in Salzsäure lösen und in der Lösung nach dem Verfahren von Lenssen oder dem von Victor mitgeteilten Verfahren („Zinn“, S. 419) titrieren.

In einer besonderen Probe titriert man das vorhandene Zinnchlorür nach demselben Verfahren und findet so das in dem Präparate enthaltene Zinnchlorid aus der Differenz beider Zinnbestimmungen.

Bei dem heutigen Stande der Fabrikation muß gute Handelsware frei sein von HNO₃, freiem Chlor, Zinnchlorür und Metazinnssäure und darf neben wenig Eisen nur Spuren von Blei, Schwefelsäure und Chlornatrium enthalten.

Wenn die Zinnchloridlösung nicht erheblich verunreinigt ist, läßt sich ihr annähernder Gehalt aus dem spezifischen Gewicht feststellen. Man benutzt hierzu die nachstehende Tabelle von Gerlach; Temperatur der Lösungen 15° C.

$\%$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.	$\%$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gew.
5	1,030	45	1,320
10	1,059	50	1,366
15	1,091	55	1,416
20	1,124	60	1,468
25	1,158	65	1,526
30	1,195	70	1,587
35	1,235	80	1,727
40	1,276	90	1,893

Ammonzinnchlorid (Pinksalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$). Dieses Präparat bildet schöne weiße Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Man prüft (wie oben) auf den Zinngehalt, da das Salz häufig einen Überschuß von Salmiak enthält. Es wird vielfach als Ersatz für das stärker ätzende Zinnchlorid in der Färberei usw. verwendet.

Natriumstannat (zinnsaures Natron, Präpariersalz, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$). Das reine Salz bildet farblose Krystalle; die gewöhnliche Handelsware pflegt durch Soda und Ätznatron verunreinigt zu sein, ist auch nicht selten arsenhaltig. Man bestimmt den Zinngehalt durch Ausfällen mittels Aluminium oder Zink aus der salzsauren Auflösung von 1 g Substanz, Lösen des ausgewaschenen Zinns in Salzsäure und Titrieren nach dem Verfahren von Lenssen (S. 562). Auf Arsen prüft man mit Benutzung eines einfachen Marshschen Apparates.

Antimonverbindungen.

Antimonoxyd. Das weiße Pulver soll sich nahezu vollständig in heißer Weinsäurelösung auflösen.

Brechweinstein, Antimonylkaliumtartrat, weinsaures Antimonoxydkali, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Das Salz kommt in kleinen Krystallen, pulverisiert und in Stücken in den Handel; der Gehalt an Sb_2O_3 beträgt meist 43%, während das ganz reine Präparat 43,4% enthält. Es ist, wie alle löslichen Antimonverbindungen giftig. Selbst bei normalem Antimongehalt kann es durch andere Antimonverbindungen (Doppelfluoride) mit höherem Antimongehalt verfälscht sein. Es soll ganz eisenfrei sein. Zur Prüfung wird der Gehalt an dreiwertigem Antimon jodometrisch (nach S. 454) ermittelt; den Gehalt an Weinsäure ermittelt man nach Heermann (Färberei- und textilchemische Untersuchungen; S. 84). 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 7 Teile Salz, bei 100° 53 Teile.

Natriumbrechweinstein wird seltener verwendet, ist leichter löslich in Wasser. Die Volumgewichte von Brechweinsteinlösungen bei 17,5° finden sich in Heermann (l. c.) S. 184.

Brechweinsteinersatzmittel, namentlich Antimondoppelfluoride, werden häufig angewendet, sind aber wegen ihrer stärker sauren Wirkung im Kattundruck und in der Halbseidenfärberei zu vermeiden. Die Oxalate geben mit hartem Wasser unerwünschte Kalkfällung. Sie alle sollen eisenfrei sein.

Antimonkaliumoxalat, $K_3Sb(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ ist leicht wasserlöslich und enthält 23,7% Sb_2O_3 .

Antimonnatriumoxalat mit 25,4% Sb_2O_3 ist ebenfalls Handelsware.

Antimonnatriumfluorid, Doppelantimonfluorid, „Patentsalz“, $SbF_3 + NaF$, entsprechend 66% Sb_2O_3 , ist krystallinisch, leicht wasserlöslich, schwach sauer, wird vor der Verwendung mit 25% seines Gewichts an Krystallsoda versetzt, wobei die Lösung noch klar bleiben soll. Es kommt sehr rein in den Handel, ist jedoch auf SO_3 zu prüfen.

Antimonammonfluorid, „Patentsalz“, $SbF_3 + NH_4F$ ist der Na-Verbindung sehr ähnlich im Verhalten, doch nicht ebenso rein darstellbar.

Antimonfluorid-Ammonsulfat, de Haëns „Antimonsalz“, $SbF_3 + (NH_4)_2SO_4$; 47% Sb_2O_3 . Dieses Salz bildet luftbeständige Krystalle, von denen sich 140 Teile in 100 Teilen Wasser lösen. Zu einem Bade von 100 l Wasser mit 400 g Antimonsalz wird zur Abstumpfung der Säure 200 g Krystallsoda gegeben.

Silber- und Goldsalze.

Silbernitrat (Höllenstein, $AgNO_3$). Das reine Salz krystallisiert wasserfrei in großen, farblosen rhombischen Tafeln, die sich, wenn Staub hinzutreten kann, am Licht schwärzen. Bei 218° C schmilzt das Nitrat und erstarrt zu einer krystallinisch-strahligen Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen bei:

0°	19,5°	54°	85°	100°
121,9	227,3	500	714	1111 Teile $AgNO_3$.

Prüfung. Das reine Salz löst sich vollkommen klar in Wasser auf, die farblose Lösung darf sich beim starken Übersättigen mit Ammoniak nicht trüben (Blei, Wismut) oder bläulich färben (Kupfer).

Den Silbergehalt bestimmt man gewichtsanalytisch als Chlorsilber, maßanalytisch durch Titration mit Rhodanammonlösung nach der Methode von Volhard (siehe S. 269). Das für chirurgische Zwecke in Stengeln (Ätztifte) in den Handel kommende Salz ist von solchen, die für den gleichen Zweck durch Zusammenschmelzen mit Kaliumnitrat hergestellt werden, durch das Aussehen nicht zu unterscheiden. Man berechnet den Salpetergehalt entweder aus dem Resultate der Silbernitratbestimmung (als Differenz an 100%), oder man bestimmt in dem Abdampfungsrückstande des Filtrates vom Chlorsilber das Chlorkalium und berechnet daraus das Kaliumnitrat. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Salpeter, wenn man einen Streifen Fließpapier mit der wässrigen Lösung tränkt, trocknet und verascht, an der stark alkalischen Reaktion des Rückstandes.

Goldchlorid ($AuCl_3$) bildet eine gelbbraune, zerfließliche Masse, die sich leicht und mit gelbroter Farbe in Wasser, Alkohol und Äther löst.

Goldchlorwasserstoffsäure ($HAuCl_4 + 4 H_2O$) bildet lange, gelbe Krystallnadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen im bedeckten Porzellan-

tiegel bis zum starken Glühen hinterlassen beide Präparate reines Gold, das reine Chlorid (AuCl_3) 64,96%, die salzsaure Verbindung 47,85%.

Natriumgoldchlorid (Goldsalz, $\text{NaAuCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$). Das Salz kristallisiert in goldgelben, rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Der Goldgehalt beträgt 49,5%. Es ist in Wasser leicht löslich.

Kaliumgoldchlorid ($\text{KAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) u. **Ammongoldchlorid** ($2\text{NH}_4\text{AuCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) sind gelbe, gut kristallisierende Salze, die wie das „Goldsalz“ verwendet werden.

Untersuchung. Zur Goldbestimmung erhitzt man eine kleine Einwage (Goldchlorid ist sehr hygroskopisch und muß im Wägegläschen abgewogen werden) der mit dem halben Gewichte Soda gemischten Salze in einem bedeckten Porzellantiegel allmählich zum Glühen, läßt erkalten, löst die Salze in heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Gold. Von Verunreinigungen findet sich nur Kupfer in Spuren vor. Zur Bestimmung desselben fällt man das Gold aus der salzsauren Lösung der Goldverbindung durch Zusatz von reinem Eisenvitriol unter Erwärmen aus und leitet in das Filtrat längere Zeit Schwefelwasserstoff.

Tonerdepräparate.

Von

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt¹⁾.

Als Rohmaterial für diese Industrie dient hauptsächlich Kaolin, Bauxit und natürlicher und künstlicher Kryolith. Die Untersuchung des ersteren wird nach den im Abschnitt „Keramische Rohmaterialien“ beschriebenen Methoden vorgenommen. Es sei hier nur bemerkt, daß nach Papier-Ztg. 1904, 259 der Verein französischer Papierfabrikanten einen Feuchtigkeitsgehalt von 10⁰/₀ im Kaolin für zulässig erklärt hat, während in Deutschland 8⁰/₀, in England 5–6⁰/₀ für annehmbar gerechnet werden.

A. Bauxit.

Nach Mitteilungen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen wird in ihren Werken die Bauxitanalyse nach folgenden Angaben durchgeführt:

2 g des feinst gepulverten Bauxits werden in einer Porzellanschale mit 25–30 ccm Wasser übergossen und unter Umrühren 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Man bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt mit kleiner Flamme anfangs unter öfterem Umrühren, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man läßt dann erkalten, verdünnt mit kaltem Wasser auf 250–300 ccm, filtriert in einen 500-ccm-Kolben und füllt auf 500 ccm auf (Filtrat A).

Der Rückstand, der aus, SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 besteht, wird geglüht und gewogen, hierauf mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, wieder geglüht und gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt die Kieselsäure. Der Abrauchrückstand ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) wird mit Bisulfat aufgeschlossen, die Schmelze unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in lauwarmem Wasser gelöst und darin die Titansäure colorimetrisch bestimmt (siehe unten).

Manche Bauxite, z. B. die ungarischen, werden von Schwefelsäure sehr unvollkommen aufgeschlossen; zur vollständigen Aufschließung

¹⁾ Vgl. Bd. I, S. 3, Fußnote.

müssen dieselben mit Na-Bisulfat geschmolzen werden. Man verwende hierzu vorteilhafterweise einen etwas größeren Platintiegel. Hierbei geht immer etwas Platin in Lösung, welche dann bei der Eisentitration nach Reinhardt-Zimmermann unangenehm stört (siehe auch L. Brandt (Chem. Ztg. 39, 553; 1915). Deshalb nimmt die Aluminium-Industrie A. G. Neuhausen die Aufschließung der Bauxite in neuerer Zeit mit Ätznatron im Nickeltiegel oder im Aluminiumtiegel (von mindestens 2 mm Wandstärke und gut 30 ccm Inhalt) vor, da geschmolzenes resp. im Schmelzflusse befindliches Ätznatron Aluminium kaum angreift.

Hierzu werden 10 g Ätznatron (womöglich SiO_2 frei, andernfalls ist der SiO_2 -Gehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen) im Al-Tiegel erhitzt bis die Masse ruhig fließt und dann 2 g Bauxit aufs feinste gepulvert, in die Schmelze eingetragen. Nun erwärmt man etwa 20–30 Minuten, bei höherem Titansäuregehalt auch länger, mit kleiner Flamme unter öfterem Umrühren mit einem Aluminiumspatel. Am Ende erhitzt man ganz kurze Zeit etwas stärker und gießt die nun dünnflüssige Schmelze in ein Aluminiumtellerchen zu einem Kuchen; den Al-Tiegel mit noch anhaftender Schmelze läßt man etwas erkalten und taucht ihn dann in einer guten Porzellanschale in etwa 200 ccm schwefelsäurehaltiges Wasser. Die verdünnte Schwefelsäure löst die Schmelzreste verhältnismäßig rasch, ohne das Aluminium stark anzugreifen. Der Al-Tiegel wird dann herausgenommen und gut abgespritzt, der Schmelzkuchen vom Al-Tellerchen in die Schale gegeben, die nötige Menge konzentrierte Schwefelsäure (25 ccm bis 30 ccm) zugefügt und nach dem Lösen des Kuchens bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. (Es kommt vor, daß sich das in der Schmelze befindliche Eisenoxyd in der Schwefelsäure schwer und nur unvollkommen löst; man gibt in diesem Falle 10–15 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und erhitzt wie angegeben bis zum Rauchen der Schwefelsäure.) Die nach dem Erkalten und Verdünnen abgeschiedene Kieselsäure soll frei sein von Titansäure, die sich im Filtrate befindet (Filtrat A, wie S. 567).

Vom Filtrat A werden nach gutem Durchmischen 200 ccm = 0,8 g zur Eisenoxydbestimmung, der Rest zur Titansäurebestimmung verwendet.

Die Eisenbestimmung neben Tonerde und Titansäure erfolgt nach Reinhardt-Zimmermann (siehe S. 131 und Bd. I, S. 146), indem 200 ccm des Filtrats A in einem ca. 800 ccm fassenden Becherglas zum Sieden erhitzt werden. Man entfernt hierauf die Flamme, fügt 20 ccm konzentrierte Salzsäure zu und reduziert die noch heiße Lösung durch tropfenweises Zufügen einer in einer Bürette befindlichen Zinnchlorürlösung (250 g krystallisiertes Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 1000 ccm verdünnt), bis die Lösung eben entfärbt ist, kühlt etwas ab und fügt sofort 10 ccm Mercurichloridlösung (gesättigte Lösung des reinen Salzes) zu, verdünnt auf ca. 600 ccm, fügt 20 ccm einer sauren Mangansulfatlösung (67 g krystallisiertes Mangansulfat in 500 ccm Wasser gelöst, hierzu 138 ccm Phosphorsäure spez. Gew. 1,7 zugefügt, zu diesem Gemisch 130 ccm konzentrierte Schwefelsäure gegeben und auf 1000 ccm verdünnt) zu und titriert mit einer auf

gleiche Weise eingestellten Permanganatlösung auf schwach rosa. Wenn die durch Mercurichlorid erzeugte Fällung sehr stark oder gar grau gefärbt ist, so ist die Probe zu verwerfen¹⁾.

In einem anderen aliquoten Teile des Filtrats A wird die Titansäure colorimetrisch nach A. Weller (Ber. 15, 2592; 1882, siehe auch Treadwell, Quant. Analyse, 1921, 86, 432) bestimmt. Diese Methode beruht darauf, daß eine saure Lösung von Titansäure mit Wasserstoffsperoxyd (das durch Percarbonat erzeugt werden kann) eine rotgelbe Farbe annimmt. Die im Bauxit normal vorkommenden Eisenmengen beeinträchtigen, besonders in schwefelsaurer Lösung, die Reaktion nicht. Größere Eisenmengen oder salzsaure Eisenlösungen machen die Reaktion unsicher. Zufügen von Phosphorsäure verbessert in diesem Falle die Resultate. Fluorwasserstoff verursacht ungenaue Resultate; Wasserstoffsperoxyd, das aus Bariumsperoxyd mittels Kieselfluorwasserstoffsäure hergestellt wurde, ist daher für die Methode von Weller unbrauchbar. (Über den Einfluß des Fluors bei der Titanbestimmung nach Weller vgl. man Merwin, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1944, daselbst weitere Literaturangaben. Über die Empfindlichkeit der Wellerschen Titanbestimmungsreaktion siehe Wells, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 2170; 1911.) Die colorimetrisch zu untersuchende Lösung muß mindestens 5% Schwefelsäure enthalten; ein Überschuß davon ist unschädlich.

Zur Durchführung der colorimetrischen Titansäurebestimmung bedarf man einer oder mehrerer Titansulfatvergleichslösungen. Für die Bauxitanalyse genügt in der Regel eine solche, welche in 1 ccm 0,0001 g TiO_2 enthält. Zu ihrer Herstellung bringt man etwa 0,1200 g reine Titansäure in einen Porzellantiegel und glüht vorsichtig bis zur Erreichung konstanten Gewichts. Man hätte z. B. bei der letzten Wägung 0,1146 g gefunden. Man schließt nun mit Bisulfat auf, löst die Schmelze in kalter, verdünnter Schwefelsäure und füllt mit 5%iger Schwefelsäure auf 1146 ccm auf, nachdem man durch Wasserstoffsperoxyd oder Percarbonat die gelbe Färbung hervorgerufen hat. Die Vergleichslösung ist in einer dunklen Flasche im Dunkeln aufzubewahren.

Vom Filtrat A (S. 567 u. 568) werden 100 oder 200 ccm in einen 300-ccm-Kolben gegossen, etwas Wasserstoffsperoxyd oder Percarbonat und Schwefelsäure zugefügt und auf 300 ccm aufgefüllt. Zur Vergleichung der erhaltenen Lösung benützt man zwei gleichweite Zylinder von 100 ccm Inhalt. Von jeder der beiden Lösungen nimmt man z. B. 30 ccm, fügt zur dunkleren von 5 zu 5 ccm Wasser, bis die beiden Lösungen in den Zylindern gleiche Farbe zeigen. Aus dem Gehalte der Vergleichslösung und der Menge des zugesetzten Wassers läßt sich der Titansäuregehalt

¹⁾ Charitschkow (Chem.-Ztg. 35, 463; 1911) trennt Eisen von Tonerde, indem er in der neutralen oder schwachsauren Lösung das Eisen zu Ferrosalz reduziert, das beim Schütteln mit einer Benzin-Naphthensäurelösung in diese als naphthensaures Salz übergeht, während das Aluminiumion in der wässrigen Schicht verbleibt. Man kann aber auch die Trennung durch Erhitzen der beiden Oxyde in einem Gemisch von Luft und Salzsäuregas im Quarzschiffchen vornehmen. Hierbei verflüchtigt sich das Eisenchlorid, während die Tonerde quantitativ zurückbleibt (siehe Borck, Chem.-Ztg. 38, 7; 1914).

leicht ermitteln, der nach Zufügung der Menge Titansäure im Abbrauchrückstand (siehe S. 567), den Gesamttitansäuregehalt ergibt.

Größere Titansäuremengen werden nach Thornton (S. 571) gravimetrisch bestimmt.

Die Feuchtigkeit wird durch Erhitzen von 3–5 g Bauxit im Platintiegel auf 100° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Durch Glühen ergibt die Gewichts Differenz chemisch gebundenes Wasser und organische Substanz.

Die erhaltenen Resultate werden auf das bei 100° getrocknete Material umgerechnet. Die Differenz von 100 ergibt die Tonerde, welche durch Ammoniakfällung von 100 ccm des Filtrates A und Abzug der in Lösung gegangenen Titansäure und Eisenoxyd direkt bestimmt werden kann.

Über die Bauxitanalyse haben wir ferner von Herrn P. Kienlen in Aix-en-Provence folgende, aus langer Praxis stammende Mitteilungen empfangen.

Eine Probe Bauxit glüht man 15 Minuten vor dem Gebläse, um das chemisch gebundene Wasser + organische Substanz zu ermitteln.

Man trocknet 2,5 g feinst gepulverten Bauxit 8 Stunden bei 100° und kocht ihn mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Säure, 1 Wasser) unter gutem Umschütteln zur Vermeidung von Krustenbildung, bis sich Dämpfe von SO₃ entwickeln. (Martin, Chem. Zentralbl. 1913, I, 2178, schließt Bauxit durch Abrauchen mit einem Gemisch von 1 Vol.-Teil Königswasser und 2 Vol.-Teilen Schwefelsäure (50° Bé) auf dem Sandbade bis zur Abscheidung fester Sulfate auf.) Nach vollständigem Erkalten schüttet man den Brei von Sulfaten in 300 ccm kalten Wassers, unter Vermeidung von starker Temperaturerhöhung (wodurch TiO₂ niederfallen würde), setzt 10 ccm Salzsäure zu und digeriert 6 Stunden unter Umschütteln. Dann filtriert man die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die noch ganz wenig Al₂O₃ und eine Spur TiO₂ enthalten kann; die Lösung und Waschwasser bringt man auf 500 ccm. Die geglühte und gewogene rohe Kieselsäure wird mit 3–4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 2 ccm Flußsäure eingedampft und geglüht; der Gewichtsverlust zeigt die SiO₂. Der Rückstand kann ohne merklichen Fehler = Al₂O₃ gesetzt werden; für ganz genaue Arbeit schmilzt man ihn mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in kaltem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, neutralisiert fast vollständig, verdünnt stark und schlägt die TiO₂ durch zweistündiges Kochen nieder.

Von den oben erhaltenen 500 ccm der von der SiO₂ getrennten Lösung entnimmt man 200 ccm (= 1 g Bauxit), neutralisiert mit Soda bis zum Entstehen eines geringen Niederschlages, den man durch wenig verdünnte Schwefelsäure wieder auflöst, reduziert das Eisenoxyd zu Oxydul durch Natriumbisulfid oder gasförmige SO₂, verdünnt auf 400 bis 450 ccm und kocht 2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch wässrige Lösung von SO₂. Unter diesen Umständen fällt alle Titansäure frei von Eisen nieder; nach dem Erkalten füllt man auf 500 ccm auf und gießt durch ein trockenes Filter. Darauf wäscht man die TiO₂ mit warmem, etwas salmiakhaltigem Wasser, hält aber

das Waschwasser von dem ersten Filtrat getrennt; die TiO_2 wird dann getrocknet, stark geblüht und gewogen.

Von dem obigen Filtrat kocht man 125 ccm (= 0,25 g Bauxit) bis zur Entfernung der SO_2 , setzt noch ein wenig reines Zink zu, verdünnt stark und titriert die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Permanganat.

Zur Bestimmung von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure zusammen versetzt man 25 ccm der ersten Lösung (= 0,125 g Bauxit) mit ein wenig rauchender Salpetersäure und Salzsäure, verdünnt stark und schlägt mit Ammoniak im Kochen nieder. Lineau (Chem. Ztg. 29, 584; 1905) empfiehlt nach Friedheim, kochend tropfenweise mit Ammoniak bis zum Auftreten deutlichen Geruches und darauf tropfenweise mit Essigsäure bis zum Verschwinden des Geruches zu versetzen. Nach kurzem Kochen läßt man absitzen, dekantiert, filtriert, wäscht mit siedendem Wasser aus und wägt. Durch Abziehen der früher gefundenen TiO_2 und Fe_2O_3 erfährt man das Al_2O_3 . Man kann auch Eisen und Tonerde durch andere bekannte Methoden trennen. Zweckmäßig erscheint u. a. hierfür die Methode von Barbier (Chem. Zentralbl. 1911, I, 352). Hiernach wird die Lösung mit einem geringen Überschusse an Natriumacetat versetzt und dann so lange von einer 10%igen Natriumhydro-sulfidlösung zugefügt, bis die rötliche Farbe verschwunden ist. Erhitzt man nunmehr zum Sieden, dann fällt nur das Aluminium aus, während das Eisen als Oxydulsalz gelöst bleibt. Über die Anwendung des Cupferrons zur Trennung von Eisenoxyd und Tonerde vgl. Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 35; 1911).

Thornton (Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 375; 1914) hat das Cupferron zur Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure benutzt und bei größeren Titanmengen, welche zweckmäßigerweise nicht mehr kolorimetrisch bestimmt werden, sehr gute Resultate erhalten. Die vorgeschriebene Arbeitsweise ist die folgende: Zu der Titan, Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthaltenden Lösung, deren Volumen nicht größer als 100 ccm sein soll, setzt man wenigstens die vierfache Menge an Weinsäure von dem Gesamtgewicht der vorhandenen vier Oxyde. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, wieder mit 2 ccm Schwefelsäure (1:1) angesäuert und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie farblos geworden ist. Wenn das Eisensalz nicht vorher in dieser Weise reduziert wird, fällt ein Teil des Titans mit aus. Nach der Reduktion setzt man Ammoniak in deutlichem Überschusse zu und leitet weiter Schwefelwasserstoff ein, wobei aber die Lösung gegen Reagenspapier alkalisch bleiben muß. Das Ferrosulfid wird abfiltriert und mit sehr verdünntem, farblosem Schwefelammon etwa 10 mal ausgewaschen. Zum Filtrat setzt man 40 ccm Schwefelsäure (1:1), kocht den Schwefelwasserstoff weg, verdünnt die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung auf 400 ccm und versetzt langsam und unter Umrühren mit einer 6%igen Lösung von Cupferron. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, prüft man die klare Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen des Reagens. Die Bildung eines weißen Niederschlags von Nitrosophenylhydroxylamin zeigt die beendete Ausfällung an,

während die Entstehung einer gelben Trübung die Unvollständigkeit der Fällung beweist. Es ist zweckmäßig, das Filtrat in gleicher Weise zu prüfen. Den Niederschlag sammelt man auf einem Papierfilter unter schwachem Saugen und wäscht ihn 20 mal mit verdünnter Salzsäure (100 ccm Salzsäure von spez. Gew. 1,20 auf 1 l) aus. Man bringt den trocken gesaugten Niederschlag mit dem Filter in einen Platintiegel und trocknet bei 110° C. Dann erhitzt man den nicht ganz bedeckten Tiegel mit sehr kleiner Flamme, steigert hierauf die Hitze ein wenig und glüht das nach dem Wegbrennen der Kohle verbleibende Titanoxyd auf dem Mékerbrenner bis zur Gewichtskonstanz.

Nach Baud (*Revue gén. chim. pure et appl.* 6, 368, durch *Chem. Zentralbl.* 1903, II, 967) gehen bei der beschriebenen Methode Korund und Titansäure in den in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Rückstand. Nach ihm löst man 2 g Substanz in, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, ohne zu kochen, filtriert in einen Literkolben, wäscht den Rückstand, trocknet ihn, schmilzt mit 1–2 g Kaliumbisulfat einige Minuten lang, löst in heißem Wasser und filtriert in den gleichen Kolben. Nun ist die Kieselsäure völlig rein. Im Filtrat bestimmt man das Titan colorimetrisch, auf Grund der Farbenreaktion mit Wasserstoffsperoxyd (s. S. 569). Oder man titriert das Titan durch Kaliumpermanganat, nachdem es durch Zink zu Ti_2O_3 reduziert worden ist.

Für Bauxit schreiben Schneider und Lipp (*Jurisch, Fabrication der schwefelsauren Tonerde*, Berlin 1904, 45) vor, ihn mit 5 bis 10 Teilen Soda zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser aufzuweichen, mit Schwefelsäure einzudampfen, bis die überschüssige Säure zu verdampfen anfängt, zu verdünnen, die ausgeschiedene Kieselsäure von der Lösung abzufiltrieren, im Filtrat Eisenoxyd von Tonerde und Titansäure zu trennen. Durch Kochen der Lösung fällt dann die Tonerde zusammen mit der Titansäure aus; man löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt die Tonerde durch Ätznatron aus.

Taurel (*Ann. Chim. anal. appl.* 9, 323; 1904; s. a. *Chem. Zentralbl.* 1904, II, 1251) benutzt bei der Bauxitanalyse eine Beobachtung von Leclère (*C. r.* 137, 50; 1903), wonach Titansäure gleichzeitig mit Kieselsäure aus ameisenaurer Lösung ausfällt. Nach Taurel schmilzt man 2 g Bauxit mit 8–10 g kohlensaurem Natronkali bis zum ruhigen Fluß, nimmt mit Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf, dampft bis zur Bildung weißer Nebel ein, löst in Wasser und filtriert die Kieselsäureflocken ab.

Sollen nur Titansäure und Eisenoxyd bestimmt werden, so bringt man das Filtrat auf 1000 ccm, läßt 100 ccm davon in 10 ccm Ammoniak und 50 ccm Wasser eintropfen, kocht auf, filtriert durch ein gehärtetes Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt nochmals mit Ammoniak, säuert mit Ameisensäure an, gibt 5 ccm im Überschuß und 1 g Natriumsulfit zu oder leitet Schwefeldioxyd durch und kocht 1 Stunde, wodurch Titansäure gefällt wird. Die Titansäure wird geglüht und gewogen. Zum Filtrat fügt man die 8–10fache Menge Ammonicitrat oder -tartrat (auf Tonerde berechnet) zu, übersättigt mit Ammoniak und fällt das Eisen durch Schwefelammon,

erhitzt auf etwa 80°, läßt kurze Zeit absitzen und filtriert. Der Niederschlag enthält das Eisenoxyd. In einem aliquoten Teile des Filtrates von der Titansäure werden Tonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gemeinsam gefällt, von dem erhaltenen Niederschlag das wie oben in citronensaurer Lösung bestimmte Eisenoxyd abgezogen und aus der Differenz die Tonerde ermittelt.

Die Trennung größerer Mengen Titansäure von Tonerde erfolgt am besten nach der Methode von Gooch (s. Treadwell, Quant. Analyse, 1921, 99), die darauf beruht, daß beim Kochen einer alkaliacetathaltigen, stark essigsäuren Lösung alles Titan als basisches Acetat abgeschieden wird, während Tonerde in Lösung bleibt. Bei größeren Mengen Aluminiumion muß die Fällung wiederholt werden.

Über die Analyse von titan- und zirkonhaltigen Bauxiten vgl. man Gallo (Chem. Zentralbl. 1907, I, 1600).

Betriebskontrolle¹⁾.

Rohschmelze. 10 g der fein gemahlene Schmelze werden zu 500 ccm gelöst, 25 ccm hiervon heiß mit Kohlendioxyd behandelt. Das Tonerdehydrat wird abfiltriert, heiß gewaschen und als Al_2O_3 gewogen. Das Filtrat wird mit $n/2$ -Salzsäure titriert. 1 ccm $n/2$ -HCl = 0,0155 (log = 0,19033 - 2) g Na_2O .

Der Rückstand von der Aufschließung des Bauxits durch Soda oder Natronlauge enthält alles Eisenoxyd, einen Teil der Kieselsäure, alle Titansäure (als Natriumsalz) und mehr oder weniger lösliche oder unlösliche Verbindungen von Natron mit Tonerde und Kieselsäure. Man bestimmt darin meist Eisenoxyd, Tonerde und lösliches Natron. Man kocht 2 g des Rückstandes mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 3 ccm Wasser, bis die rote Farbe verschwunden ist, verdünnt ein wenig, filtriert und bringt auf 100 ccm. Davon werden 10 ccm mit Permanganat (nach Reduktion) auf Eisen titriert, in 20 ccm Tonerde + Eisenoxyd zusammen durch Ammoniak ausgefällt und gewogen. Das lösliche Natron bestimmt man durch Kochen mit Salmiak und Auffangen der NH_3 -Dämpfe in titrierter Salzsäure (vgl. Knoblauch, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 161; 1882). — Lufttrockene Rückstände enthalten 3–4% Na_2O und 5–6% Al_2O_3 .

Aluminatlauge. Bei guter Fabrikation soll diese auf 1 Mol. Al_2O_3 (102,2) 1,75–1,8 Mol. Na_2O (62,0) enthalten. Die starken, zum Niederschlagen bereiten Laugen zeigen 35–36° Bé (heiß gemessen) und enthalten meist 170–175 g Na_2O im Liter. Man verdünnt davon 10 ccm auf 100 ccm und entnimmt davon wieder 10 ccm. Hierin bestimmt man das Natron durch Titrieren mit Phenolphthalein und Normal-säure im Kochen, die Tonerde gewichtsanalytisch durch Niederschlagen der mit HCl sauer gemachten Lösung mit Ammoniak, oder in folgender Weise: Man säuert 10 ccm (= 1 ccm der ursprünglichen Lauge) genau mit Salzsäure an, bis der Niederschlag von Tonerde sich darin

¹⁾ Nach Angabe von P. Kienlen.

aufgelöst hat, setzt Natriumacetatlösung und freie Essigsäure zu, dann 40 ccm einer $n/_{10}$ -Lösung (20,91 g im Liter) von Ammonnatriumphosphat, worin 1 ccm = 0,00511 Al_2O_3 anzeigt, bringt zum Kochen und titriert ohne Filtrieren mit Uranacetatlösung zurück (s. S. 584).

Filterpresse - Kuchen. Man bestimmt darin (in 25 g) das lösliche Natron wie oben (im Rückstande) durch Destillieren mit Salmiak und Auffangen des NH_3 in titrierter Salzsäure.

B. Kryolith.

Die Untersuchung von Kryolith (Natriumaluminiumfluorid, $AlF_3 \cdot 3 NaF$) erstreckt sich für gewöhnlich auf die Bestimmung des Gehaltes an Aluminium, Natrium, Eisen, Kieselsäure und Fluor. Zur Ermittlung des Aluminium- und Natriumgehaltes wird der Kryolith mit Schwefelsäure abgeraucht und die Untersuchung wie bei schwefelsaurer Tonerde (S. 582) und Natriumaluminat (S. 591) beschrieben durchgeführt. Hinrichsen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 58, 83; 1908) macht auf die großen Fehler der Aluminiumbestimmung bei Anwesenheit von Fluor aufmerksam. Durch die Bildung von Ammonfluorid bei der Ammoniakfällung kann Aluminiumhydroxyd nach $Al(OH)_3 + 3 NH_4F \rightleftharpoons AlF_3 + 3 NH_4OH$ gelöst werden. Demnach muß der bei Aufschließung mit Schwefelsäure entstandene fluoridhaltige Rückstand zur Überführung in Aluminiumoxyd schwach geglüht werden.

Bei der Verwendung des Kryoliths für die Darstellung des Aluminiums kommt es besonders auf das Freisein von Silicium und Eisen an.

1. Die Silicium- und Eisenbestimmung erfolgt vorteilhaft nach dem Verfahren von Fresenius und Hintz (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 324; 1889).

Als Zersetzungsgefäß dient eine U-förmig gebogene, starkwandige Bleiröhre von etwa 19 cm Höhe, 2,6 cm lichter Weite bei 0,5 cm Wandstärke, deren unterer, gebogener Teil in ein Sandbad gebettet wird. Die Schenkel des Zersetzungsrohres sind mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welche engere Bleiröhren luftdicht eingesetzt sind. Ein Schenkel wird mit einer Schwefelsäurewaschflasche verbunden, an dem anderen sind zwei dem Zersetzungsgefäß ähnliche, aber engere Bleiröhren von 2 cm lichter Weite angeschlossen. Die Verbindung mit diesen wird unter Ausschluß von Glas nur durch Gummistopfen, Bleirohr und Kautschukschlauch bewirkt. Die letzte Bleiröhre steht in Verbindung mit einer mit Wasser abgesperrten gläsernen U-Röhre und dann mit einem Aspirator, mit dessen Hilfe man einen langsamen Luftstrom durch den Apparat leitet.

Vor dem Gebrauch erhitzt man zweckmäßig das bleierne Zersetzungsgefäß mit Schwefelsäure auf 200° , wodurch seine Wände sich mit einem schützenden Überzug von Bleisulfat bedecken, der auch nach Reinigung mit Wasser verbleibt.

Zur Ausführung einer Bestimmung beschickt man die beiden engeren Röhren mit Ammoniak, gibt die abgewogene Menge der Substanz — etwa 5 g — in das Zersetzungsgefäß, übergießt sie mit etwa 15 g kon-

zentrierter Schwefelsäure und sorgt für luftdichten Schluß des Apparates. Man läßt nun mittels des Aspirators einen langsamen Luftstrom durch den Apparat passieren und schließt den Kryolith durch 2stündiges Erhitzen des Sandbades auf 200° auf. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Zersetzungsgefäßes in eine Platinschale und bringt durch Erhitzen, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, die Tonerdeverbindung usw. in Lösung.

Der verbleibende Rückstand, welcher die Hauptmenge der Kieselsäure enthält, wird abfiltriert, ausgewaschen und mit Soda geschmolzen. Der wässrige Auszug der Schmelze wird mit Salzsäure beinahe, aber nicht völlig neutralisiert und durch Abdampfen die Kieselsäure zum größten Teile abgeschieden. Zum Filtrat fügt man eine Auflösung von Zinkcarbonat in Ammoniak zu und engt die Flüssigkeit bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks ein. Die Abscheidung der Kieselsäure aus dem zuletzt erhaltenen Niederschlag geschieht in bekannter Weise, durch Lösen in Salpetersäure, Abdampfen, Aufnehmen mit Salpetersäure und Abfiltrieren der zurückbleibenden Kieselsäure. Der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze wird in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden.

Das als Fluorsilicium verflüchtigte Silicium ist in den mit Ammoniak beschickten Röhren zurückgehalten worden. Ein eventuell entstandener Niederschlag, aus Schwefelblei und schwefelsaurem Blei bestehend, wird abfiltriert, das Filter samt Niederschlag eingäschert, die Asche mit wenigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure abgeraucht und das gebildete Bleisulfat mit Ammonacetat ausgezogen., Ein eventuell verbleibender Rückstand wird der zu wägenden Kieselsäure zugefügt.

Die ammoniakalische Lösung versetzt man mit so viel Soda, daß auch nach dem Verdampfen des Ammoniaks die Reaktion deutlich alkalisch bleibt und scheidet, wie oben beschrieben, die Kieselsäure mit ammoniakalischer Zinkcarbonatlösung ab.

Nach der Methode des Österr. Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig¹⁾ wird Kieselsäure dadurch bestimmt, daß sie durch mehrfach wiederholte Destillation mit absolut kieselsäurefreier Flußsäure aus einem kleinen Platingoldapparat (90% Au + 10% Pt) als Kieselfluorwasserstoffsäure abgetrieben und im Destillat (das in silbernen mit Gummistopfen verschlossenen U-Röhren aufgefangen wird) entweder titrimetrisch oder zweckmäßig durch Fällung mittels Zinkoxydammoniak aus der ganz schwach alkalisch gemachten Lösung bestimmt wird.

Bei Gegenwart von Alkalien, wie sie im Kryolith vorhanden sind, ist zur Verhinderung der Bildung von Alkalisilicofluoriden, welche bei der Einwirkung von Flußsäure auf den Kryolith entstehen bzw. zur Zersetzung gebildeter Silicofluoride, bei der Destillation mit Flußsäure eine Zugabe von Schwefelsäure notwendig, um die Basen sicher in Sulfate überzuführen. Das Destillationsverfahren eignet sich nicht nur

¹⁾ Privatmitteilung.

für Kryolith, sondern ist allgemein als Kieselsäurebestimmungsmethode zu gebrauchen. Nach einer weiteren Methode des Österr. Vereins erfolgt die Bestimmung der Kieselsäure durch Extraktion mit kiesel-säurefreier Flußsäure in der Wärme. Im Filtrat wird die gelöste Kieselsäure wie oben im Destillat bestimmt.

Über eine andere Bestimmung der Kieselsäure in Kryolith vgl. man Öttel (Chem. Ztg. 15, 121; 1891).

2. Den Eisengehalt in Kryolith ermittelt man durch Aufschließen mit Schwefelsäure und Abtrennen des unlöslichen Rückstandes vom schwefelsauren Filtrat. Dieser Rückstand wird mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und die Kieselsäure mit Salzsäure abgeschieden. Die salzsaure und die zuerst erhaltene schwefelsaure Lösung werden vereinigt und mit Chlorwasser alles Eisen in die Ferristufe oxydiert.

Durch Eintragen dieser Flüssigkeit in konzentrierte heiße Kalilauge erhält man einen Niederschlag, der gut ausgewaschen und in Salzsäure gelöst wird. In dieser Lösung kann nach erfolgter Reduktion das Eisen maßanalytisch mit Permanganat bestimmt werden oder aber gravimetrisch durch Zusatz von Weinsteinsäure, Fällung des Schwefeleisens durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammon und Überführung des Schwefeleisens in Eisenoxyd.

3. Fluorbestimmung.

a) Maßanalytische Bestimmungsmethoden.

Greeff¹⁾ (Dissertation Leipzig, Ber. 46, 2511; 1913) hat folgende, für die Untersuchung des Kryoliths mit Vorteil anwendbare Methode ausgearbeitet:

1 g gebeutelter Kryolith wird nach Treadwell (Quant. Anal. 1921, 403) in einem geräumigen Platintiegel mit 2½ g ebenfalls gebeutelter Kieselsäure und 6 g Kaliumnatriumcarbonat anfänglich bei gelinderer Temperatur vorsichtig (wegen starker Kohlendioxydentwicklung), dann höher bis zur ruhig fließenden Schmelze, am Schluß zweckmäßig vor dem Gebläse, erhitzt. Die noch flüssige, vollständig klare Schmelze wird in ca. 150 ccm Wasser gegossen, der Tiegel mit anhaftender Schmelze zugefügt und das Ganze unter öfterem Umrühren ½ Stunde am Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Becherglases wird in einem 250-ccm-Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt und von der erkalteten und gut geschüttelten Lösung 100 ccm (0,4 g Kryolith) abfiltriert, diese mit Phenolphthalein und verdünnter Salzsäure neutralisiert, erhitzt und so lange Normalsalzsäure zugefügt, bis auch nach längerem Kochen die Lösung farblos bleibt. Schon während des Neutralisierens wird unter ständigem Lufteinleiten bis auf ca. 50 ccm eingedampft. Nach erfolgtem Abkühlen wird die genau neutrale Lösung (Prüfen durch Zusatz eines Tropfens n/1-NaOH und n/1-HCl) in einem Erlenmeyerkolben mit 20 g chemisch reinem Natriumchlorid versetzt, 5 ccm Kaliumrhodanidlösung (1 Teil Kaliumrhodanid auf 5 Teilen Wasser gelöst) zugefügt und mit einer Eisenchloridlösung auf schwach Gelb titriert.

¹⁾ Privatmitteilung des Österr. Vereins für chem. und metallurg. Produktion Aussig.

(Die Eisenchloridlösung wird durch Lösen von ungefähr 100 g käuflichem, reinem, ungefähr 50⁰/₀igen Eisenchlorid in 500 ccm Wasser hergestellt.)

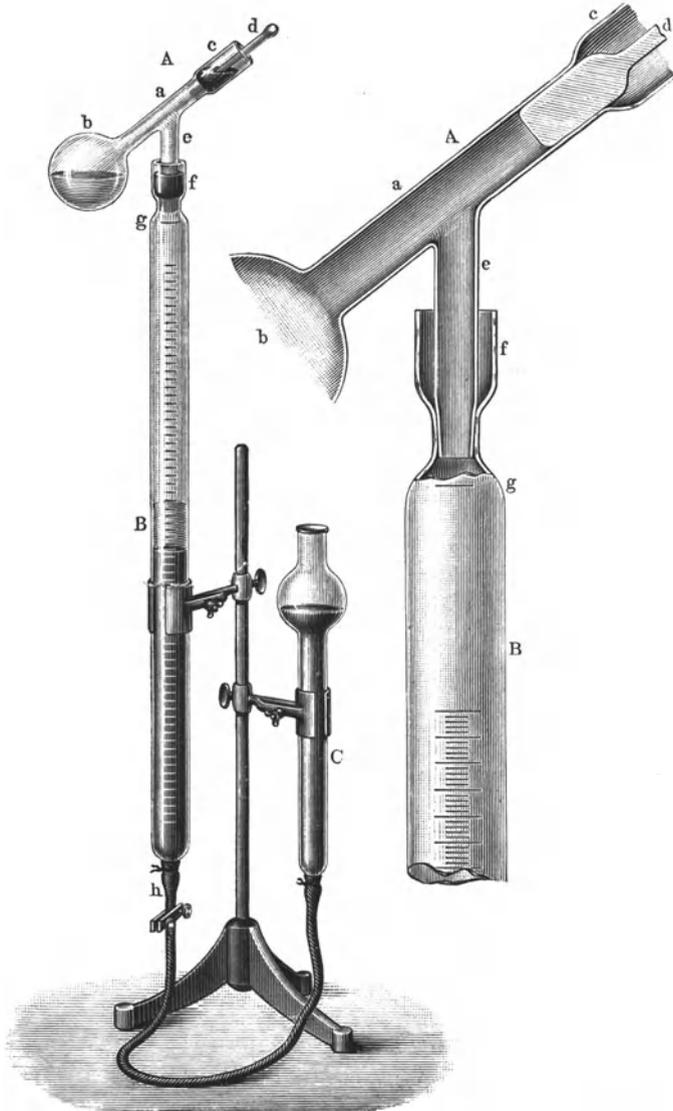


Fig. 1. Fluorbestimmung nach Öttel.

Nach dem Absitzen des Unlöslichen hebert man die klare Flüssigkeit ab, deren Eisengehalt gewichts- oder maßanalytisch bestimmt wird.) Dann werden 10 ccm Alkohol und 10 ccm Äther zugefügt, das offene, hierauf

mit einem Stöpsel verschlossene Gefäß tüchtig durchgeschüttelt und von der Eisenchloridlösung so viel zugefügt, bis die Alkoholätherschicht auch nach längerem Schütteln und Stehen rot gefärbt bleibt. Der Umschlag wird wesentlich besser ersichtlich, wenn man, wie im Berlschen Laboratorium nachgewiesen wurde, an Stelle von Ätheralkohol Amylalkohol verwendet. Jedes Mol. verbrauchten Eisenchlorids zeigt 6 Mol. Natriumfluorid oder 1 Mol. $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ an. (Umwandlungsfaktor FeCl_3 in $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$: 1,2952 ($\log = 0,11233$.)

Über maßanalytische Bestimmung des Fluors in Fluoriden durch Titration von Kieselfluorwasserstoffsäure, entstanden durch Zerlegung von Siliciumfluorid, vgl. man (Bd. I, S. 885 sowie Bd. II, S. 1144) Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. **3**, 190; 1866), Brandt (Ann. **213**, 2; 1882), Offermann (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 615; 1890), Penfield (Chem. News **39**, 179; 1879) in der Modifikation von Treadwell und Koch (Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 469; 1904).

Nach der von Treadwell und Koch modifizierten Methode von Penfield treibt man das Fluor aus Fluoriden mittels konzentrierter Schwefelsäure als Siliciumfluorid aus, das in 50%igem alkoholischen Chlorkalium aufgefangen wird. Das Siliciumfluorid zerfällt bei Berührung mit Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, und letztere gibt mit dem alkoholischen Kaliumchlorid nach: $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{KCl} = \text{K}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{HCl}$ unlösliches Kaliumsiliciumfluorid und Salzsäure, die mit $n/5$ -Natronlauge und Cochenille oder Lackmold titriert wird. 1 ccm $n/5$ -Natronlauge entspricht 0,0114 g Fluor. Über den verwendeten Apparat sowie die genau einzuhaltenden Vorschriften bei der Durchführung der Untersuchung s. Treadwell (Quant. Analyse, 1921, 406). Vorhandene Carbonate müssen vor der Behandlung mit Schwefelsäure durch Glühen zerstört werden.

b) Gasvolumetrische Bestimmung nach Öttel (s. Hempel, Gasanal. Methoden, 3. Aufl., S. 342). Die Bestimmung wird in einem Apparate (Fig. 1, S. 577) ausgeführt, der durchwegs aus Glas gefertigt ist und keine Gummi- oder Korkverbindungen trägt, die durch das bei der Reaktion entstehende Siliciumfluorid stark angegriffen werden würden.

Der Apparat besteht aus dem Entwicklungskölbchen *A*, dem Meßrohr *B* und dem Niveaurohr *C*.

Das Entwicklungskölbchen *A* faßt 100—120 ccm und besitzt einerseits einen eingeschliffenen Stöpsel *d*, andererseits einen seitlichen schiefwinklig angesetzten Rohrstutzen, der in das obere Ende des Meßrohres eingeschliffen ist. Die Meßbürette faßt 100—150 ccm.

Um eine Fluorbestimmung auszuführen, verfährt man in folgender Weise: Durch Heben des Niveaurohres wird die Bürette bis zum Nullpunkt mit Quecksilber gefüllt und dann, nachdem man den Verbindungsschlauch abgeklemmt hat, 100%ige Schwefelsäure (hergestellt aus gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure und Oleum) bis zu einer bestimmten Marke aufgeschichtet. Das Zersetzungskölbchen, das sorgfältigst getrocknet sein muß, wird mit der fein zerriebenen Substanz, die mit der

ca. 20fachen Menge ausgeglühten feinsten Quarzsandes gemischt ist, beschickt, auf das Meßrohr luftdicht aufgesetzt und behufs Temperaturausgleich 15 Minuten gewartet. Nach Ablauf dieser Zeit, während welcher man Barometerstand und Temperatur notiert hat, füllt man mit einer Pipette 50 cc konzentrierte Schwefelsäure in das Kölbchen, setzt sofort den Stopfen *d* ein und sichert diesen durch Eingießen von etwas Schwefelsäure in die Erweiterung *c*. Die Klemmschraube des Verbindungsschlauches wird entfernt, das Niveaurohr gesenkt, das Kölbchen langsam fast bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt und diese Temperatur durch halbstündiges Erhitzen erhalten. Durch Regulieren des Niveaurohres erzeugt man im Apparate stets etwas Minderdruck. Nach erfolgter Zersetzung läßt man (durch zweistündiges Stehenlassen) auf Zimmertemperatur erkalten, liest nach Ablauf dieser Zeit das Gasvolumen ab, reduziert auf 0° und 760 mm und korrigiert die Löslichkeit des Siliciumfluorids in Schwefelsäure, indem man nach Oettel zu einem abgelesenen Volumen von 70 ccm je 1,4 ccm hinzufügt.

Über die gleichzeitige Bestimmung von Fluor und Kohlendioxyd in carbonathaltigen Fluoriden haben Hempel und Scheffler (Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 1; 1897) gearbeitet. Das Fluor wird als Siliciumfluorid gemeinsam mit dem Kohlendioxyd durch Zersetzen mit Schwefelsäure entwickelt und gemessen. Das Gasgemenge wird zur Zersetzung des Fluorsiliciums mit 5 ccm Wasser geschüttelt, der Gasrest zur Absorption des Kohlendioxyds mit Lauge geschüttelt, der nicht absorbierte Anteil drei Minuten lang mit dem Absorptionswasser für Siliciumfluorid in innige Berührung gebracht, und durch nochmalige Behandlung mit Lauge die letzten Kohlendioxydanteile absorbiert.

Von Tonerdepräparaten sind folgende von technischer Bedeutung. In erster Linie: schwefelsaure Tonerde, Kali-, Natron- und Ammoniakalaun, die Tonerde als Hydrat (Tonerdepaste, Tonerde en pâte, Tonerdegelee) oder wasserfrei das Natriumaluminat. Von geringerer Bedeutung als Handelsware sind die zahlreichen anderen Salze des Aluminiums, welche meist als Beizen in der Färberei und dem Zeugdruck verwendet und größtenteils von den Verbrauchern hergestellt werden, wie essigsaure Tonerde, ameisensaure Tonerde, Rhodanaluminium, Aluminiumchlorid (wasserfrei und in Lösung), das Hypochlorit, Sulfit, Thiosulfat, Chlorat, Nitrat usw.

I. Schwefelsaure Tonerde¹⁾.

Qualitative Untersuchung. Bei dieser findet man zuweilen einen in Wasser unlöslichen Rückstand, meist in ganz unbedeutender Menge, der wesentlich Kieselsäure mit ganz geringen Mengen von Tonerde und Kalk enthält.

Im löslichen Teile fahndet man zunächst auf Eisen, und zwar am besten durch Erwärmen mit ein wenig reiner Salpetersäure, Zusatz

¹⁾ Wo nichts anderes bemerkt ist oder nicht nur allgemein bekannte Tatsachen angeführt werden, ist hier wesentlich auf die Arbeit von v. Kóler und Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 670; 1894 Rücksicht genommen.

Aluminiumsulfatlösungen bei 15° C. Nach E. Larson.

Volum- gewicht	Grade Baumé	100 l Lösung enthalten kg				
		Al ₂ O ₃	SO ₃	Sulfat mit 13% Al ₂ O ₃	Sulfat mit 14% Al ₂ O ₃	Sulfat mit 15% Al ₂ O ₃
1,005	0,7	0,14	0,33	1,1	1	0,9
1,010	1,4	0,28	0,65	2,2	2	1,9
1,016	2,1	0,42	0,98	3,2	3	2,8
1,021	2,8	0,56	1,31	4,3	4	3,7
1,026	3,5	0,70	1,63	5,4	5	4,7
1,031	4,2	0,84	1,96	6,5	6	5,6
1,036	4,8	0,98	2,28	7,5	7	6,5
1,040	5,4	1,12	2,61	8,6	8	7,5
1,045	6,1	1,26	2,94	9,7	9	8,4
1,050	6,7	1,40	3,26	10,8	10	9,3
1,055	7,3	1,54	3,59	11,8	11	10,3
1,059	7,9	1,68	3,91	12,9	12	11,2
1,064	8,5	1,82	4,24	14,0	13	12,1
1,068	9,1	1,96	4,57	15,1	14	13,1
1,073	9,7	2,10	4,89	16,2	15	14,0
1,078	10,3	2,24	5,22	17,2	16	14,9
1,082	10,9	2,38	5,55	18,3	17	15,9
1,087	11,4	2,52	5,87	19,4	18	16,8
1,092	12,0	2,66	6,20	20,5	19	17,7
1,096	12,6	2,80	6,52	21,5	20	18,7
1,101	13,1	2,94	6,85	22,6	21	19,6
1,105	13,7	3,08	7,18	23,7	22	20,5
1,110	14,2	3,22	7,50	24,8	23	21,5
1,114	14,7	3,36	7,83	25,9	24	22,4
1,119	15,3	3,50	8,16	26,9	25	23,3
1,123	15,8	3,64	8,48	28,0	26	24,3
1,128	16,3	3,78	8,81	29,1	27	25,2
1,132	16,8	3,92	9,13	30,2	28	26,1
1,137	17,4	4,06	9,46	31,2	29	27,1
1,141	17,9	4,20	9,79	32,3	30	28,0
1,145	18,3	4,34	10,11	33,4	31	28,9
1,150	18,8	4,48	10,44	34,5	32	29,9
1,154	19,2	4,62	10,76	35,5	33	30,8
1,159	19,7	4,76	11,09	36,6	34	31,7
1,163	20,1	4,90	11,42	37,7	35	32,7
1,168	20,6	5,04	11,74	38,8	36	33,6
1,172	21,1	5,18	12,07	39,9	37	34,5
1,176	21,6	5,32	12,40	40,9	38	35,5
1,181	22,1	5,46	12,72	42,0	39	36,4
1,185	22,5	5,60	13,05	43,1	40	37,3
1,190	23,0	5,74	13,38	44,2	41	38,3
1,194	23,4	5,88	13,70	45,2	42	39,2
1,198	23,8	6,02	14,03	46,3	43	40,1
1,203	24,3	6,16	14,35	47,4	44	41,1
1,207	24,7	6,30	14,68	48,5	45	42,0
1,211	25,2	6,44	15,01	49,5	46	42,9
1,215	25,5	6,58	15,33	50,6	47	43,9
1,220	25,9	6,72	15,66	51,7	48	44,8
1,224	26,3	6,86	15,99	52,8	49	45,7
1,228	26,7	7,00	16,31	53,9	50	46,7
1,232	27,1	7,14	16,64	54,9	51	47,6
1,236	27,5	7,28	16,96	56,0	52	48,5

Volum- gewicht	Grade Baumé	100 l Lösung enthalten kg				
		Al ₂ O ₃	SO ₃	Sulfat mit 13 ^o / ₁₀₀ Al ₂ O ₃	Sulfat mit 14 ^o / ₁₀₀ Al ₂ O ₃	Sulfat mit 15 ^o / ₁₀₀ Al ₂ O ₃
1,240	27,9	7,42	17,29	57,1	53	49,5
1,244	28,3	7,56	17,62	58,2	54	50,4
1,248	28,6	7,70	17,94	59,2	55	51,3
1,252	29,0	7,84	18,27	60,3	56	52,3
1,256	29,4	7,98	18,59	61,4	57	53,2
1,261	29,8	8,12	18,92	62,5	58	54,1
1,265	30,2	8,26	19,25	63,5	59	55,1
1,269	30,5	8,40	19,57	64,6	60	56,0
1,273	30,9	8,54	19,90	65,7	61	56,9
1,277	31,2	8,68	20,23	66,8	62	57,9
1,281	31,6	8,82	20,55	67,9	63	58,8
1,285	31,9	8,96	20,88	68,9	64	59,7
1,289	32,3	9,10	21,20	70,0	65	60,7
1,293	32,6	9,24	21,53	71,1	66	61,6
1,297	33,0	9,38	21,86	72,2	67	62,5
1,301	33,3	9,52	22,18	73,2	68	63,5
1,305	33,7	9,66	22,51	74,3	69	64,4
1,309	34,0	9,80	22,84	75,4	70	65,3
1,312	34,4	9,94	23,16	76,5	71	66,3
1,316	34,7	10,08	23,49	77,5	72	67,2
1,320	35,0	10,22	23,81	78,6	73	68,1
1,324	35,3	10,36	24,14	79,7	74	69,1
1,328	35,6	10,50	24,47	80,8	75	70,0
1,331	35,9	10,64	24,79	81,8	76	70,9
1,335	36,2	10,78	25,12	82,9	77	71,9
1,339	36,5	10,92	25,45	84,0	78	72,8

von Rhodankaliumlösung und Ausschütteln mit Äther, unter gleichzeitiger Vornahme eines Parallelversuchs mit destilliertem Wasser. Von einer Eisenlösung, die in 1 ccm 0,00001 g Fe enthält, genügt 0,1 ccm, um den Äther deutlich rosa zu färben; mithin ist auf diesem Wege $\frac{1}{1000}$ mg Eisen leicht nachweisbar.

Auch Galläpfeltinktur kann man anwenden, womit bei kleinen Spuren von Eisen eine blauviolette Färbung, bei größeren Mengen eine schwarzblaue Tintenbildung eintritt.

Kupfer weist man durch die bekannten Reaktionen nach: Zusatz von Ammoniak im Überschuß und blaue Färbung des Filtrats; empfindlicher durch den braunroten Niederschlag mit Ferrocyanium oder durch die Rotfärbung eines blanken Eisenstückes. (Kóler und Lunge konnten in keiner der von ihnen untersuchten Sorten Kupfer auffinden.)

Blei. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak, filtriert vom etwa ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit, falls sie blau ist, mit reinem Cyankalium, bis sie farblos wird, und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Zink findet sich nicht selten, namentlich in französischen Fabriken. Zu seiner Nachweisung scheidet man mit verdünnter Schwefelsäure zunächst etwa vorhandenes Blei ab, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, filtriert von

etwa abgeschiedenem Eisenoxydhydrat ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff.

Chrom konnten K éler und Lunge in keiner der von ihnen untersuchten Handelssorten auffinden; es findet sich aber doch in manchen Sorten von schwefelsaurer Tonerde, besonders solchen aus irländischem Bauxit. Zu seinem Nachweis genügt es nach Marchal und Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 512; 1891), die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge von frisch gefälltem Mangansuperoxyd (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molekularem Verhältnis dargestellt werden kann) zu erwärmen, worauf, wenn Chrom auch nur in äußerst geringen Mengen vorhanden ist, die filtrierte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird.

Arsen findet sich spurenweise in den meisten Handelssorten; über seinen Nachweis vgl. Bd. I, S. 842.

Vanadium, Wolfram, Titan kommen nur selten vor. Auf freie Schwefelsäure prüft man durch Ausziehen der scharf getrockneten Substanz mit absolutem Alkohol und Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier; noch bequemer durch Blauholz tinktur (1 Teil Blauholzextrakt, 3 Teile destilliertes Wasser, 1 Teil Alkohol), deren violette Färbung dadurch in Bräunlich-Gelb übergeht. Beide Prüfungen geben bei kleinen Mengen kein ganz sicheres Resultat, und muß auf die S. 588 beschriebenen quantitativen Methoden verwiesen werden.

Für eine vorläufige schnelle Untersuchung auf freie Säure kann man nach Bayer qualitativ Tropäolin 00 (1 Teil in 1000 Teilen 50 proz. Alkohol) gelöst verwenden. Freie Säure färbt den Indicator violettrot bis violett, säurefreies Aluminiumsulfat erteilt eine gelbe bis zwiebelrote Farbe.

Kalk oder Magnesia, die übrigens sehr wenig wesentlich wären, fanden K éler und Lunge im löslichen Teile nie, dagegen stets Natron, aber kein Kali.

Quantitative Analyse. Diese erstreckt sich meist nur auf die Ermittlung des Gehaltes an Tonerde; daneben öfters auf die Bestimmung der freien Säure und des Eisens. Wenn ausnahmsweise Schwefelsäure, Alkalien, unlöslicher Rückstand, Zink usw. bestimmt werden sollen, so geschieht dies nach bekannten Methoden.

1. Bestimmung der Tonerde.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung. Meist geschieht diese durch Fällen mit Ammoniak in Gegenwart von Ammonchlorid. Über die zweckmäßigste Art dieser Fällung bestehen Meinungsverschiedenheiten. Es ist bekannt, daß Ammoniak ein wenig frisch gefällte Tonerde auflösen kann, was aber bei Gegenwart von Ammonsalzen weniger eintritt. Nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl., I, 243) soll man die mit Chlorammon und geringem Ammoniaküberschusse versetzte Lösung anhaltend erhitzen, bis alles freie Ammoniak entwichen ist. Blum dagegen (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 19; 1888) fand, daß man bei Anwendung eines geringen Überschusses an Ammoniak nur kurz aufkochen und dann filtrieren müsse. Lunge hat (Zeitschr. f. angew.

Chem. 2, 635; 1889) bei Vergleichung dieser Methoden diejenige von Blum als entschieden besser gefunden, weil dabei nicht, wie bei anderen durch Übertreibung des Kochens Salmiak zersetzt und dadurch Tonerde oder Eisen in Lösung gebracht wird, weil ferner das Fälln und Auswaschen weniger zeitraubend sind, und die Notwendigkeit fortfällt, den von vornherein von Schwefelsäure freien Niederschlag längere Zeit vor dem Gebläse zu glühen und wiederholt zu wägen.

Natürlich fallen hierbei mit der Tonerde auch Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure usw. aus, deren Menge in käuflicher schwefelsaurer Tonerde quantitativ selten ins Gewicht fallen wird. Bei Gegenwart von Zink können nach Debray (Chem. Ind. 5, 153; 1882) erhebliche Mengen desselben in den Niederschlag eingehen. Man wird dann den Niederschlag auflösen und Tonerde und Zink nach bekannten Methoden voneinander trennen müssen, z. B. durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung (s. S. 590).

Stock (Ber. 33, 548; 1900) empfiehlt mit Rücksicht darauf, daß der bei der Ammoniakfällung (die bei genaueren Analysen in Porzellan- oder Jenerserglasgefäßen ausgeführt werden muß) erhaltene Niederschlag oft schleimig, schwer filtrierbar ist und infolge Hydrolyse häufig basische Sulfate einschließt, folgenden mit gutem Vorteil zu benutzenden Arbeitsgang:

Die Lösung, in der man das Aluminium bestimmen will, muß neutral oder sehr schwach sauer sein; enthält sie einen größeren Überschuß von Säure, so neutralisiert man mit Natronlauge bis zur beginnenden Fällung und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Säure wieder auf. Hierauf fügt man einen Überschuß einer Mischung aus gleichen Teilen ca. 25%iger Kaliumjodid- und gesättigter Kaliumjodatlösung hinzu. Das nach der Gleichung:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 5 \text{KJ} + \text{KJO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{J}$$

(s. hierzu Moody, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 423; 1905) nach ca. 5 Minuten entstandene Jod entfernt man genau mit einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung und setzt noch etwas Jodid-Jodatgemisch hinzu. Wenn keine weitere augenblickliche Jodabscheidung erfolgt, fügt man noch einen kleinen Überschuß (30 Tropfen der 20%igen Lösung) von Natriumthiosulfat zu und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das rein weiß abgeschiedene, flockige Tonerdehydrat wird mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gegläht. Die Bestimmung wird durch Calcium- und Magnesiumsalze, sowie Borsäure nicht beeinträchtigt, hingegen ist sie unanwendbar bei Anwesenheit von Phosphorsäure, organischen, leicht oxydierbaren Säuren, wie Weinsäure und Oxalsäure.

Taylor (Chem. Zentralbl. 1911, I, 1883) will Aluminiumhydroxyd in körniger, leicht filtrierbarer Form dadurch abscheiden, daß er die Fällung bei 66° vornimmt und nach Zusatz des Ammoniaks kocht.

Über die von Schirm (Chem. Ztg. 33, 877; 1909) vorgeschlagene Fällung und Anwendung von Nitriten vgl. man Chem. Ztg. 35, 979, 1177; 1911.

Schoeller und Schrauth (Chem. Ztg. **33**, 1237; 1909) verdünnen die 0,1–0,2 g Al enthaltende Lösung auf 300 ccm, erhitzen zum Sieden und versetzen dreimal mit je 1 ccm Anilin. Nach gutem Durchrühren bleibt die Lösung noch 5 Minuten im Sieden, worauf der feinkörnige Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen und hierauf wie üblich weiter behandelt wird.

Nach Kretschmar (Chem. Ztg. **14**, 1223; 1890) löst man 10 g des zu prüfenden Alauns oder Tonerdesulfats in Wasser, füllt zu 500 ccm auf, versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) mit phosphorsaurem Natron im Überschuß und etwas essigsäurem Natron und löst den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat in großem Überschuß hinzu und kocht, bis der Niederschlag nach dem Herunternehmen vom Drahtnetz sich sofort klar absetzt; ein längeres Kochen ist zu vermeiden. Man filtriert, wäscht heiß aus, trocknet, glüht, zuletzt bei gutem Luftzutritt. Das Gewicht des Aluminiumphosphats, mit 0,4185 ($\log = 0,62170 - 1$) multipliziert, ergibt die Tonerde. Der Zusatz des Natriumthiosulfats hat nicht den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduzieren, sondern den, einen Niederschlag zu erhalten, der sich gut filtrieren und auswaschen läßt. Diese Bestimmung ist sehr genau.

b) Maßanalytische Bestimmung der Tonerde.

a) Nach Kretschmar (Chem. Ztg. **14**, 1223; 1890). Wird eine Tonerdelösung in eine essigsäure verwandelt und die Tonerde durch überschüssigen Zusatz von Natriumphosphat gefällt, so kann man die überschüssige Phosphorsäure, die nicht an Tonerde gebunden ist, unbekümmert um den Niederschlag durch Titrieren mit Uranacetatlösung bestimmen und dann aus der Differenz der angewandten und der noch in Lösung befindlichen Phosphorsäure die Tonerde berechnen. Diese Methode ist in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht empfehlenswert. Die das Ende bezeichnende Reaktion mit Ferrocyankalium tritt gewöhnlich etwas früher ein, als sämtliche Phosphorsäure gefällt ist, die Resultate werden daher unsicher. Die Bestimmung erfordert eine größere Anzahl Urantitrierungen, wodurch die Arbeitersparnis fast illusorisch wird; der Tonerdeniederschlag ist in Ammonsalzen nicht unmerklich löslich.

Man erhält jedoch nach Kretschmar sehr zufriedenstellende Resultate durch Einhalten folgender Bedingungen: Vermeidung jeder Ammonverbindung in der zu titrierenden Flüssigkeit, Zusatz des Natriumphosphats sofort im Überschuß und in der Kälte, genaue Titerstellung nach einem analysierten Tonerdesalz. Die sehr bequeme Stellung des Titers der Uranlösung nach einem Calciumphosphat (eisenfreiem Superphosphat) ist in diesem Falle ganz zu verwerfen.

Die Darstellung der Uranlösung geschieht in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von 175 g Uranacetat (nicht Nitrat), pro 5 l. Man stellt den Titer nach Natriumammonphosphat, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher durch quantitative Analyse überzeugt hat (14,718 g Phosphorsalz zu 1 l), und verdünnt die Uranlösung so, daß 1 ccm ungefähr 0,004 g P_2O_5 entspricht.

10 g eines eisenfreien reinen Kalialauns werden in Wasser gelöst, die Lösung durch Natriumacetat und etwas Essigsäure in eine essigsäure verwandelt und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm der üblichen Natriumacetatlösung und mit Natronphosphatlösung (Na_2HPO_4), deren Gehalt durch die titrierte Uranlösung vorher festgestellt wurde, im Überschuße versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Uranlösung titriert. (Man titriert die überschüssige Phosphorsäure so oft, daß man zuletzt nur noch wenige Zehntelkubikzentimeter zur Erreichung des Endpunktes zuzusetzen hat.) Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter wird vorläufig notiert. Da selbst die kleinsten und bestausgebildeten Krystalle des Alauns Wasser eingeschlossen enthalten, so muß man eine gewichtsanalytische Tonerdebestimmung in dem zur Kontrolle der Normallösung verwendeten Alaun nach S. 582 ausführen.

Berechnet man nun einerseits den Tonerdegehalt nach der Gewichtsanalyse und andererseits den nach dem Vorhergehenden durch Maßanalyse gefundenen, so dürfen die Resultate nicht über 0,15% differieren. Man erreicht dies immer, wenn man bei der Titerstellung des Urans mit Natriumammonphosphat dieselben Volumverhältnisse (60 bis 70 ccm Flüssigkeit) einhält wie bei der Titrierung des Alauns. Als maßgebende Zahl für den Titer des Urans nimmt man nun die durch die gewichtsanalytische Tonerdebestimmung gefundene Tonerdemenge an und korrigiert dementsprechend den Urantiter.

Um bei der Anwendung der Methode die lästigen wiederholten Titrierungen zu vermeiden, titriert man vorläufig das zu untersuchende technische Tonerdesalz mit Kalilauge unter Zusatz von sehr wenig Methylorange bis zum Verschwinden des Rosa, falls ein solches überhaupt eintritt, setzt nun Phenolphthalein hinzu und titriert bis zum Eintritt der roten Färbung. Rechnet man den Kalititer ein für allemal auf Tonerde um, so erfährt man den ungefähren Gehalt an Tonerde, indem man die für die Titrierung mit Methylorange (Säurebestimmung) verbrauchte Anzahl von Kubikzentimeter von der gesamten gebrauchten Kalimenge abzieht. Man weiß daher bis auf ca. 2 ccm genau, wieviel Kubikzentimeter Uranlösung man bei der Phosphorsäuretitrierung zuzusetzen hat, und braucht somit bei einiger Übung nur eine Titrierung auszuführen.

Die Lösung des Ammonalauns wird durch Erhitzen mit wenigen Stückchen Natronhydrat vom Ammon bis auf einen geringen unschädlichen Rest befreit. — Nehmen wir als Beispiel eine sehr unreine, also eisenhaltige, schwefelsaure Tonerde. 5 g derselben werden zu 0,5 l gelöst, in 50 ccm die Säure mit Kalilauge und Methylorange und durch weiteres Titrieren unter Anwendung von Phenolphthalein die ungefähre Tonerdemenge ermittelt. Andere 50 ccm werden mit einigen Tropfen Bromsalzsäure gekocht. Man verwandelt nach dem Erkalten die Lösung in eine essigsäure, setzt Natriumphosphatlösung zu und bestimmt, da man nach oben den ungefähren Tonerdegehalt kennt, die Tonerde durch eine einzige Titrierung. Der Eisengehalt wird durch Behandlung weiterer 50 ccm mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mit

Kaliumpermanganat ermittelt und, wenn eine Bestimmung des Eisenoxyduls geboten erscheint, dasselbe in 50 ccm der ursprünglichen Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. (Dies wird meist zu ungenau sein; siehe unten.) Durch Abziehen des Eisenoxyds von der durch die Uranitrierung gefundenen Tonerde erhält man den wirklichen Gehalt an Tonerde. Lösungen von Tonerdesulfit verwandelt man vorteilhaft durch etwas Brom unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln in Sulfatlösungen.

β) Nach Stock (Ber. 33, 552; 1900).

Die von mehreren Seiten vorgeschlagene Methode, Aluminiumsalze, besonders Alaun, dadurch zu bestimmen, daß man sie mit überschüssiger Lauge kocht und dann mit Säure zurücktitriert, führt durch die, in nicht sehr verdünnten Lösungen unvermeidliche Bildung basischer Sulfate, deren Schwefelsäure für die Titration verloren geht, zu fehlerhaften Resultaten.

Stock fällt vor der Titration die Schwefelsäure mit Bariumchlorid, wobei das entstehende Bariumsulfat das Absetzen des beim Titrieren gefällten Tonerdehydrates beschleunigt, und erhält hierdurch gute Resultate. Zur Titration bedient man sich einer nach Winkler, durch Zusatz von Bariumchlorid carbonatfrei gemachten $n/_{10}$ - oder $n/_{5}$ -Natronlauge und verwendet zum Lösen des Alauns durch Kochen von Kohlensäure befreites Wasser. Die zu titrierende Flüssigkeit, welche auf 100 ccm nicht mehr als $1/2$ g Kalialaun enthalten soll, wird mit überschüssiger Bariumchloridlösung (10 ccm 10%iger $BaCl_2$ -Lösung auf 1 g Kalialaun) versetzt, auf etwa 90° erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge auf schwach Rosa titriert.

γ) Gyzander (Chem. News 84, 286, 306; 1901) gibt an, daß man die Schwefelsäure in Aluminiumsulfat durch Titrieren mit Natronlauge genau bestimmen könne, wenn man diese rein, tonerdefrei (aus Natrium bereitet), kohlenstofffrei und nicht über $1/3$ normal anwende; bei stärkerer Lauge entstehen basische Salze. Er verwendet eine „Normal“-Lauge, die im Liter 11,65 g NaOH enthält, und die bei Anwendung von $1/2$ g Aluminiumsulfat, pro Kubikzentimeter 1% Al_2O_3 anzeigt, oder eine entsprechend schwächere, die Prozente von $Al_2(SO_4)_3$ anzeigt; ferner diesen entsprechende „Normal“-Schwefelsäuren. Zur Titration löst er 10 g der Substanz in heißem Wasser, filtriert und wäscht, verdünnt das Filtrat auf 1 l und entnimmt je 50 ccm = 0,5 g. Hierzu setzt er Methylorange, Phenolphthalein und 2 ccm „Normal“-Schwefelsäure und läßt dann die „Normal“-Lauge langsam, tropfenweise, unter fortwährendem Umrühren einlaufen, bis die rote Farbe des Methylorange in Orange übergegangen ist (nicht in Gelb!). War das Sulfat neutral, so braucht man genau 2 ccm Lauge; bei basischem Alaun weniger, bei saurem mehr. Nun füllt man die Bürette wieder bis 0 auf und läßt mehr Lauge einlaufen, etwas schneller als vorher, bis eben bleibende Rötung eintritt. Die jetzt verbrauchten Kubikzentimeter ergeben direkt Prozente von Al_2O_3 oder mit 3,35 multipliziert Prozente von $Al_2(SO_4)_3$. Am schärfsten findet man den Endpunkt bei 30° . Zuletzt entsteht ein rosafarbiger

Phenolphthalein-Tonerde-Lack, der die Erkennung des Endpunktes erschwert, der aber durch etwas mehr Methylorange unschädlich gemacht wird. Wenn der Alaun basisch ist, sollte man zuerst mit Schwefelsäure neutralisieren, um genaue Resultate zu erhalten. Die Bestimmung der freien Säure mit Methylorange ist auf diesem Wege bis auf 0,2% genau. — Zinkhaltige Alaune kann man auf diesem Wege nicht titrieren. Man muß hier erst das Zink durch Schwefelwasserstoff niederschlagen, und muß auch das dann stets vorhandene Eisen besonders bestimmen. Dies muß auch bei der Analyse von Bauxit geschehen, weil das Eisenoxyd sich beim Titrieren wie Tonerde verhält und von dieser abgezogen werden muß. Man bestimme in einer Probe das Ferrosulfat durch Titration mit Permanganat, in einer anderen das Ferro- und Ferrisulfat zusammen, indem man durch SO_2 reduziert und dann wieder mit Permanganat titriert.

δ) Über jodometrische Methoden, basierend auf der Aluminiumbestimmung nach Stock (siehe S. 583), vgl. man Moody (Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 423; 1905 und 52, 286; 1907).

Man unterscheidet in der schwefelsauren Tonerde des Handels hauptsächlich drei Sorten:

a) Rohsulfat mit 8–12% Al_2O_3 , 6–25% Unlöslichem und 0,3 bis 1,5% Fe_2O_3 , gewöhnlich viel freie Säure enthaltend.

b) Gewöhnliche Ware mit etwa 15% Al_2O_3 , geringen Mengen Natron, 0,1–0,5% Unlöslichem, 0,003–0,01% Fe_2O_3 , säurefrei.

c) Hochprozentige Ware mit ca. 18% Al_2O_3 , 0,1–0,3% Unlöslichem, 0,002–0,005% Fe_2O_3 .

2. Bestimmung des Eisens. Bei der in den meisten Fällen äußerst geringen Menge des Eisens ist eine gewichtsanalytische Trennung desselben von der Tonerde von vornherein aussichtslos. Aber auch die Titrierung mit Permanganat versagt sehr häufig in diesem Falle. Selbst bei Anwendung von 50 g Tonerdesulfat und $n/100$ -Permanganat weichen die Resultate weit voneinander ab.

Hier ist die colorimetrische Methode mit Rhodankalium am Platze, welche zuerst von Herapath vorgeschlagen, dann namentlich von Tatlock verbessert wurde. Weitere Verbesserungen erfuhr diese Methode durch K éler und Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 670; 1894, wo auch die Literatur näher angegeben ist) und ihre endgültige Form wurde von Lunge ebenda 9, 3; 1896 beschrieben). Diese Methode ist schon bei „Schwefelsäure“ Bd. I, S. 857 beschrieben und braucht hier nur erwähnt zu werden, daß man als Probelösung (dort mit e bezeichnet) 1–2 g Tonerdesulfat in wenig Wasser auflöst, genau 1 ccm, möglichst eisenfreier Salpetersäure zusetzt, einige Minuten erwärmt (um alles Eisen in Ferrisalz überzuführen), abkühlt und auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung kommt dann in den einen der Colorimeterzylinder, während der andere mit der titrierten Eisenalaunlösung beschickt wird.

Will man beide Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander bestimmen, so bestimmt man in einer Probe den Gesamteisengehalt, wie beschrieben, eine andere Probe löst man in ausgekochttem, destilliertem Wasser im Kohlendioxydstrom ohne Zusatz von Salpetersäure und

bestimmt darin das in der Ware von vornherein als Ferrisalz enthaltene Eisen.

Kéler und Lunge fanden in 13 Handelssorten schwefelsaurer Tonerde

	Gesamteisen	Fe als Oxyd	Fe als Oxydul
Minimum	0,00050	0,00027	0,00023%
Maximum	0,00524	0,00406	0,00118%

Ein Tonerdesulfat, welches in der Türkischrotfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001% Gesamteisen enthalten. Es kommt nicht allein auf den Gesamteisengehalt an, sondern auch auf die Oxydationsstufe, in der die Eisenverbindungen vertreten sind. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, den übrigens die Handelstonerden nur selten aufweisen, übt einen schädlichen Einfluß auf die Färbung aus.

Bei Baumwolldruckware verursacht ein geringer Eisengehalt in der Regel keinen wesentlichen Schaden, ebenso bei der Leimung von Schreibpapier (Papierzeitung 1891, 2327).

3. Bestimmung der freien Säure (siehe auch S. 586, Methode von Gyzander.) Diese ist zwar für Färberei mit Zeugdruck, wo man doch immer mit Soda oder Acetaten abdampft, ganz unschädlich, ihre Bestimmung wird aber doch häufig für sehr wesentlich gehalten, was ja auch für manche Zwecke zutreffen wird.

Dieser Gegenstand ist von Beilstein und Grosset (Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 73; 1890) besprochen worden, dann neuerdings von Kéler und Lunge (a. a. O.), die in ihren 13 Handelssorten zwischen 0,53 und 1,05% freier H_2SO_4 fanden. Die letzteren fanden in voller Übereinstimmung mit Beilstein und Grosset fast alle vorgeschlagenen Methoden durchaus ungenau und blieben bei der von diesen Forschern selbst aufgestellten Methode stehen, nachdem sie dieselbe mit einem, von ihnen durch genaue quantitative Analyse aller Bestandteile vollkommen sicher untersuchten Tonerdesulfat erprobt hatten, das nach dieser (für praktische Zwecke natürlich viel zu umständlichen) Art untersucht, 0,92% freier H_2SO_4 enthielt.

Die erwähnte Methode beruht darauf, daß durch Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Ammon zum Tonerdesulfat das letztere fast ganz als Ammonalaun niedergeschlagen wird. Die gesamte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch Alkohol wird der Rest des Alauns und das überschüssige schwefelsaure Ammon gefällt, so daß in der alkoholischen Lösung neben der freien Schwefelsäure nur ein wenig Ammonsulfat enthalten ist.

Nach Beilstein und Grosset wird 1 g, bei säurearmen Präparaten 2 g, in 5 ccm Wasser gelöst, zu der Lösung 5 ccm einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung hinzugefügt, $\frac{1}{4}$ Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 ccm 95%igem Alkohol gefällt. Man filtriert, wäscht mit 50 ccm des 95%igen Alkohols nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und titriert den mit Wasser aufgenommenen Eindampfrückstand mit n_{10} -Alkali und Phenolphthalein.

Es wurde von Kéler und Lunge genau nach dieser Vorschrift gearbeitet; nur wurden, da das zu untersuchende Tonerdesulfat nur 0,92% freie Schwefelsäure enthielt, zur leichteren Vermeidung von Analysefehlern statt 2 g je 5 g genommen.

Die Resultate waren folgende: 0,97—0,98—1,02—1,00—1,02, demnach alle ein wenig, im Mittel etwa 0,1% zu hoch. Für praktische Zwecke ist dies aber doch wohl hinreichend genau.

Nach Iwanow (Chem. Ztg. 37, 805, 814; 1913) ist das Verfahren von Beilstein und Grosset zu verwerfen, da in sauren Salzen durchschnittlich 0,25% Schwefelsäure zu viel gefunden werden, während basische Salze vollständig falsche Werte liefern und sogar freie Säure finden lassen. Iwanow fand bei folgendem Verfahren übereinstimmende und für saure und basische Salze zutreffende Werte. Die Methode gründet sich darauf, daß das neutrale Tonerdesalz mit Ferrocyankalium in nahezu kochender Lösung (bei 85°) gefällt wird, während die Säure in Lösung bleibt und mit Alkali titriert werden kann. Unmittelbar nach dem Zusatze von Ferrocyankalium gibt man überschüssiges Bariumchlorid hinzu, wodurch aus diesem, die der freien Schwefelsäure äquivalente Menge Salzsäure frei wird, während der Überschuß an Bariumchlorid sich mit dem Ferrocyankalium verbindet. Eisen stört die Reaktion nicht und setzt sich mit dem übrigen Niederschlag ab.

1 g Substanz wird in einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm Wasser gelöst, auf etwa 85° erwärmt und unter ständigem Umrühren mit 12 ccm Ferrocyankaliumlösung (1:12) versetzt. Darauf werden sogleich 20 ccm Bariumchlorid (1:10) aus einer Pipette unter Schütteln des Kolbeninhaltes zugesetzt. Nach starkem Schütteln wird die Flüssigkeit in ein 100-ccm-Meßkölbchen übergeführt und (zwecks Kompensierung des Niederschlagsvolumens) um etwa $\frac{1}{4}$ ccm über die Marke aufgefüllt, worauf man absetzen läßt. In $\frac{1}{2}$ Stunde kann man, ohne zu filtrieren, 25—50 ccm vorsichtig abpipettieren und mit $n/_{10}$ -Lauge und Methylorange titrieren. Ist das Filtrat neutral, so deutet das auf basischen Charakter des Tonerdesalzes. Man verfährt in diesem Falle folgendermaßen weiter: 1 g Substanz wird in 50 ccm Wasser gelöst und 2 ccm $n/_{2}$ -Salzsäure zugesetzt, worauf mit Ferrocyankali gefällt und wie oben weiter verfahren wird. Von der ermittelten Säuremenge werden 2 ccm in Abzug gebracht und der Rest auf Tonerde umgerechnet oder einfach als Prozente NaOH ausgedrückt. Auf diese Weise können auch stark basische Salze auf Basizität geprüft werden.

Über eine vereinfachte titrimetrische Methode vgl. man Bellucci und Lucchesi (Chem. Zentralbl. 1919, IV, 990).

A. H. White (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 457; 1902) hat diesen Gegenstand näher untersucht und ist zu folgenden Schlüssen gekommen. Wenn man eine Lösung von Alaun, zu der man neutrales Kalium-Natriumtartrat (Seignettesalz) gesetzt hat, mit Barytlösung und Phenolphthalein titriert, so zeigt der verbrauchte Baryt die mit dem Aluminiumoxyd verbundene und die freie Schwefelsäure an, nicht aber die mit K oder Na verbundene. Wenn man eine andere Probe Alaunlösung zur Trocknis eindampft, in neutralem Natriumcitrat auflöst und mit Baryt

titriert, so wird um so viel weniger Baryt verbraucht, als $\frac{1}{3}$ der Tonerde entspricht. Man kann also aus diesen beiden Titrationen Tonerde und Schwefelsäure berechnen, gleichviel ob der Alaun basisch oder sauer ist, und wenn er sauer ist, ergibt sich daraus die freie Säure. Käufliche schwefelsaure Tonerde kann im festen Zustande freie Säure enthalten, die in der Lösung verschwindet, indem sie sich mit basischem Salze verbindet. Man kann diese freie Säure bestimmen, indem man das Sulfat direkt in Natriumcitrat auflöst und sofort mit Baryt titriert. Man erhält dann Resultate in guter Übereinstimmung mit der Methode von Beilstein und Grosset, aber ein solcher Alaun kann möglicherweise nicht mehr Säure enthalten, als zur Bildung eines normalen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ erforderlich ist.

Fischl (Chem. Zentralbl. 1913, I, 959) bringt nach einer ungefähren Titration mit Phenolphthalein auf eine Verdünnung von ungefähr 3 ccm $n_{/1}$ pro 100 ccm Endvolumen. In einem Teile wird die Gesamtsäure ermittelt durch Zusatz einer gemessenen überschüssigen Menge Lauge bis zur klaren Lösung in der Kälte und Zurücktitrieren in der Hitze mit Salzsäure und Phenolphthalein unter Zusatz von neutralem, aufgeschlämmten Bariumsulfat. In einem zweiten Teile wird die freie Säure nach Zusatz von 0,15 g neutralisiertem Natriumfluorid pro 1 ccm der $n_{/1}$ -Aluminiumsalzlösung mit $n_{/1}$ -Lauge und Phenolphthalein direkt titriert.

Craig (Chem. Zentralbl. 1911, I, 1443) ermittelt die freie Säure im Aluminiumsalz nach Zusatz von neutralem Kaliumfluorid und Titration mit Alkali und Phenolphthalein.

Am genauesten erfolgt die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure, indem man das Gesamt- SO_3 durch Fällen der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid ermittelt und auf die gefundenen Kationen rechnerisch verteilt. Bleibt noch SO_3 hierbei übrig, so ist es als freie Säure anzunehmen.

Annähernde quantitative Untersuchung auf freie Säure kann durch Extrahieren von 2–5 g Aluminiumsalz mit absolutem Alkohol und Titrieren mit Lauge und Phenolphthalein oder Rosolsäure erfolgen.

4. Anderweitige Bestandteile. Von den von Kéler und Lunge untersuchten 13 Handelssorten enthielt nur eine einzige (französische) Ware etwas Zink, und zwar 0,00156%. Von Natron fanden sie 0,17–0,205%, von unlöslichem Rückstand 0,13–0,43%, welche beide wohl als unwesentlich hingestellt werden können. Übrigens waren dieselben Sorten, die mehr Eisen enthielten, auch reicher an unlöslichem Rückstand, was wohl mit der weniger sorgfältigen Fabrikation zusammenhängt.

Das Zink zeigt bei der Türkischrotfärberei einen entschieden schädlichen Einfluß und muß schon aus diesem Grunde, wenn vorhanden, auch quantitativ bestimmt werden, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man die Lösung des Aluminiumsulfats mit genügend essigsaurem Baryt versetzt, um alle Schwefelsäure auszufällen, und dann im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt.

Arsen wird in 10–20 g durch Auflösen in Wasser, Zusatz von viel Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße Lösung bestimmt.

II. Kali-, Natron- und Ammoniak-Alaun.

Die Prüfungen werden hier genau wie bei schwefelsaurer Tonerde vorgenommen; nur kommt dazu noch diejenige auf Ammoniak und Alkalien, die nach allgemein bekannten Methoden anzustellen sind.

In den meisten Fällen begnügt sich der Käufer mit dem äußeren Ansehen der Alaune, was ihm freilich einen nicht zu großen Eisengehalt derselben nicht verraten wird. Den letzteren kann man erforderlichenfalls nach S. 587 bestimmen.

III. Natriumaluminat.

Dieses Präparat findet Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck, zur Darstellung von Farblacken, zuweilen zum Leimen des Papiers; ferner bei der Fabrikation von Milchglas, zur Härtung von Bausteinen, in der Seifenfabrikation. Seine Analyse beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Natrons in der Tonerde, eventuell auf Verunreinigung durch Unlösliches, Kieselsäure und Eisen.

a) Die Bestimmung von Natron (Na_2O) und Tonerde. Diese erfolgt titrimetrisch nach der von Lunge angegebenen Methode (Zeitschrift f. angew. Chem. 3, 227, 293; 1890), die auf folgenden Beobachtungen beruht:

Wenn eine heiße Lösung von Natriumaluminat oder von tonerdehaltiger kaustischer Soda (wie sie beispielsweise im Bodensatz — „bottoms“ — der Schmelzkessel vorkommt, vgl. Bd. I, S. 940) unter Zusatz von Lackmus oder besser von Phenolphthalein mit Säure titriert wird, so tritt die Endreaktion ein, sobald alles Alkali mit Säure gesättigt ist und die Tonerde anfängt auszufallen. Wird aber Methylorange (oder weniger gut Cochenille) als Indicator benutzt, so tritt die Endreaktion erst ein, nachdem die ursprünglich niederfallende Tonerde wieder in Lösung gegangen ist und sich die der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ entsprechende Verbindung gebildet hat¹⁾.

Man löst 20 g Natriumaluminat zu 100 ccm auf und titriert 10 ccm (= 0,200 g Substanz) ganz heiß (wobei der Einfluß etwa vorhandener sehr geringer Mengen Kohlensäure verschwindend klein wird) nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/5$ -Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Färbung. Nachdem man die verbrauchten Kubikzentimeter Säure abgelesen, setzt man zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titriert mit derselben Salzsäure weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluß der

¹⁾ Cross und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 253; 1889) behaupten, daß in diesem Falle die Endreaktion vielmehr bei vollzogener Bildung der Verbindung $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SO}_3$ eintrete, was Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 299; 1890) mit voller Bestimmtheit als irrig dargelegt hat.

kalten Säure auf 30—37° sinken wird; nötigenfalls kühlt man auch etwas ab oder läßt im umgekehrten Falle das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titriert weiter bis zur bleibenden Rötung des Methylorange, woraus man durch Differenz die Tonerde findet. Der (überhaupt stets äußerst geringe) Gehalt an Kieselsäure stört hierbei nicht, da die Indikatoren nicht darauf einwirken (s. a. Bellucci und Lucchesi, Chem. Zentralbl. 1920, II, 119).

Diese Methode gibt keine sicheren Werte, da die einmal gefällte Tonerde auch bei etwas erhöhter Temperatur nur sehr langsam wieder in Lösung geht. Ebenso führt der Vorschlag Winteler's (Aluminiumindustrie S. 41) in umgekehrter Reihenfolge in der Kälte zu titrieren, d. h. Säure im Überschuß hinzuzufügen, zuerst mit Methylorange, dann mit Phenolphthalein und Natronlauge zu titrieren, infolge hydrolytischer Spaltung der Aluminiumsalze zu Resultaten, die nur auf 1—2% stimmen.

Bessere Resultate erhält man, wenn man die Lösung des Natriumaluminats mit etwas Phenolphthalein versetzt, bis zum Verschwinden der Rötung Kohlendioxyd einleitet, das gefällte Tonerdehydrat abfiltriert, heiß auswäscht und nach dem Glühen als Al_2O_3 wägt. Das Filtrat wird in der Kälte mit $n/2$ - oder $n/5$ -Salzsäure und Methylorange titriert. Die Resultate werden auf Prozente Al_2O_3 und Na_2O umgerechnet. 1 ccm $n/2$ -HCl = 0,0155 ($\log = 0,19033 - 2$) g Na_2O ; 1 ccm $n/5$ -HCl = 0,0062 ($\log = 0,79239 - 3$) g Na_2O .

b) Den unlöslichen Rückstand bestimmt man in etwa 10 oder 20 g Substanz genau wie das Unlösliche der Soda (Bd. I, S. 952). Um ein Reißen der Filter durch die kaustische Flüssigkeit zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig das gehärtete Filtrierpapier von Schleicher und Schüll in Düren, oder andere gute Sorten.

c) Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen in bekannter Weise bestimmt. Nach Bayer (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 512; 1891) kann eine Natriumaluminatlösung überhaupt nur wenige Zehntelprocente Kieselsäure gelöst enthalten, wie umgekehrt auch eine Wasserglaslösung nicht imstande ist, mehr als Spuren von Tonerde aufzunehmen.

d) Auf Spuren von Eisen prüft man nach S. 579.

IV. Tonerde.

Diese kommt in den Handel als Hydrat mit 64—65% Al_2O_3 und wasserfrei mit fast 99% Al_2O_3 , die letztere wesentlich zur Aluminiumfabrikation.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen in kleinen Mengen von Kieselsäure und von Natron, die bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums schädlich sind. Auch Spuren von Eisen können durch die Fabrikation hineinkommen.

Man bestimmt in der mit Salzsäure aufgeschlossenen Substanz die Tonerde quantitativ nach S. 582 ff., die Kieselsäure nach S. 567.

Das Natron bestimmt man im Filtrat von der Ausfällung der Tonerde durch Ammoniak, indem man es vorsichtig eindampft, nach dem Trocknen gelinde erhitzt, um den Salmiak auszutreiben, aber noch kein NaCl zu verflüchtigen, und dieses letztere wägt; Eisen ermittelt man nach S. 587.

Im Tonerdehydrat, das nach P. Kienlen meist mit 60% Al_2O_3 garantiert wird, bestimmt er die Kieselsäure gewöhnlich durch Abrauchen mit Flußsäure (S. 567). Das gebundene Natron, das nie fehlt, bestimmt er wie folgt: Man erhitzt 5,300 g des Präparates bis zu mäßiger Rotglut, digeriert mit Wasser, setzt Überschuß von Normalchwefelsäure zu, kocht und titriert mit Normalnatron zurück. Von dem so gefundenen Totalnatron zieht man das als „lösliches Natron“ vorhandene ab. Dieses ermittelt man durch Kochen von 5,300 g des Präparates mit 100 ccm Wasser und Titration mit Normalchwefelsäure und Phenolphthalein. Jedes Kubikzentimeter Normalensäure = 1% Na_2CO_3 . Man kann auch das Gesamtnatron nach S. 573 durch Kochen mit Salmiak bestimmen. Ferner bestimmt man den Gewichtsverlust ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) durch 15 Minuten langes Glühen vor dem Gebläse und die Tonerde durch Differenz oder durch Fällern mit NH_3 .

Gutes Tonerdehydrat enthält im Mittel 63% Al_2O_3 , 0,90% SiO_2 , 0,003% Fe, 0,90% Na_2CO_3 , 0,80% (gebundenes) Na_2O , 34,40% Glühverlust. Das nach Bayers Verfahren (spontane Zersetzung der Aluminiumatlaugen) gewonnene Präparat enthält nur 0,15% SiO_2 .

In der calcinierten (metallurgischen) Tonerde werden Kieselsäure und Eisenoxyd nach den Mitteilungen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen¹⁾ wie folgt bestimmt: 5 g der fein zerriebenen Tonerde werden mit 30 g Natriumbisulfat (Kaliumbisulfat würde zur Bildung von schwer löslichem Kalialaun Anlaß geben) in einem geräumigen Platintiegel innig gemischt und bei aufgelegtem Deckel zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, bis die Mischung vollständig in Fluß gekommen ist. Dann wird die Flamme etwas vergrößert, jedoch nur so viel, daß der untere Teil des Tiegels rotglühend wird. Die Tonerde steigt in die Höhe, wodurch der obere Teil des Flusses teilweise erstarrt. Zweckmäßig stößt man mit dem Platinspatel die erstarrte Decke in den Fluß hinunter. In dem Maße, als die Aufschließung fortschreitet, wird die Masse dünnflüssiger. Zur Beschleunigung der Aufschließung gibt man nun 5–10 g Natriumbisulfat in Stücken portionenweise zur Schmelze, deren Aufschließung beendet ist, sobald sie völlig durchsichtig erscheint. Man gießt sofort in eine geräumige Platinschale, gibt nach dem Erkalten 5–10 ccm konzentrierte Schwefelsäure, hierauf ziemlich viel Wasser zu und erwärmt. Behufs vollständiger Abscheidung der Kieselsäure erhitzt man, bis weiße Dämpfe fortgehen, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, glüht und wägt die SiO_2 und raucht zur genauen Feststellung des Kieselsäuregehaltes mit Flußsäure und Schwefelsäure ab. Das Filtrat wird nach erfolgter Reduktion durch Zink mit Permanganat titriert und das Eisenoxyd ermittelt.

¹⁾ Privatmitteilung.

Zur Natronbestimmung werden 5 g Tonerde in bedeckter Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure unter öfterem Umrühren einige Zeit in der Wärme digeriert. Den warmen Schaleninhalt spült man in einen 500-ccm-Kolben, fällt die in Lösung gegangene Tonerde mit Ammoniak aus, kühlt auf Zimmertemperatur und füllt zur Marke auf. 300 ccm = 3 g Substanz werden nach gutem Umschütteln abfiltriert, in geräumiger Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze vorsichtig verjagt und der Rückstand mit 25–30 ccm Wasser aufgenommen. Nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Ammoncarbonat wird aufgeköcht und durch ein kleines Filter in eine gewogene kleinere Platinschale filtriert. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird das Natriumsulfat erst schwach, dann vor dem Gebläse geglüht und als Na_2O in Rechnung gebracht. Das gefundene Na_2SO_4 ist nach dem Wägen noch auf Al_2O_3 zu prüfen. Man löst in der kleinen Platinschale in Wasser, gibt ein wenig NH_3 hinzu und erwärmt einige Zeit. Bildet sich ein kleiner Niederschlag, so ist derselbe zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

In neuerer Zeit bestimmt die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen¹⁾ den Na_2O -Gehalt der calcinierten Tonerde maßanalytisch. Hierzu werden 3 g Tonerde im Platintiegel scharf geglüht. Nach dem Erkalten spült man den Tiegelinhalt mit Wasser in ein Becherglas, kocht etwas auf, und titriert mit $n/20$ -Schwefelsäure ohne zu filtrieren unter Zusatz von 5–6 Tropfen Rosolsäurelösung unter wiederholtem Aufkochen auf Farblos; 3–4 maliges Aufkochen genügt immer, um den Endpunkt der Reaktion zu erreichen.

Nach Kienlön mischt man zur Bestimmung des Natrons (Na_2O) 1 g höchst fein gepulvertes Präparat mit 1 g Salmiak, darauf mit 8 g Calciumcarbonat und glüht im Platintiegel, erst langsam, dann 30 Minuten stark. Nach dem Erkalten verreibt man mit wenig Wasser, spült in einen Kolben und wäscht den Rückstand gut aus. Die Lösung versetzt man in der Kälte mit einer Lösung von Ammoncarbonat, rührt um, bis das CaCO_3 körnig geworden ist, filtriert und dampft das Filtrat in einer Platinschale ein, zuletzt im Wasserbade, um Spritzen zu vermeiden. Dann glüht man zur Verjagung der Ammonsalze, löst in Wasser, setzt einige Tropfen Ammoncarbonatlösung zu und filtriert, wenn ein Niederschlag entsteht. Nun dampft man wieder wie vorher ein, glüht und wägt wieder. Am besten macht man noch einen blinden Versuch mit den verwendeten Reagenzien (Salmiak und Calciumcarbonat) und zieht darin gefundenes NaCl von dem Obigen ab.

Feuchtigkeit (hygroskopisches Wasser) wird durch zweistündiges Erhitzen von 3–5 g auf 100° bestimmt. Durch 15 Minuten langes Glühen vor dem Gebläse wird das Hydratwasser ermittelt. Geglühte Tonerde ist sehr hygroskopisch, daher ist die Anwendung guter Exsiccatoren und rasches Wägen zu empfehlen.

Der Tonerdegehalt wird aus der Differenz bestimmt.

Gute metallurgische Tonerde enthält 98,40% Al_2O_3 , 0,03–0,25% SiO_2 , 0,10% Fe_2O_3 , 0,10–0,15% Na_2O , 0,20–0,80% H_2O .

¹⁾ Privatmitteilung.

V. Aluminiumsalze für Färberei usw. (Acetat, Rhodanür usw.)

Diese (S. 579 aufgezählt) kann man stets einerseits auf ihren Tonerdegehalt, also nach S. 582, andererseits auf den sauren Bestandteil prüfen, das letztere nach den an anderen Stellen dieses Werkes beschriebenen oder allgemein bekannten Methoden, also z. B. Rhodan durch Fällung als Kupferrhodanür (S. 332 und 1081), unterchlorige Säure nach Bd. I, S. 1004 ff., Chlorsäure nach Bd. I, S. 1011, Thiochwefelsäure durch Jodtitrierung Bd. I, S. 161 usw.

Meist unterbleiben diese Prüfungen, da der Fabrikant, auch wenn er das Präparat nicht selbst hergestellt hat, doch aus der Analyse wenig Aufschluß über die praktische Brauchbarkeit desselben bekommt und deshalb nur eine praktische Färbe- oder Druckprobe im Vergleich mit einem „Typ“ anstellt.

Die Untersuchung der Tone.

Von

Ingenieur-Keramiker **Herbert Ludwig** in Friedrichsfeld i. B.

Laboratoriumsvorstand und Chemiker der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld in Baden.

Ton ist ein Verwitterungsprodukt, das sich in geologischen Zeiträumen aus Gesteinen gebildet hat, die reich an Tonerde (Al_2O_3) und SiO_2 sind. Er kann sich, wie viele Kaoline, auf primärer, d. h. bereits im Muttergestein innegehabter Lagerstätte befinden oder durch Wasser bzw. Wind nach einer sekundären verbracht worden sein. Im ersten Fall pflegt man häufig das Muttergestein oder doch einzelne mineralische Komponenten desselben im Kaolin bzw. Tone als sandige oder kiesige Beimengungen zu finden, während im letzteren vielfach fremde Verunreinigungen, wie sie auf der Wanderung in den Ton gelangten, in verschieden starkem Maße vorhanden sind.

Immer wird jedoch ein wesentlicher Bestandteil hervortreten, der den Tönen ihre charakteristischen und für den Keramiker wichtigen Eigenschaften erteilt: Die etwa durch reinsten geschlammten Kaolin dargestellte Tonsubstanz (Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2 \text{H}_2\text{O}$); das ist amorphes kolloidales Aluminiumhydroxylsilikat, das in Wasser aufquillt und dieses, besonders nach Beseitigung der Grubenfeuchtigkeit durch vorheriges Trocknen, mit Begierde einsaugt, mit einem gewissen Prozentsatz dieses „Anmachewassers“ eine formbar plastische, d. h. bildsame Masse liefert, beim Trocknen bis etwas über 100°C dasselbe unter Volumenverkleinerung (Trockenschwindung) und Übergang in den „lederharten“ und endlich „knochenharten“, doch stets rückkehrfähigen Zustand wieder abgibt und beim Brennen unter Verlust des „Konstitutionswassers“ ($2 \text{H}_2\text{O}$) sowie weiterem Schwinden (Brennschwindung) allmählich in eine anfangs stärker, später weniger poröse, doch nicht rückbildungsfähige steinähnliche Form übergeht. Trockene Tonsubstanz fühlt sich fettig an — man spricht von „fettem Ton“ — und läßt sich durch Glätten mit dem Fingernagel oder mittels geeigneter Werkzeuge auf Fettglanz polieren; über den handgerechten, plastischen Zustand mit Wasser versetzt wird sie klebrig (Mörtelkonsistenz), weiter dann schlickrig, d. h. breiig bis gießbar sahnig (Garnierschlicker, Gießschlicker), endlich emulsionsartig suspendiert, in welcher letzter Form sie alle Eigenschaften kolloidaler Lösungen zeigt, Farb- und Fettstoffe absorbiert (Entfärbungs-

und Abwasserreinigungsmittel), durch feine Filter hindurchgeht und den elektroosmotischen Gesetzen (Elektroosmose) folgt. Dagegen neigt Tonsubstanz beim Trocknen zum Verziehen und Rissigwerden.

Besagte guten und schlechten Eigenschaften der Tonsubstanz können durch anders geartete mineralische Begleiter abgeschwächt oder verstärkt werden; solche Stoffe sind daher aus den Tonen zu entfernen oder ihnen in passenden Mengen beizumischen, und es ist Sache des Keramikers, sowohl die in den Rohtonen vorhandenen Bestandteile nach Art und Menge zu bestimmen und ihre Wirkung zu erforschen, als auch auf Grund dieser Erkenntnis in den Grenzen der Verwendungsmöglichkeit geeignete Massen in gewünschter Beschaffenheit herzustellen oder schließlich in solchen Massen die einzelnen Anteile qualitativ und quantitativ zu ermitteln.

Die natürlichen oder künstlichen Beimengungen lassen sich nach rein technischen, geologisch-mineralogischen und chemischen Gesichtspunkten gliedern, denen auch die gebräuchlichen Prüfungsmethoden entsprechen. Technisch kann man in Tonen außer der Tonsubstanz vor allem Magerungs- und Flußmittel unterscheiden. Magerungsmittel nehmen den Tonen die ihnen von der Tonsubstanz her anhaftende „fette Griffigkeit“, d. h. sie machen den Ton „mager“, kürzer und geringer plastisch, vermindern aber auch die Schwindung und Neigung zum Verziehen oder Windrissigwerden beim Trocknen sowie die Brennschwindung. Flußmittel dagegen, das sind Mineralien, die vor allem Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , K_2O und Na_2O (kurz: Alkalien), sowie SiO_2 in feiner Verteilung oder TiO_2 enthalten, erhöhen die Schmelzbarkeit des Tones, indem sie nach Maßgabe ihrer Art und Menge denselben während des Brennens verdichten und weiter zu glas- oder schlackenähnlichen Körpern zu verflüssigen trachten. Viele Magerungsmittel für den Trockenprozeß nehmen jedoch beim folgenden Brennen den Charakter von Flußmitteln an, während umgekehrt, als Flußmittel gekennzeichnete Stoffe beim Trockenprozeß die Funktion von Magerungsmitteln ausüben. Welche der beiden Wirkungsweisen überwiegt, bzw. bei welchen Temperatur-Zeitgrößen der Wirkungswechsel eintritt, hängt, außer von Art und Menge, namentlich von stereometrischer Gestalt, Korngröße und gleichmäßiger Verteilung (Mischungsgrad) besagter Beimengungen ab. Daraus erklärt es sich auch, daß den mechanischen Prüfungsmethoden der Tone eine ungleich größere Bedeutung zukommt, als den rein chemischen.

A. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Untersuchung bezweckt einmal die mechanische Zerlegung der Tone in geologisch-mineralogische Gruppen, von charakteristischer keramischer Eigenart und die Prüfung auf schädliche Beimengungen, dann aber auch die Feststellung physikalischer Eigenschaften, die einen Schluß auf die keramische Verwendbarkeit des Materials zulassen. Bei derartigen Versuchen ist stets zu berücksichtigen, wie weit

die laboratoriumsmäßigen Prüfungsergebnisse einen Schluß auf den endgültigen Fabrikationsausfall bei betriebsmäßiger Verarbeitung zu lassen.

I. Vorprobe.

Schon die äußerliche Beschaffenheit der Tone gibt für den Gang der Untersuchung wertvolle Anhaltspunkte. Stark rote oder gelbe Farbe deutet auf Eisen-, schokoladebraune auf Mangan-, wenn nicht Humusgehalt, welche erste beiden eine weiße Brennfarbe ausschließen. Sich fettig anfühlende trockene Stücke, die mit dem Fingernagel polierbar sind, lassen hohen Tonsubstanzgehalt mit allen vorerwähnten Konsequenzen vermuten, während rauhgrieffige Sorten einen mageren Ton in Aussicht stellen. Beim Schneiden mit dem Messer zeigen grubenfeuchte Stücke auf der mehr oder weniger glatten Schnittfläche homogene, marmorierte, fleckige, gespritzte oder gebänderte Farben in den mannigfachsten Schattierungen. Sand oder sonstige körnige Mineraleinsprenglinge in Adern, Gängen, Schichten, Nestern oder sporadischer Verteilung machen sich dabei durch Knirschen des Schneidmessers oder durch Ausbröckeln aus der Schnittfläche, vielfach auch durch Farb- und Härteunterschiede bemerkbar. Sehr feine Tone geben selbst auf den Zähnen kaum ein knirschendes Geräusch. Werden passende Stücke durchgebrochen, so offenbart sich auf der Bruchfläche deutlich die Struktur, welche sehr häufig schiefrig ist. Auffällige Mineralkörner können mit dem Messer ausgelöst und einer kleinen Orientierungsprobe unterworfen werden. Der goldgelbe Pyrit und der im Bruch meist strahlige und etwas weißlichere Markasit können durch Sublimationsprobe im Glühröhrchen identifiziert werden, woselbst unter Zersetzung Schwefel sublimiert und darauf bei Salzsäurezugabe Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Mangangehalt kann, mit Bleisuperoxyd und konzentrierter Salpetersäure versetzt und aufgeköcht, an der bekannten Rosafärbung der Lösung rasch erkannt werden. Natürlich können auch mineralogische Merkmale, wie Strich auf einer Biskuitporzellanplatte, Härte und Spaltbarkeit, sowie die Mittel der Lötrohrprobierkunde herangezogen werden. Durch Aufgießen von roher Salzsäure, namentlich auf verdächtige drusen- und nesterartige oder zerklüftete Stellen ist ein Kohlensäuregehalt schnell festzustellen; doch hüte man sich bei trockenen Tonen vor Fehlschlüssen, zu denen aus dem gierig saugenden Ton lebhaft entweichende Luft leicht Veranlassung geben kann; man feuchte in diesem Fall die mutmaßlichen Stellen zuvor stark mit destilliertem Wasser an oder gebe die auszuschabende Substanz in ein Reagensglas, in dem das Schabgut zunächst ebenfalls mit destilliertem Wasser bis zur völligen Luftverdrängung in Überschuß gesättigt wird; unter dann durch Salzsäurezugabe erzeugtem Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und kann durch Überleiten in Barytwasser oder Einführen eines damit benetzten Glasstabes an der Trübungserscheinung mit Sicherheit erkannt werden.

II. Schlammanalyse.

Die Schlammanalyse nach Seger zerlegt die Tone in 5 Schlämmfraktionen von verschiedenem Charakter und bestimmten Korngrößen, also in geologischem Sinn. Die jeder Fraktion zukommenden Grenzen der Korngröße und die zugehörige Stromgeschwindigkeit im Schlämmraum sind:

1. Tonsubstanz¹⁾ $\leq 0,01$ mm, bei 0,18 mm/Sek. Stromgeschwindigkeit.
2. Schluff 0,01 — 0,025 „ „ 0,7 „ „
3. Staubsand 0,025 — 0,04 „ „ 1,5 „ „
4. Feinsand 0,04 — 0,2 mm = Rest im Schlämmtrichter.
5. Grobsand $> 0,2$ mm = Rückstand auf Sieb 900 Maschen/qcm.

Seger bediente sich hierzu des Schöneschen Schlämmapparates, der durch einen zylindrischen Teil von 10 cm Höhe, den eigentlichen Schlämmraum, eine konstante Stromgeschwindigkeit, mithin sichere Scheidung garantiert, und im Abschnitt „Mörtelindustrie“ näher beschrieben ist. Die Schlämmgeschwindigkeiten werden an geeichten Druckhöhen eines Piezometerrohrs eingestellt und kontrolliert (Näheres s. S. 855). Handlicher, doch nicht nach obigen Gesichtspunkten regulierbar ist der Schulzesche Schlämmkelch, während der von Bollenbach als Kombination beider Ausführungsformen anzusehen ist, die die Vorteile beider unter Vermeidung ihrer Nachteile vereinigen will.

Jeder Schlämmapparat muß vor Gebrauch geeicht werden. Für den Schöneschen Apparat ermittelt man die den obigen Stromgeschwindigkeiten im zylindrischen Schlämmraum entsprechenden Piezometerhöhen wie folgt:

Man klebt auf den zylindrischen Teil, senkrecht zur Zylinderachse, zwei Papierstreifen, deren Abstand von Ober- zu Oberkante genau $h' = 10$ cm beträgt, und stellt den Inhalt I des so abgegrenzten Schlämmraumvolumens nach vorheriger Füllung des Trichters bis zur Oberkante der unteren Marke²⁾ durch Ausmessen mit Wasser fest, wobei man sich anfangs eines auf Ausguß geeichten Meßzylinders oder einer größeren Pipette, später einer Bürette bedient. Der mittlere Querschnitt F des Schlämmraumes ist dann:

$$F = \frac{I}{h'}$$

Darauf ist das Piezometer aufzusetzen, die Stauhöhe des Wassers über dem Ausflußloch (für Tonsubstanz) auf etwa 20 mm zu regulieren, was ungefähr 3 Tropfen pro Minute entspricht, und die Zeit vom Einfallen des ersten Tropfens in einen untergestellten Meßkolben bis zum Passieren des Meniscuses durch die Kolbenmarke mit der Stoppuhr zu bestimmen. Während anfangs ein Kolben von 100 ccm Inhalt genügt, geht man mit den größeren Schlämmgeschwindigkeiten zum 500er oder

¹⁾ Diese Tonsubstanz ist selbstverständlich nicht chemisch rein.

²⁾ Das dünne Zulaufrohr muß in diesem Augenblick ganz mit Wasser gefüllt und mittels Schlauchstücks und Quetschhahns verschlossen sein.

1000er Kolben über. Da nun nach den Gesetzen der Hydraulik zwischen der Stromgeschwindigkeit c , dem Ausflußquantum m , der Ausflußzeit t und obiger durchflossener Kreisfläche F die Beziehung: $m = c \cdot F \cdot t$ besteht, so muß die Ausflußzeit $t = m/c \cdot F$ betragen. Der Versuch ist mit jeweils veränderter Piezometerhöhe so lange zu wiederholen, bis die experimentelle Ausflußzeit mit der errechneten übereinstimmt. Man erreicht das am schnellsten, wenn man die unbekannte Piezometerhöhe eingabelt, d. h. sie zwischen einen bestimmt größeren und einen bestimmt kleineren Wert zu bringen sucht und die dadurch erhaltenen Maximal- und Minimalgrenzen durch fortgesetztes Halbieren verengt.

Will man die Piezometerhöhen rechnerisch ermitteln, so stellt man nacheinander auf zwei verschiedene Piezometerhöhen h_1 und h_2 größeren Abstandes ein, berechnet aus den zugehörigen Ausflußmengen und -zeiten die in der Zeiteinheit sich ergebenden Ausflußmengen m_1 und m_2 ; es verhält sich dann $h_1 : h_2 = m_1^2 : m_2^2$, oder, wenn man die Reibungskonstante k berücksichtigt,

$$(h_1 - k) : (h_2 - k) = m_1^2 : m_2^2.$$

Löst man diese Gleichung nach k hin auf, so erhält man:

$$k = \frac{h_2 m_1^2 - h_1 m_2^2}{m_1^2 - m_2^2}.$$

Hat man so die Reibungskante k bestimmt, so läßt sich für jede gewünschte Schlammgeschwindigkeit c_x zunächst die sekundliche Ausflußmenge m_x gemäß: $m_x = c_x \cdot F$ berechnen und weiterhin die Piezometerhöhe h_x finden, wenn man unter Verwendung eines der obigen Wertepaare h_1, m_1 (bzw. h_2, m_2) der angeführten Proportion die Form $(h_1 - k) : (h_x - k) = m_1^2 : m_x^2$ gibt, welche, nach h_x aufgelöst, die Gestalt

$$h_x = \frac{(h_1 - k)m_x + k m_1^2}{m_1^2}$$

annimmt und mithin die gesuchte Piezometerhöhe h_x liefert. Da jedoch k tatsächlich nicht ganz konstant ist, so empfiehlt es sich, die Rechnungsdaten stets durch den praktischen Versuch nochmals nachzuprüfen.

Die so gefundenen Piezometerhöhen werden als Apparatkonstanten notiert; bei der geringen Stromgeschwindigkeit für Tonsubstanz erhält man meist keinen geschlossenen Ausflußstrahl, sondern Tropfenbildung, wodurch der Meniscus im Piezometer zwischen zwei Punkten pendelt; man notiert in diesem Falle die tiefste Pendelgrenze und vorteilhaft auch die später leicht reproduzierbare Anzahl Tropfen, welche in einer bestimmten Zeit fallen muß (z. B. 3 Tropfen/sec. oder 32 Tropfen/10 sec.). Hierdurch wird das Wiederherstellen der geeichten Schlammgeschwindigkeit beim Ausführen der Schlämmanalyse sehr erleichtert.

Für die Schlämmanalyse weicht man 50 g trockenen, auf Hasel- bis Walnußgröße vorsichtig zerkleinerten Tons in Wasser ein und läßt, am besten über Nacht, sumpfen. Man beobachtet dabei, ob sich der Ton leicht oder schwer im Wasser aufschließt. Das Sumpfgut wird dann in einer Reibschale und mittels eines mit Gummifuß versehenen Pistills¹⁾,

¹⁾ Keinesfalls dürfen Sandkörner durch Reiben zerkleinert werden.

andernfalls auch zwischen den Fingerspitzen zu einem dünnen, von unaufgeschlossenen Teilchen freien Brei verschafft, nach gutem Abspülen der Geräte oder Finger mit etwas NaOH versetzt und 24 Stunden unter öfterem Umrühren auf einem Sandbad stehen gelassen, wodurch die verseifte Tonsubstanz sich leicht von den körnigen Beimengungen löst. Den so vorbereiteten Aufguß schlämmt man durch ein Sieb von 900 Maschen/qcm und bringt den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand als „Grobsand“ zur Wage. Die Tonschlempe aber gibt man in den Schlammapparat, um Tonsubstanz, Schluff und Staubsand, wie oben angeführt, fraktioniert abzuschlämmen, während der Feinsand im Schlammtrichter als Rückstand anfällt und ebenso, wie die anderen Fraktionen getrocknet und gewogen bzw. auf schädliche Beimengungen geprüft wird. Will man das langwierige Eindampfen der Tonsubstanz vermeiden, so füllt man den bereits nach Möglichkeit eingeeengten Brei auf bestimmtes Volumen auf, homogenisiert gut durch kräftiges Schütteln, bestimmt in einer herausgenommenen zu trocknenden Probe das spezifische Gewicht in Pyknometer (s. Abschnitt „Tonwaren und Porzellan“, S. 642/43), sowie auf Grund dieser Konstanten im gleichen Gerät an einer zweiten Probe ohne Trocknung den Gehalt an Trockensubstanz, wie unter „Gießverfahren“ (S. 608) erörtert.

Für den praktischen Bedarf des Betriebslaboratoriums zieht man die völlig ausreichende Schlammung durch geeignete Siebe der Anwendung obiger Apparate vor; und zwar genügt bei Rohtonen der Grobkeramik meist ein Sieb von 900 Maschen/qcm, während man für die durch Schlämmen oder Elektrosmose gereinigten und veredelten Tone und Kaoline der Feinkeramik noch ein Sieb von 4900 (rund 5000) Maschen/qcm hinzunimmt. Man verwendet hierzu 100–500 g trockener Einwage, zerkleinert, sumpft und beobachtet wie oben, schlämmt dann unter Umrühren mit einem weichen Pinsel in Wasser auf, gießt die Emulsion durch ein Sieb von 900 Maschen/qcm (etwa ein für Zementprüfung übliches messingnes und in Messing- oder Zinkblech gefaßtes rundes Normalsieb von 12 cm Ø), wiederholt diese Aufschlammung bis zum Verschwinden der Trübung, gibt endlich den Satz nach und wäscht mit Wasser unter entsprechender Hantierung mit dem Pinsel klar aus. Das Durchgegangene wird in einer größeren Schüssel oder einem Glaskasten (Akkumulatorenkasten) aufgefangen, auf welchen das Sieb vermittelt seiner 3 angelöteten Rasten ruht, und eventuell noch durch besagtes 4900-Maschen-Sieb in gleicher Weise weiter behandelt. Für jedes Sieb ist ein besonderer Pinsel zu benutzen, den man endlich in einem Becherglas gesondert reinigt, um die ausgewaschenen Mineralteilchen mit den zugehörigen Hauptmassen zu vereinigen. Die getrockneten und gewogenen Siebrückstände werden prozentual, desgleichen auch der Feinton aus der Differenz berechnet. Die Rückstände sind in einer weißen Porzellschale auf Art, Korngröße und Menge ihrer Bestandteile zu prüfen, wozu man sich einer Lupe, eventuell auch eines bequemeren Präpariermikroskops mit Steinheil'scher Lupe bzw. bildaufrichtendem Pfeifferschen Tubus, Objektiv und Okular¹⁾ bedient.

¹⁾ Zu beziehen von der optisch-mechanischen Werkstätte Ernst Leitz, Wetzlar.

Als schädliche Verunreinigungen kommen in Betracht: Wurzel- und sonstige Pflanzenreste, Muschelfragmente, Glimmer, mangan- und eisenhaltige Mineralien, Gips, Kalk, Pyrit, Markasit, Humus-, Braunkohlen- und Moorteilchen, sowie Splitter von Grubenholz, während feinkörnige Muttergesteinreste, wie Feldspat, Porphyr, Granit, Gneis, Sandstein und Quarz vielfach unschädlich sind. Die Identifizierung zweifelhafter Körnchen erfolgt nach Isolierung unter Heranziehung der bekannten Methoden der Mineralogie (Härte, Spaltbarkeit, Kristallform, Strich, Brechungsindex, Polarisierung), der Lötrohrprobierkunde (Schmelzen in der Platinöse, Borax- oder Phosphorsalzperle, Holzkohle, Glühröhrchen, Sublimation, Beschläge, Gase von charakteristischem Geruch oder Farbe) und der chemischen Untersuchung (Aufbrausen mit HCl, Prüfung auf Fe, Mn, Ca, SO₄, CO₂); ferner ist die Maximalkorngröße der einzelnen Komponenten (gemessen in der längsten Achse) anzugeben, z. B.: Korngröße bis zu 5 mm. Schädliche Bestandteile erzeugen je nach Art, Menge und Korngröße, sowie dem Brenngrad des Tones Ausbrennungen, Ausflüsse, Flecken, Verfärbungen, Absprengungen oder Ausblühungen; durch Vermischen, Verformen und Brennen der Rückstände mit kleinen Mengen Ton, sowie Lagerung der gebrannten Stücke in feuchter Luft (s. auch S. 751) kann die Wirkung näher untersucht werden.

III. Magnetanalyse.

Viele Schiefertone, die bekanntlich meist zu den hoch feuerfesten zählen, besitzen einen so felsigen Charakter und so geringe Plastizität, daß sie nur durch Zusatz anderer Bindetone verformt werden können. Da sie dank ihrer hohen Feuerfestigkeit aber als wertvolles Schamotte-material der feuerfesten Industrie in Frage kommen, sind sie häufig nur in gebranntem Zustand und in verschiedene Korngrößen zerkleinert im Handel. Durch die maschinelle Zerkleinerung (Steinbrecher, Kugelmühle) sowie durch Verunreinigung mit reduzierter eisenhaltiger Schlacke der Brennstoffe während des Brennprozesses (meist in Schachtofen) enthalten diese Schiefertone nicht selten einen beträchtlichen Anteil von metallischem Eisen, der mit der Feinheit der Körnung wächst. Durch magnetische Aufbereitung wird das schädliche metallische Eisen mehr oder weniger entfernt, und ist der Gehalt an solchem daher zu prüfen. Man zerkleinert zu diesem Zweck vielleicht 100 g einer guten Durchschnittsprobe in einer Porzellanreibschale auf etwa < 120 Maschen/qcm, trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 120° C, breitet die Einwage auf einem weißen Bogen Papier aus und fährt mit einem starken Magneten, den man mit seidenpapierernen Polschuhen überzogen hat, darüber, bewegt auch die Körner auf dem Papier hin und her, schüttet dieselben eventuell mit kleinem Hornlöffel portionsweise auf den Magneten und läßt sie durch leichtes Klopfen mit dem Finger langsam nach den Polen zu heruntergleiten, wo sich die Eisenteilchen in der Richtung der magnetischen Kraftlinien zu bartartigen Gebilden sammeln. Durch Abzupfen, Bewegen der Papierschuhe bzw. bei Elektromagneten durch Ausschalten oder Umkehren des Stromes werden die Eisenteilchen entfernt, auf Papier oder in einer Porzellanschale ge-

sammelt und durch wiederholtes Magnetisieren von anhaftenden Schamottekörnern gereinigt, wie auch die Schamotteeinwage nochmals auf restlose Enteisenung geprüft wird. Der zu wiegende Gehalt an metallischem Eisen wird in Prozenten der Einwage angegeben und ist auch bei der chemischen Analyse entsprechend zu berücksichtigen.

IV. Prüfung des Verhaltens beim Formen und Trocknen.

a) Bestimmung des Anmachewassers.

Der Ton oder die durch Beimischung zweckdienlicher Zusätze daraus hergestellte Masse kann je nach Eigenart der Masse oder der herzustellenden Gegenstände eine verschiedene Gestaltungsart und einen bestimmten Wassergehalt bedingen: Als Trockenpreßmasse (für deformationsempfindliche Gegenstände, wie Isolatoren, Platten, ferner für schiefrige Tone und felsige Letten mit geringer Bindekraft oder Aufweichungsvermögen), als Preßton für die Strangpresse (Ziegel, Dachziegel, Röhren), als Formton zum Einschlagen oder -stampfen (Glashäfen und Gasretorten) oder für Blätter zum Ein- und Überformen (Ofenkacheln, Geschirre, chemische Apparate), als Drehton zum Freidrehen auf der Töpferscheibe (Töpferwaren), als Drehschlicker zum Eindrehen auf der Schlickerscheibe mit Form und Schablonen (chemische Gefäße), endlich als Gießschlicker (Vasen, Figuren, Geschirre, Steingutklosetts und ähnliche Sanitätswaren). Man stellt deshalb durch praktischen Versuch eine passende Masse her und ermittelt durch Trocknung einer Durchschnittsprobe den in der späteren Fabrikation einzuhaltenden günstigsten Wassergehalt (siehe auch Gießverfahren).

Allgemein versteht man aber unter Anmachewasser die Menge Wasser, welche zur Erreichung des „handgerechten“, zwischen Strangpreß- und Formton liegenden Zustandes erforderlich ist, in welchem Augenblick der Ton völlig homogenisiert und so feucht sein muß, daß er sich leicht, doch ohne zu kleben, mit der Hand in beliebige Form bringen läßt. Mittels Meßzylinders ermittelt man die Wassermenge, die man zu einer getrockneten, grob gepulverten und gewogenen Menge Ton zusetzen muß, um diesen zu besagter handgerechter Formmasse verarbeiten zu können. Durch Wiegen daraus hergestellter Probekörper, sowohl formfeucht, als auch nach erlangter Lufttrockenheit und Knochenhärte, läßt sich das Anmachewasser nochmals genauer bestimmen und in Prozenten des trockenen Tones ausdrücken (Prozent auf Hundert!), bei welcher Berechnung man sich für Gewichte von 500–800 g¹⁾ der vom Verfasser entworfenen logarithmischen Rechentafel (s. Wasser- aufnahmefähigkeit S. 651 und Tafel XIV des Anhangs) mit Vorteil bedienen kann. Selbstverständlich hat diese Bestimmung des Anmachewassers nur den Wert einer subjektiven Methode.

¹⁾ Auch Gewichte von 50–80 g bzw. 5–8 g lassen sich mit der Tabelle berechnen, wenn man statt dessen die mit 10 bzw. 100 multiplizierten Trocken- und Naßgewichte aufsucht; andere Ziffernwerte bringt man durch Multiplikation beider Gewichte mit ein und derselben einfachen Zahl, bzw. Division durch eine solche, leicht in den Meßbereich der Tabelle.

b) Plastizität und Bindevermögen.

Plastizität oder Bildsamkeit ist die Eigenschaft der Tone, in handgerechtem Zustand sich in beliebige Form bringen zu lassen, ohne zu zerreißen oder kantenrissig zu werden, während Binde- oder Kittkraft das Kohäsionsvermögen bedeutet, das den Tonen eine hohe mechanische Festigkeit, namentlich gegen Zerreißen, erteilt, und vermöge dessen sie befähigt sind, eine möglichst große Menge Magerungsmittel unter geringst möglicher Einbuße an Festigkeit zu binden. Plastizität und Bindekraft stehen in so engen Beziehungen, daß man vielfach erstere durch letztere prüft und ausdrückt, zumal die Bestimmungsmethoden der ersteren durchgängig subjektiv sind und keine zahlenmäßig festlegbaren Werte liefern. Um die Plastizität verschiedener Tone zu vergleichen, formt man aus den handgerechten Massen gleich große Kugeln, die man langsam bis zum Auftreten von Rissen platt drückt, oder rollt sie zu gleich starken Stäben aus, die zu rissefreien Ringen von möglichst kleinem Durchmesser zusammengebogen werden; auch durch Auspressen eines vertikal hängenden dünnen Tonstrangs (z. B. mittels Henkelpresse) und Ermittlung der Reißlänge hat man Vergleichswerte zu gewinnen gesucht, während ein von Zschokke konstruierter Apparat sich mehr für wissenschaftliche Forschung eignet.

Einen Anhalt für die Bestimmung der Plastizität gibt die Methode von Kreiling, die das spezifische Gewicht des handgerecht angemachten Tones zur Beurteilung heranzieht: Die den Dimensionen einer messingnen Achterform von 70 ccm Inhalt (s. Abschnitt Mörtelindustrie) etwas reichlich angepaßten Tonbällchen werden in die auf einer Spiegelglasplatte ruhende Form hohlraumfrei eingedrückt und nacheinander auf beiden Seiten mittels Eisenlineals mit einem Wasserglattstrich versehen. Das Gewicht dieser Probekörper ist festzustellen und entspricht nach Kreiling unten folgenden Plastizitätsgraden, denen hier auch das spezifische Gewicht der handgerechten Masse beigesetzt sei, das man dann anderweitig nach einer der unter Tonwaren (S. 638/39 und 642/43) angeführten Methoden ermitteln kann¹⁾:

Gewicht von 70 ccm (nach Kreiling)	Spezifisches Gewicht	Plastizitätsgrad
≤120 g	≤1,714	hochplastisch, sehr fett
120—125 g	1,714—1,786	hochplastisch, fett
125—130 g	1,786—1,857	gut plastisch
130—135 g	1,857—1,929	hinreichend plastisch
135—140 g	1,929—2,00	gering plastisch

Verunreinigungen, namentlich der spezifisch leichtere kohlen saure Kalk, können diese Methode stark im Sinne eines zu günstigen Plastizitätsgrades beeinflussen.

¹⁾ So gibt man z. B. in das Pyknometer eine Anzahl Zäpfchen, die man aus dem handgerecht verarbeiteten Tone in einer Stärke formt, wie sie die Halsweite des Pyknometers zuläßt. Die Pyknometerflüssigkeit darf mit dem Anmachewasser keine Volumenveränderungen zeitigen (z. B. Kontraktion mit Spiritus); man ver wende also, wenn nicht Wasser, so etwa Petroleum, Toluol oder Xylol.

Die Bestimmung der Bindekraft ist überall da am Platz, wo Gegenstände mit einem möglichst geringen verformungsbedingten Minimum an Bindeton hergestellt werden sollen, also für Schamottewaren, Glashäfen, keramisch gebundene Schleifscheiben, poröse Deckenziegel usw. Da aber bei reinen, besonders fetten Tonen durch Schwindung und Verwerfung der herzustellenden achterförmigen Zugkörper Spannungen und daher nicht meßbare zusätzliche Beanspruchungen auftreten, die die Zerreißfestigkeit herabdrücken, so magert man die Tone mit Schamotte von gleicher Herkunft und Korngröße; und zwar setzt man meist so viel Schamotte zu, daß das Hohlraumvolumen zwischen der eingerüttelten Schamotte durch das Volumen des Bindetons, bezogen auf gebrannten Zustand (!) gerade ausgefüllt wird: Man gibt die auf bestimmte Korngröße abgeseibte gut gemischte Schamotte in ein Hohlmaß bekannten strichvollen Volumens und läßt die Füllung durch mäßiges Aufstoßen und Rütteln unter Austreiben der eingeschlossenen Luft sich dicht zusammensetzen; doch ist zu starkes Rütteln zu vermeiden, da sonst Entmischung eintritt, indem die gröberen Körner sich nach oben schaffen; außerdem bestimmt man nach S. 638/45 (Abschnitt Tonwaren und Porzellan) das spezifische Gewicht der Schamotte¹⁾. Da spezifisches Gewicht = $\frac{\text{absolutes Gewicht}}{\text{Volumen}}$, also: $\text{Volumen} = \frac{\text{absolutes Gewicht}}{\text{spezifisches Gewicht}}$, so

erhält man nach Division des Gewichts der wie oben eingerüttelten Schamotte durch das spezifische Gewicht derselben das Volumen der Körner selbst und, nach Abzug des letzteren von dem Raumvolumen des Hohlmaßes, die mit Bindeton (bezogen auf gebrannten Zustand) auszufüllenden Hohlräume. Durch Bestimmung der kubischen Brennschwindung des Bindetons (s. S. 612 und Abschnitt Tonwaren und Porzellan, S. 654—655) zu a % ergibt sich dann das dem Hohlraumvolumen V nach dem Brennen entsprechende Volumen rohen Bindetons zu $\frac{100 \cdot V}{100 - a}$;

das diesem Roh-tonvolumen entsprechende Gewicht erhält man darauf durch Multiplikation seines gemäß S. 638/43²⁾ zu bestimmenden spezifischen Gewichts mit diesem Volumen. In diesem errechneten Gewichtsverhältnis werden nun Schamotte und trockener Bindeton gemischt, mit Wasser zu einer handgerechten formbaren Masse verschafft und in oben beschriebener Weise zu Zugkörpern verformt. An eingeritzten Schwindmarken ist die Trockenschwindung zu verfolgen, nach deren Beendigung die Proben in einem zwischen Leder- und Knochenhärte liegenden Zustand zerrissen werden. Man bedient sich hierzu einer dem Frühling-Michaelischen Zerreißapparat (s. Abschnitt „Mörtel-industrie“ S. 915) ähnlichen, doch wegen der geringen Kräfte ohne Hebelübersetzung durch direkten Zug wirkenden Vorrichtung des

¹⁾ Bei grobkörniger, stark poröser Schamotte bestimmt man zweckmäßiger das „scheinbare“ oder Raumvolumen der einzelnen Körner, bzw. deren „scheinbares spezifisches Gewicht“, indem man die Körner vor der Volumenmessung mit Wasser sättigt. (Definitionen s. S. 638.)

²⁾ Für Pyknometer oder Flüssigkeitsvolumenometer nehme man Petroleum, Toluol oder Xylol.

Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin, und erhält so, nach Division der Bruchlast durch den vorher zu messenden Zerreißquerschnitt, eine zwar behelfs-, doch zahlenmäßige Vergleichsgröße der Bindekraft und notdürftig auch der Plastizität, dargestellt durch die Zugfestigkeit (in kg/qcm) des wie oben gemagerten Tones im Augenblick der beendeten Trockenschwindung; natürlich kann man auch für gewisse Vergleichszwecke einen anderen Schamottezusatz (z. B. $\pm 10\%$ des obigen) wählen.

Nach Bischof vergleicht man das Bindevermögen von Tonen, indem man sie mit steigenden Mengen gewaschenen weißen Quarzsands magert, mit Wasser anmacht, zu kleinen zylinderförmigen Körpern verformt und den Widerstand der lufttrockenen Proben gegen 50 Pinselstriche prüft, die ein maschinell pendelartig bewegter, weicher Borstenpinsel von 2 cm Länge und 1 cm größter Breite erzeugt, wenn Schwingungsamplitude und Pendellänge so eingestellt sind, daß der Pinsel die zur Hälfte fest eingespannten Zylinder tangential trifft und 3 bis 5 mm umfaßt. Der zu verwendende Sand soll nach Passieren eines Siebes von 225 Maschen/qcm auf einem solchen von 1300 Maschen/qcm verbleiben, während der Ton feinstens zu zerreiben und durch ein Sieb von 225 Maschen/qcm zu geben ist. Die Bischofsche Bindekraftzahl gibt dann an, welches Vielfache die Quarzmenge von der des Tones sein muß, damit obige Beanspruchung eine deutlich konkave, etwas ausgefressene Fläche, den festgesetzten Normalzustand, erzeugt.

c) Prüfung auf Verformbarkeit.

Das Verhalten der Tone gegen die verschiedenen Arten der Formgebung, wie Stanzen, Trocken- und Strangpressen, Frei- und Eindrehen, Einschlickern oder Gießen wird durch praktische Probeverformung festgestellt, wobei auf scharfkantige, vollflächige Formlinge und deren Loslassen aus der Form zu achten ist. Besondere Aufmerksamkeit ist vor allem dem Gießverfahren zu widmen. Es kommt hierbei darauf an, durch gewisse Zusätze den Ton derart zu rahmähnlicher Konsistenz zu verflüssigen, daß man möglichst wenig Wasser in die Masse bringt, wodurch sowohl die Gießformen geschont, als auch grobkörnige Massenversätze in der Schwebel gehalten werden. Solche Verflüssigungsmittel sind z. B.: Soda, Natronlauge, Wasserglas und Humussäure.

Nach Simonis (Simonis, Sprechsaal 1905, Nr. 31) ermittelt man die für ein rationelles Gießverfahren nötige Sodamenge wie folgt: Man wiegt in etwa 6 mit Kork zu verschließenden Flaschen von je 300 ccm Inhalt je 50 g des trockenen und gepulverten Tones bzw. Versatzes ein und mißt in jede Flasche 50 ccm Flüssigkeit von steigendem Sodagehalt, indem man der Reihe nach 50 bzw. 49, 45, 40, 35, 30 ccm Wasser + Null, bzw. 1, 5, 10, 15, 20 ccm einer Sodalösung von 5 g calciniertem Na_2CO_3 im Liter zusetzt. Durch kräftiges Schütteln homogenisiert man den Brei, was so lange nach je einminütigem Stehen zu wiederholen ist, bis das häufig erst nach einiger Zeit eintretende Maximum der Verflüssigung erreicht ist. Der Grad der eingetretenen Verflüssigung

und Verseifung wird leicht aus dem Verhalten des frisch geschüttelten Breies erkannt, wenn man die Flasche bei durchfallendem Licht beobachtet, wobei die Art des Herablaufens des Breies, die Aufhellungsdauer der benetzten Flaschenwand, die gleichmäßig sahnige Konsistenz im Gegensatz zu dem Aussehen geronnener Milch zu beobachten ist; auch der Grad der während des Schüttelns wahrnehmbaren Beweglichkeit und die Höhe des dabei entstehenden Geräusches kennzeichnen den Fortschritt der Verflüssigung. In dieser steigenden Sodaversatzreihe ist nun dasjenige Glied als das richtige leicht zu erkennen, dessen benachbartes nächsthöheres keine stärkere Verflüssigung mehr aufweist; die richtige Versatzmenge kann dann durch Zwischenschaltung weiterer Glieder in einer neuen, engmaschigeren Probereihe noch schärfer festgelegt werden. Bei sehr fetten Tönen kann der sodafreie Brei der ersten Flasche zu zähflüssig, bei sehr mageren zu leichtflüssig ausfallen, als daß durch Sodazusatz zu den folgenden Flaschen noch eine genügende Besserung zu erwarten wäre; im ersten Falle führt man dann seine Versuchsreihe mit größeren (60—70 ccm), im letzteren mit kleineren (30—40 ccm) Flüssigkeitsquanten nochmals durch; doch ist das Substanz-Flüssigkeitsverhältnis von 1:1 als normal zu betrachten. Natürlich kann auch statt der sonst durchaus zweckmäßigen Konzentration obiger Soda-lösung (5 ad 1000) zeitweise eine andere gewählt werden.

Nach Böttchers viskosimetrischer Methode wiegt man für die aus 10—15 Gliedern bestehende Versuchsreihe je 25 g des lufttrockenen, durch ein Sieb von 300 Maschen/qcm gegangenen Tones ab und setzt 32 bzw. 31, 27, 22, 17,, 2 ccm destilliertes H_2O + Null bzw. 1, 5, 10, 15,, 30 ccm $n_{10} Na_2CO_3$ zu; beginnt man für Sodalösung vom 9. Glied der Reihe ab mit Progressionsstufen von 10 ccm, so kämen diesem Glied 40 ccm $n_{10} Na_2CO_3$ zu; um aber die Gesamtflüssigkeitsmenge von 32 ccm nicht zu überschreiten, geht man zu dem $\frac{1}{10}$ kleineren, aber gehaltsgleichen Volumen von $n_1 Na_2CO_3$ über und fährt also fort mit 4 bzw. 5, 6, ccm $n_1 Na_2CO_3$ + 18, 17, 16, ccm H_2O . Diese Mischung verschafft man nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen mit Reibschale und Pistill zu homogenem Schlicker und gibt diesen in das Viskosimeter, eine vertikale Glasröhre von 1,4 cm \emptyset , die unten in eine 2 mm weite Kapillare übergeht. Zwei Marken von 20 cm Abstand, deren untere 7—10 cm oberhalb der Ausflußöffnung liegt, begrenzen das Schlickervolumen, dessen Ausflußzeit mit Stoppuhr festzustellen ist und für sodafreien Schlicker 5 Minuten betragen soll. Das Viskosimeter ist selbstverständlich nach jedem Versuch zu reinigen und zu trocknen oder mit dem zur Prüfung gelangenden Schlicker mehrmals vorzuspülen, und der separat aufzufangende Schlicker jeder Probe nach mehrstündigem Stehen nochmals zu viskosimetrieren, wobei die Ausflußzeit meistens größer, doch manchmal auch kleiner als der frühere Wert ausfällt.

Nach einer empfehlenswerten Modifikation von Bollenbach vermeidet man die Schwierigkeiten beim Ablesen, namentlich des unteren Meniskus, wenn man bis zum oberen Rohrende auffüllt und die zu messende Ausflußzeit auf ein bestimmtes Ausflußquantum bezieht, das man in einem Meßzylinder auffängt; ferner treibt man zweckmäßig

den Schlicker zur sicheren Beseitigung von Knötchen zunächst durch ein geeignetes Sieb und arbeitet in einigen Fällen auch mit anderen Flüssigkeitsquanten als 32 cm.

Eine andere, der Praxis angepaßte Arbeitsweise schlägt Bollenbach (Bollenbach, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie) vor: 1 oder 2, besser 4 bis 5 kg gesiebten lufttrockenen Tons werden in einer Schüssel mit in einem Meßzylinder abgemessenem, nach Art der Anmachewasserbestimmung allmählich zuzusetzendem Wasser handgerecht angemacht, darauf mit 10% dieser Wassermenge im Überschuß vermengt und verschafft, sowie messerspitzenweise mit gepulverter Kristallsoda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$) versetzt, die man einer abgewogenen Menge (10–20 bzw. 40–50 g) entnimmt. Der Verbrauch ergibt sich dann durch Rückwägung des verschlossen aufzubewahrenden Restes. Unter kräftigem Umrühren ist der Fortschritt der Verflüssigung (zunächst an der leichteren Rührbarkeit erkenntlich) zu verfolgen, bis die Konsistenz von Sahne oder Glyzerin erreicht ist. Da dies häufig erst nach einigem Stehen eintritt, läßt man nach etwa erfolglosem Zusatz von 1% Kristallsoda, das ist der gesamten Einwage, länger, am besten über Nacht, bedeckt stehen und setzt den Versuch, wenn auch jetzt keine Veränderung eingetreten ist, mit weiteren Sodamengen fort oder beginnt aussichtsreicher mit einer neuen Probe unter vorsichtiger tropfenweiser Verwendung von konzentriertem Wasserglas an Stelle von Soda. Das Wasserglas ist genau zu messen, da bei Übertitrierung die Reaktion umkehrt. Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums beeinträchtigen die Verflüssigung sehr; doch können lösliche Sulfate durch stöchiometrischen Zusatz von Bariumcarbonat (s. auch chemische Untersuchungsmethoden, S. 628/33) unschädlich gemacht werden. Natürlich darf das Anmachewasser solche Salze nicht enthalten und ist gegebenenfalls daraufhin zu prüfen.

Als letztes Mittel für reaktionsschwache oder indifferente Tone empfiehlt Bollenbach den Zusatz von 10% eines verflüssigungsfähigen Tones. Ein anschließender Gießversuch gibt Aufschluß über die zum Ansatz eines genügend starken Scherbens und die zum „Anziehen“ und Lösen aus der Form nötige Zeit sowie die Anzahl der in einem Arbeitstag aus einer Form zu erwartenden Stücke.

Ist der Gehalt an Trockensubstanz in einem solchen Gießschlicker bzw. in Beguß- und Engobetonen oder auch in Glasurbrühe zu bestimmen, so kann man sich des langwierigeren Eindampfverfahrens oder der schnelleren Pyknometermethode bedienen. Für die erstgenannte Arbeitsweise entnimmt man dem gut durchgerührten, namentlich von Bodensatz freien Schlicker eine abgemessene Probe und trocknet sie bis Gewichtskonstanz bei 120° C.

Nach der Pyknometermethode trocknet man zunächst bei 120° C eine kleine Schlickermenge unbekanntem Volumens und bestimmt mittels Pyknometers nach S. 642/43 (Abschnitt Tonwaren und Porzellan) das spezifische Gewicht der Trockensubstanz¹⁾. Da bei laufenden Betriebskontrollen dieses spezifische Gewicht dann ein- für allemal

¹⁾ Siehe auch S. 605, Fußnote ²⁾.

bekannt ist, so kann man sich dessen Bestimmung bei späteren Trockensubstanzermittlungen ersparen. Bezeichnet man nun wieder, wie an obenbesagter Stelle, das Gewicht

des Pyknometers, leer	P
„ „ mit Wasser	W
„ „ „ trockener Substanz	S
dieses Pyknometers + Substanz, mit Wasser aufgefüllt .	B
das spezifische Gewicht	D

und löst die dort gegebene Gleichung $D = \frac{S-P}{(W-P) - (B-S)}$ nach

$S-P$, dem hier gesuchten Trockensubstanzgewicht hin auf, so erhält man mittels des bekannten spezifischen Gewichts D und der festzustellenden Gewichte P , W und B , d. i. des Gewichts von Pyknometer+Schlicker, das gesuchte Trockensubstanzgewicht gemäß:

$$S - P = \frac{D(W-B)}{1-D} = \frac{D(B-W)}{D-1} \quad 1)$$

Während sich das Pyknometer für den Gebrauch im Laboratorium eignet, ist der Glasurprüfer von Herzog, der im Prinzip ein Pyknometer von größeren Dimensionen darstellt, für den Bedarf im Betrieb bestimmt, und können die Wägungen mit diesem Apparat auf einer besseren technischen Wage von angelernten Kräften ausgeführt, sowie die Trockensubstanzmengen auf Grund dieser Wägung und mit Hilfe von Tabellen ausgemittelt werden ²⁾.

d) Trockenschwindung.

Trockenschwindung ist die Verringerung der linearen, quadratischen und kubischen Maße eines Tones bzw. einer daraus hergestellten Masse während des Trocknens. Man bestimmt gewöhnlich nur die Linear- schwindung und rechnet erforderlichenfalls in die zeitweise benötigte kubische, gemäß der im Abschnitt Tonwaren und Porzellan (S. 654 bis 658) ausführlich dargelegten Beziehungen und Formeln um. Zur Ermittlung der linearen Schwindung formt man aus der handgerecht aufbereiteten Masse je nach dem Verwendungszweck des Tones in Rähm- chen aus Holz oder Zink oder in Messingschlagformen eine Anzahl Probesteinchen (für Ziegel im annähernden Miniaturformat von $9 \times 4,5 \times 2$ cm); oder man streicht zwischen 2 Vierkantholzstäben (Blätter- stöcken) Probeplatten, bzw. man schneidet solche aus einem größeren zusammengeschlagenen Ballen mittels stählernen blanken Schneide- drahtes, der auf einem Stoß Blätterstöcken in der richtigen Höhenlage geführt wird, aus und richtet Steinchen oder Platten durch entsprechendes winkelrechtes Beschneiden und Verputzen her; zeitweise wird man auch Probekörper in kleine Gipsformen mittels Schlickers einstreichen oder gießen. Gleich nach dem Verformen sind die Schwindmarken anzu-

¹⁾ Durch Multiplikation von Zähler und Nenner mit -1 aus der ersten Gleichung hervorgehend.

²⁾ Pukall, Keramisches Rechnen, S. 121 ff.

bringen, die man der leichten Rechnung halber möglichst dem dekadischen Zahlensystem anpaßt (10 cm Länge). Man schlägt dabei entweder mit einem scharfspitzigen Teilzirkel Kreisbogenstücke, wobei man deren Mittelpunkt einmal gegen das eine, dann gegen das andere Ende zu verlegt (Fig. 1)¹⁾, oder man bringt mittels Messers oder feiner Reißnadel und Maßstabs kreuzweise Schwindmarken an, indem man deren Endpunkte durch Kreuzschnitte markiert und, namentlich bei Platten, der Richtung der Flächenmittellinien (Fig. 2) statt den Diagonalen folgt²⁾. Auch das Messen des Abstandes zweier, namentlich der kopfseitigen Gegenflächen mittels Schiebelehre mit Noniusablesung wird

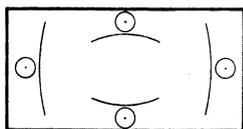


Fig. 1.

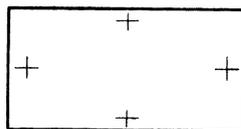


Fig. 2.

Das Anbringen der Schwindmarken.

verschiedentlich geübt, wobei man sich jedoch vor Überkantung beim Anlegen hüten muß. Die so vorbereiteten Formlinge werden sodann gewogen, um durch Rückwiegen, nach erlangter Lufttrockene den Anmachewassergehalt, von dem die in Prozenten anzugebende Trockenschwindigkeit wesentlich abhängt, den prozentualen Schwindungsziffern beisetzen zu können. Das Trocknen erfolgt zunächst flachliegend und unter täglich mehrmaligem Umwenden auf einer am besten geeigneten Zinkplatte; später setzt man Probeziegelchen hochkant, während man Platten in der alten Art weiter trocknet. Magere Tone mit einer linearen Trockenschwindigkeit $> 6\%$ sind wenig vorteilhaft; fettere dürfen mehr aufweisen.

e) Sonstige Beobachtungen während des Trocknens.

Außer der Schwindung sind noch eine Anzahl sonstiger Eigenschaften zu beobachten: Die Probeziegel dürfen nicht deformieren, d. h. krumm, kantenunschärf oder hohlflächig, sowie nicht rissig werden, was bei sehr fetten Tönen häufig, bei stark schluffhaltigen fast mit Sicherheit eintritt. Dieses Verziehen oder die Windrissigkeit werden von der Trockenzeit, also der Temperatur, Lufterneuerung und dem Wassersättigungsgrad, namentlich auch von einseitigem Zug und ungleicher Wärmestrahlung beeinflusst. Man setzt die Proben für diese Prüfung in einen entsprechenden ventilierten und eventuell auch geheizten Trockenschrank oder überläßt sie auch offen ausgelegt der freiwilligen Trocknung bei Zimmertemperatur. Die Trockenfähigkeit der Luft stellt man dabei häufig mit einem Atmometer fest; das ist eine von 0,2 zu 0,2 ccm geteilte, oben geschlossene Glasröhre von 10 mm Lumen, die, Mündung oben, mit Wasser gefüllt, mit dicker, wassersatter Fließpapierscheibe bedeckt, nach Fixierung der letzteren durch eine Feder, gestürzt und

¹⁾ Zwecks leichteren Auffindens der Punkte, namentlich nach dem später folgenden Brennen, umkreist man diese.

²⁾ Die Ecken bleiben häufig im Schwinden zurück.

an einer oben angeschmolzenen Glasöse im Trockenraum lotrecht aufgehängt wird. Im Maße der Verdunstungsfähigkeit der Luft sammelt sich in dem eudiometrischen Raum der Röhre Luft an. Beträgt diese, dem verdunsteten Wasser entsprechend, 2–3 ccm in 6 Stunden, ohne daß die beiliegenden Proben sich verziehen oder rissig werden, so sind die letzteren als unempfindlich zu bezeichnen; andernfalls ist der Versuch zwecks Feststellung der nötigen Trockenbedingungen bei geringerer Ventilation und Wärmezufuhr zu wiederholen. Besonders bedeutungsvoll ist diese Prüfung für Dach-, namentlich Falzziegel-tone, die durch Verziehen einen klapprigen, beim Eindecken schwer auszugleichenden Sitz hervorrufen. Man fertigt daher in Gipsformen besondere Miniaturfalzziegel an, die man obigen Prüfungen unterwirft; doch empfiehlt es sich, nebenher auch dickscherbigere Platten nach diesen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Lösliche Salze, vor allem Sulfate der Alkalien und Erdalkalien, geben beim späteren Brennen zu Verfärbungen oder Ausblühungen Anlaß. Die Bestimmung dieser Salze siehe unter chemische Untersuchungsmethoden. Um die Anwesenheit solcher Stoffe, die häufig schon während des Trocknens bemerkbar werden, deutlicher sichtbar zu machen, belegt man die eine Seite der feuchten Formlinge sofort nach Fertigstellung mit einem etwas kleineren Blatt salzfreien Papiers derart, daß allseits ein breiter unbedeckter Rand übrig bleibt; sind Salze vorhanden, so ist nach dem Trocknen der unbedeckte Rand heller gefärbt als die unter dem abzuziehenden Blatt erscheinende dunklere Fläche, welcher Unterschied nach dem Brennen noch deutlicher hervortreten pflegt; doch sichere man sich, namentlich beim Abbrennen im Betriebs-ofen, vor Trugschlüssen, wie sie durch Schmauchanflüge der Rauchgase hervorgerufen werden, indem man die ganze Fläche (einschließlich des salzverdächtigen Randes) mit einem anderen Formling bedeckt.

V. Prüfung des Verhaltens beim Brennen.

Sind die Probekörper in vorbeschriebener Weise auf ihr Verhalten beim Formen und Trocknen geprüft, so werden die gleichen Prüflinge sowohl in einem der S. 710/13 (Abschnitt Tonwaren) angeführten Laboratoriums-Versuchsöfen als auch zum Vergleich in den einschlägigen Betriebsöfen bei einer Anzahl nach Segerkegeln gemessenen Temperatur-Zeitmständen gebrannt. Unter S. K. 010 a $\sim 900^{\circ}$ C wird man die Versuchsreihen seltener beginnen. Da die gebrannten Stücke sich von den Tonwaren untersuchungstechnisch kaum unterscheiden, so sind die Methoden hier nur so weit wiedergegeben, als sie von denen der Tonwaren (s. Abschnitt Tonwaren und Porzellan) abweichen, d. i. vorzüglich in der Vorbereitung der Prüflinge. Hat man eine größere Zahl von Parallelversuchen vorliegen, so führt man so viele Versuchsbrände aus, als Brennstufen benötigt werden; sofern sich aber für nur ein oder zwei Probetone eine größere Ofenbrandserie nicht rentiert, auch aus Dringlichkeitsgründen ein Zurückstellen bis zur Ansammlung entsprechender Objektmengen nicht angängig erscheint, kann man sämtliche Brenn-

stufen in einem einzigen Brand behelfmäßig erledigen, wenn man den Ofen so setzt, daß jeweils Brennproben mit einer langschenkeligen Zange nach Art der Tiegelzangen chemischer Laboratoriumsausrüstungen gezogen werden können, sobald die einzelnen, durch Segerkegel angezeigten Brenngrade erreicht sind. Solche Proben wirft man dann zur Abkühlung schnell in ein größeres Gefäß mit reinem weißen Quarzsand und deckt sie mit letzterem gut ab. Natürlich kann solchen Proben nie der volle Wert einer im Ofen langsam abgekühlten zukommen. Beeinträchtigt werden dadurch namentlich die äußere Brennfarbe und vielfach auch die äußerlichen Anzeigen eines dichten Scherbens, wie Glanz, die Sprödigkeit und die dadurch beeinflusste Beschaffenheit des Bruchs.

Allen auf den gebrannten Zustand sich beziehenden Untersuchungsdaten ist natürlich stets die Nummer des Segerkegels beizufügen, bei dem die Proben gebrannt sind, desgleichen auch, ob der Brand im Laboratoriums- oder im Betriebsofen ausgeführt wurde.

a) Aussehen der Oberfläche und des Bruchs sowie Härte des Scherbens.

Die Beurteilung von Farbe, Bruchbeschaffenheit und Härte erfolgt nach den gleichen Gesichtspunkten, wie sie unter „Tonwaren und Porzellan“ (S. 634/38) angeführt sind. Was die Brandfarbe anbetrifft, so ist sie vor allem durch das Verhältnis des Gehaltes an Eisenoxyd oder -oxydul zu dem an Tonerde und Kalk bedingt; so brennen kalkreiche Tone trotz Eisengehalts noch weiß, wenn das Verhältnis Kalk : Eisen mindestens 15:1 beträgt, während ein solches von 10:1 gelbe Brennfarbe erzeugt. Andererseits ist kalkarmen Tonen eine rote Brennfarbe eigen, sobald 2—3mal mehr Tonerde als Eisenoxyd anwesend ist. Die rote Brennfarbe tritt auch dann auf, wenn der Kalkgehalt unter dem 1½fachen des Eisenoxyds bleibt. Natürlich ist auch die Ofenatmosphäre und die Brenntemperatur von Einfluß: Über 900° C brennen z. B. alle kalkreicheren Tone gelb. Es sei noch bemerkt, daß obige Angaben nur für den feinverteilten Zustand der angeführten Komponenten zutreffen.

Zeigen sich Ausblühungen, so ist der Ton nach S. 628/33 auf lösliche Salze zu prüfen (s. auch S. 611). Zeigen Tone, namentlich die fetten, z. B. Steinzeugtone, einzelne Bläschen und Aufblähungen, ohne daß ein Schmelzzustand schon eingetreten wäre, so ist zu versuchen, ob dieser Fehler nicht bei langsamerem Brennen oder anderer Ofenatmosphäre zu beseitigen ist.

b) Brenn- und Gesamtschwindung.

Die Brenn- bzw. Gesamtschwindung werden in gleicher Weise gemessen, in Prozenten der Ursprungslänge, d. i. lufttrocken bzw. formfeucht, berechnet und im Bedarfsfalle auch aus linearer in kubische Dimension umgewertet, wie unter Trockenschwindung (S. 609/10) ausgeführt wurde. Man benutzt dazu die bereits für die Bestimmung der Trockenschwindung angebrachten Marken. Auch hier sei auf die im Abschnitt Tonwaren und Porzellan S. 657 erörterte Tatsache hingewiesen, daß die Gesamtschwindung selten gleich der Summe Trockenschwindung +

Brennschwindigkeit, sondern meist etwas niedriger¹⁾ und daher aus formfeuchter Anfangs- und gebrannter Endgröße zu berechnen ist; während aber die Brennschwindigkeit sich stets auf einen praktisch konstanten lufttrockenen Anfangszustand bezieht, ist letzterer für die Gesamtschwindigkeit dem Anmachewassergehalt entsprechend variabel, und dieser daher den Versuchsdaten ebenso beizufügen, als der beim Brennen erreichte Segerkegel den Prozentzahlen für Brenn- und Gesamtschwindigkeit. Tone mit einer Brennschwindigkeit $> 8\%$ und einer Gesamtschwindigkeit $> 12\%$ sind ungemagert schwer zu verwenden.

c) Porosität, Erweichungs- und Sinterungspunkt.

Die Bestimmung von Porosität, Erweichungs- und Sinterungspunkt verläuft nach dem für Tonwaren gebräuchlichen, im Abschnitt Tonwaren und Porzellan S. 648 ff., bzw. S. 715, bzw. S. 717 behandelten Methoden, die auf jedes einzelne Glied der Versuchsreihe anzuwenden sind. Namentlich ist auf ein Auseinanderliegen von Sinterungs- und Schmelzpunkt zu achten, was Sintertonen erst ihren Wert gibt, wenn der Abstand mindestens 5 S. K.-Nummern beträgt.

d) Feuerfestigkeit.

Die Definition der Begriffe „feuerfest“ und „Schmelzpunkt“ sowie deren Bestimmung odem Berechnung s. Abschnitt Tonwaren und Porzellan S. 708 ff. Über die Herstellung der Probekörper bleibt hier nur zu sagen, daß man zur möglichsten Hintanhaltung des dem Schmelzen häufig vorangehenden Aufblähens einen Teil des zu prüfenden Tones zunächst bei mäßigen Temperaturen vorbrennt und zerkleinert, darauf diese Schamottekörnung mit möglichst wenig ungebranntem gleichen Ton²⁾ vermischt und zu segerkegelähnlichen Körpern verformt: Kleine, von $1 \times 2,5$ cm für kleinen, große, von 2×6 cm für großen Tiegel und Ofen. Man bedient sich hierzu einer bronzenen, schwach geölten Kegelform (Fig. 3), indem man etwas Masse aufgibt, die Form ziehend gegen ein Brett oder Spiegelglas drückt und unter Gegenhalten mit einem eingepaßten Bronzeblättchen den geformten Kegel nach der Spitze zu herausdrückt, bzw. die Kegelform nach der dreieckigen Kegelbassiseite zu vom Formling abstreift. Proben aus bitumenreichen Tonen wird man vor dem Schmelzversuch durch längeres Glühen bei schwacher Rotglut von der organischen Substanz befreien. Die so vorbereiteten Probekegel werden dann nach der an oben angeführter Stelle beschriebenen Methode von Seger³⁾,

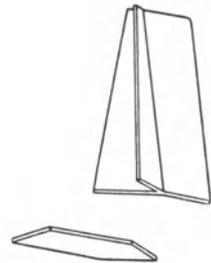


Fig. 3. Kegelform mit Abstreichblättchen.

¹⁾ Bei stark quarzhaltigen Tonen kann die ausdehnende Wirkung des Quarzes die Schwindung des Tones überwiegen, so daß ein Wachsen der Proben resultiert.

²⁾ Keinesfalls dürfen natürliche körnige Beimengungen des Bindetones zerkleinert werden, wodurch die Feuerfestigkeit verändert würde.

³⁾ Segers Gesammelte Schriften, Berlin 1908, 178, 426, 440.

die nach den Vorschlägen des Ausschusses „Feuerfest“ des Vereins Deutscher Fabrikanten feuerfester Produkte als maßgebend zu betrachten ist, geprüft.

In der Praxis der keramischen Industrie kaum mehr in Gebrauch, dagegen in Literaturangaben noch zeitweise anzutreffen, daher hier kurz anzuführen, ist Bischofs indirekte oder Tonerde-Kieselsäure-Titriermethode. Bischof bereitet aus präzipitierter chemisch reiner Kieselsäure und Tonerde $a : a$ zunächst einen „Normalzusatz“ und versetzt damit den zu prüfenden Ton systematisch in multiplen, bis 10fachen Mengen dieses „Zusatzes“. Die nach innigstem Vermischen daraus geformten Zylinderchen von 4 mm \varnothing und 6 mm Länge glüht er im Devilleofen möglichst hoch mit Vergleichszyndern, die anfangs zur Hälfte aus „Normalton I“, Ton von Altwasser (Saarau), und halb aus „Normalzusatz“, später, weil pyrometrisch nahezu gleich, nur aus reinem Normalton I bestanden. Enthält das Glied der Mischungsreihe, welches mit dem Normalton gleichen pyrometrischen Wert aufweist, die a -fache Menge „Normalzusatz“, so ist die „Feuerfestigkeit (F.)“ = $100 - 10a$, wobei „F“ für den Normalton = 100 gesetzt, und a , zwecks 10facher Vergrößerung der Einheit, verzehnfacht ist.

B. Chemische Untersuchungsmethoden.

I. Chemische Analyse.

Die chemische Analyse ist in erster Linie für die Tone der Feinkeramik, der feuerfesten Industrie, sowie für Glasurlehme und Glasurversatztone bzw. -kaoline von Wert, während sie für unreine, mit gröberen Sand- und Mineralkörnern vermengte Tone der Grobkeramik eine erwünschte Ergänzung der mechanischen Untersuchung darstellen kann, namentlich, was die Bestimmung der Flußmittel, der Kohlensäure und der Schwefelsäure anbetrifft.

Das Nehmen der Durchschnittsprobe muß mit besonderer Sorgfalt geschehen. Weiche Tone lassen sich mit einem leicht konischen, vorne etwas verengten Rohrbohrer oder mit einem Löffelbohrer bearbeiten¹⁾; harte Schollen zerschlägt man mit einem Hammer und entnimmt die Probe durch Abschlagen kleiner Stückchen oder Ausschneiden mittels eines rostfreien Messers. Man achte genau auf das Verhältnis der fetten zu den mageren, der reinen zu den unreinen, der dunklen zu den hellen oder anders gefärbten und der feuchten zu den trockenen Schollen, namentlich auch auf den Anteil an meist reineren und fetteren groben Stücken (Schollenton) zu dem Zerkrümelten (Brockelton) und setze seine Durchschnittsprobe dementsprechend zusammen. Diese Probe zerkleinert man zunächst roh durch Zerschlagen bzw. Zerbrechen in den Fingern oder durch Zerschneiden, verjüngt sie nach gutem Durchmischen und wiegt einen Teil zwecks Bestimmung der Feuchtigkeit (des Wassergehalts) in einem geräumigen Wägeglas von etwa 7 cm \varnothing

¹⁾ Eisengeräte müssen natürlich peinlichst blank und rostfrei sein.

und 4 cm Höhe ein. Nach dem Trocknen dieser Einwage im Trockenschrank bei 120° C bis Gewichtskonstanz erhält man aus der Differenz von Ein- und Auswage den in Prozent auszudrückenden Feuchtigkeitsgehalt. Inzwischen hat man auch den übrigen Teil der Probe auf mindestens Lufttrockene gebracht, weiter zerkleinert, eventuell nochmals verjüngt und in einer großen Porzellanreibschale gepulvert. Von diesem Tonmehl wird ein Teil in einer 300-g-Pulverflasche verwahrt und entsprechend etikettiert; ein Durchschnitt des Restes aber von etwa 10 g in einer Achatreibschale staubfein gepulvert, bis er auf den Zähnen kein knirschendes Geräusch mehr hervorruft, und in einem Wägegläschen verwahrt, das man zwecks Konstanthaltung des Feuchtigkeitsgrades gut verschlossen hält und in einem unbeschiekten Exsiccator oder unter einer Glasglocke gemeinsam mit anderen Analysesubstanzen aufbewahrt.

Auf Grund einer doppelten Bestimmung des Trockenverlustes im Trockenschrank bei 120° C bis Gewichtskonstanz berechnet man dann, wie viele Gramm lufttrockener Substanz einzuwiegen sind, um 1 g trockener zu erhalten, und wiegt diese Menge zur Analyse ein¹⁾. Der Gang der Analyse ist der gleiche wie der unter „Tonwaren und Porzellan“ (S. 734 ff.) behandelte, und hier nur so weit angeführt, als er von dem dortigen abweicht.

Was z. B. die Fällung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ betrifft, so kann diese nach einiger Übung im Auswaschen zwar nach S. 737 (a. a. O.) ausgeführt werden; doch ist auch, des höheren Al_2O_3 -Gehaltes wegen, die Arbeitsweise von Dittrich²⁾ empfehlenswert: Man zerschleudert ein oder zwei quantitative Filter bekannten Aschegewichts durch Aufweichen und Schütteln im verschlossenen Erlenmeyerkölbchen, setzt diesen Papierbrei quantitativ dem wie sonst abgehobenen aliquoten Teil des salzsauren Kieselsäurefiltrates vor der Fällung zu und verfährt weiter wie sonst. Man erreicht dadurch eine Auflockerung des Niederschlags für das Auswaschen und auch des Glührückstandes für ein eventuelles Lösen in H_2SO_4 (statt des sonst erforderlichen Aufschlusses mit Kaliumpyrosulfat) zwecks nachfolgender titrimetrischer Eisenbestimmung. Die Papierasche ist selbstverständlich von der Auswage in Abzug zu bringen.

Nach Schirm (Chem. Ztg. 33, 877; 1909) fällt man $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ durch Neutralisation mit Ammoniak bis zum Eintreten eines Niederschlags, Zusatz von 20 ccm 6%iger Ammoniumnitritlösung und Erhitzen bei bedecktem Glas über freier Flamme bis zum vollen Zerfall des überschüssigen Fällungsagens. Ein nachheriger Zusatz einiger Tropfen Ammoniak scheidet die letzten Spuren Tonerde ab, während man auf dem Wasserbad bis zum völligen Absetzen des Niederschlags erwärmt. Auch dieser Methode liegt ein beabsichtigter Auflockerungseffekt zugrunde.

Des weiteren sei hier eine Modifikation der Flußsäuremethode für Alkali bestimmung wiedergegeben: Die 5 g trockenen entsprechende Menge lufttrockenen, feinst zerriebenen Tones wird mit Wasser ange-

¹⁾ Da das lufttrockene Tonpulver wenig hygroskopisch ist, läßt sich leicht eine bestimmte Menge mit Hilfe von Spatel und Pinsel einwiegen.

²⁾ Ber. 37, 1840; 1904 (s. Bd. I, S. 38).

feuchtet, in einer Platinschale mit konzentrierter Flußsäure und etwas zugesetzter konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade digeriert, bis die Flußsäure verdampft ist und die ölige Schwefelsäure stark raucht, sowie endlich die Schwefelsäure über freier Flamme vorsichtig und stark, doch nicht restlos abgeraucht. Die in Wasser zu lösenden Sulfate werden, unbekümmert um einzelne hartnäckig verbleibende große Quarzkörner, von diesen abfiltriert, mit einigen Tropfen konzentrierter HNO_3 oxydiert, durch Zusatz von Ammoniak nebst Ammoniumcarbonat Tonerde, Eisen und Kalk gefällt, und wird das Ganze (Lösung + Niederschlag) zum Liter aufgefüllt. 500 ccm der durch Umschütteln gemischten und durch Absetzen geklärten Flüssigkeit pipettiert man ab, verdampft in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne, raucht die Ammonsalze über fächelnder Bunsenflamme ab, fällt aus dem in Wasser gelösten Rückstand Magnesia mit Schaffgotschscher Lösung (im Liter 235 g Ammoniumcarbonat + 180 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,92) oder nach Classen (Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 373; 1879) mit Ammoniumoxalat in essigsaurer Lösung, filtriert, dampft nochmals ein und erhält als Auswage des gewichtskonstant geglühten Rückstandes die Alkalien als Sulfate, die, wie unter „Tonwaren und Porzellan“ angeführt, berechnet bzw. eventuell getrennt werden.

Statt mit Flußsäure kann man auch die angefeuchtete Toneinwage in einer geräumigen Platinschale mit der 8fachen Menge Fluorammonium mittels starken Platinstabs vermischen, unter tropfenweisem Wasserzusatze zu dickem Brei verrühren, auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen, nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure letztere abrauchen und mit dem Rückstand weiter wie oben verfahren.

Die Bestimmung der Schwefelsäure s. Abschnitt Tonwaren und Porzellan, S. 784, die der löslichen Sulfate aber S. 628 ff.

Sulfidschwefel in Form von Schwefelkies (Pyrit) oder Markasit läßt sich aus der Differenz der Gesamt- und der Sulfatschwefelsäure ermitteln, wenn man mit der 10 g trockener Substanz entsprechenden feuchten Einwage verfährt, wie unter Dachschieferprüfung (S. 771) erörtert; doch kann man vor der dort besagten Fällung der Gesamtschwefelsäure (a. a. O., S. 771) die Lösung auch zunächst einengen und nach Lunge (Bd. I, S. 697) das Eisenoxyd fällen, um die Schwefelsäure erst im Filtrat als BaSO_4 abzuscheiden.

Die Kohlensäure wird ebenfalls in besonderer Probe im Alkalimeter, in einem gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmungsapparat oder durch Absorption bestimmt (s. Anhang „Dachschiefer“, S. 771; Abschnitt „Mörtelindustrie“, S. 778 und Bd. I, S. 212).

Will man aus der Analyse des ungebrannten rohen Tones diejenige des gebrannten berechnen, wie das namentlich für feuerfeste Tone vielfach üblich, so geschieht das mittels des Glühverlustes; enthält z. B. der Rohthon a% SiO_2 , so entspricht das bei einem Glühverlust von

$$b\% = \frac{a \cdot 100}{100 - b}\% \text{ SiO}_2$$
 im gebrannten Ton. Auf diese Weise berechnen sich auch sämtliche übrigen Analysekomponenten. Zur Berechnung des Bischofschen Feuerfestigkeitsquotienten, der Ludwigschen

Summenformel oder der Segerformel, deren Zweck und Ableitung im Abschnitt Tonwaren und Porzellan S. 713/14 bzw. S. 749 ausführlich dargelegt ist, ist die Umwertung vom rohen in den gebrannten Zustand jedoch nicht erforderlich, da es sich in diesen Fällen nur um das Verhältnis der Äquivalente handelt, das im Rohton ja dasselbe ist wie im gebrannten.

II. Rationelle Analyse.

Die Tatsache, daß namentlich in mineralreichen Tönen die Korngröße und die Mengenverhältnisse dieser Mineralien die physikalischen Eigenschaften so sehr beeinflussen können, daß aus der exakten chemischen Analyse kein sicherer Schluß auf das technische Verhalten und das Verwendungsgebiet der Tone gefolgert werden kann, erklärt das Bedürfnis nach Methoden, die, wenn auch nicht mit chemischer, so doch mit praktischer Genauigkeit einen Einblick in die technologische Eigenart des Tones gestatten. Diese Methoden richten sich daher ganz nach dem Zweck und basieren weniger auf streng wissenschaftlichen Definitionen als auf Gründen der Zweckmäßigkeit und Vernunft, weshalb man diese Zerlegung rationelle Analyse nennt. Da aber der Zweck wie das Rohmaterial verschieden, so ist es auch der Gang der Analyse; so will man bei reinen Tönen und Kaolinen für die Feinkeramik, speziell für die Porzellanindustrie, den Gehalt an den 3 Mineralien feststellen, die die wesentlichen Komponenten dieser Tone bilden, und aus denen auch die Massemischungen zusammengesetzt werden: Tonsubstanz (Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ = theoretisch reiner Kaolin), Quarz (SiO_2) und Feldspat (6SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O), während z. B. für unreine Mergel und Ziegeltonne eine Trennung nach Tonsubstanz, grob- und feinkörnigem Muttergestein, Quarzsand und Carbonaten + Eisenmineralien + Gips angestrebt wird. Es mögen daher eine Anzahl Methoden folgen, die jeweils dem Charakter des Tones angepaßt und entsprechend variiert werden können:

Nach Krazes näher präzisierender Modifikation der Sabeckschen Methode wiegt man auf Grund einer vorhergehenden Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes die $0,5\text{ g}^1$ trockener Substanz entsprechende Menge lufttrockenen Tones ein, zersetzt, so vorhanden, Carbonate in einer Porzellankasserolle von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt durch mäßiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, ferner etwa anwesende, durch dunkle Färbung sich verratende organische Substanzen durch Behandeln mit ungefähr 15 ccm verdünnter Salpetersäure, verdünnt mit 50 ccm Wasser und macht mit Natronlauge schwach alkalisch, was man andernfalls direkt nach der Einwage durch Zusatz von 50 ccm Wasser + einigen Tropfen Natronlauge bewirkt. Ist durch gelindes Erwärmen und Umrühren völlige Suspension erreicht, so setzt man 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die man aus der Pipette vorsichtig tropfenweise an der Wand der mit Uhrglas bedeckten Kasserolle herunterlaufen läßt, sowie anschließend 100 ccm Wasser zu, rührt mit Glasstab um und stellt auf einem Asbestdrahtnetz über ein Bunsenflämmchen, das man so klein

¹⁾ Sabeck selbst wiegt 5 g ein.

reguliert¹⁾, daß nach 4 Stunden das Wasser bei aufgelegtem Uhrglas ohne Stöße erzeugenden Siedeverzug verdampft ist und die Schwefelsäure deutlich abzurauchen beginnt. Die nun aufgeschlossene Tonsubstanz ist jetzt einerseits als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst, andererseits als Kieselsäurehydrat ausgeschieden, während Quarz und Feldspat praktisch unberührt blieben. Um nun die beiden Zerfallprodukte der Tonsubstanz, deren erstes in Säuren und deren letztes in Alkalien löslich ist, von Feldspat + Quarz zu trennen, schließt man eine Anzahl (meist 2) Dekantationsreihen an, deren jede aus mehreren abwechselnd sauren und alkalischen Phasen besteht: Man verdünnt die saure Lösung bis etwa $\frac{3}{4}$ Kasserollenhöhe mit Wasser, rührt um, läßt absitzen und beginnt nach eingetretener Klärung die erste Dekantationsreihe, indem man den größten Teil der klaren Lösung, unbekümmert um etwa mitgehende Trübung, in ein 2-Literbecherglas abgießt. Zum Rest in der Kasserolle fügt man 33%ige NaOH bis zur Neutralisation (Indicator: Phenolphthalein) und 10 ccm NaOH-Überschuß, kocht 5 Minuten, verdünnt wieder zu $\frac{3}{4}$ Schalenhöhe und gießt nach Umrühren und Abklärung in das gleiche 2-Literbecherglas ab; der Rest ist mit HCl zu neutralisieren, mit 5 ccm konzentrierter HCl im Überschuß zu versetzen und weiter, wie oben zu verfahren. Hat man nochmals eine alkalische und saure Phase in gleicher Weise angegliedert, so schließt man die erste Dekantationsreihe, deren gesammelte Wässer nach mehrstündiger Klärung möglichst sauber in ein anderes Becherglas abgehebert werden, während man den trüben Rest von 100–150 ccm in die Kasserolle zurückgießt und die zweite Dekantationsreihe, analog der ersten mit NaOH beginnend und mit HCl schließend, folgen läßt; doch darf diesmal keine Trübung beim Dekantieren mit übergehen, weshalb man die Wässer zunächst gesondert auffängt und sie erst dann im 2-Literbecherglas sammelt, wenn man sich von der absoluten Klare überzeugt hat. Trübungen sind in die Kasserolle zurückzugeben und nach Abklärung nochmals zu dekantieren. Der saure Schalenrückstand ist auf einem Filter zu sammeln, mit heißem Wasser auszuwaschen und das Waschwasser ebenfalls den Dekantationswässern im 2-Literbecherglas zuzugeben, das nun alle Komponenten der aufgeschlossenen Tonsubstanz enthält. Letztere kann daher durch Bestimmung des darin enthaltenen Al_2O_3 oder des SiO_2 als Kontrollversuch ermittelt werden, indes man die Tonsubstanz jedoch in erster Linie aus der Differenz von Einwage und im Platintiegel veraschter und geglühter Auswage (= Feldspat + Quarz) erhält. Durch Aufschluß des Rückstandes und Feststellung des Al_2O_3 - oder des K_2O -Gehaltes nach den unter „Tonwaren und Porzellan“ angeführten Methoden errechnet sich der Feldspat, und endlich der Quarz aus der Differenz; Faktor für Feldspat aus $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,463$ ($\log = 0,7374$), aus $\text{K}_2\text{O} = 5,898$ ($\log = 0,7707$), aus $\text{KCl} = 3,743$ ($\log = 0,5732$) und endlich aus $\text{K}_2\text{SO}_4 = 3,194$ ($\log = 0,5043$).

Obiger Methode ähnlich ist die von Berdel (Sprechsaal 1903 Nr. 36/37) nach Segers Vorarbeiten vervollkommnete Arbeitsweise: Nachdem

¹⁾ Durch Überziehen der Bunsenbrennermündung mit einem Stückchen Drahtnetz läßt sich sehr einfach das Zurückschlagen des Brenners verhüten und eine milde, mehr verteilte Flammenwirkung erzielen.

man 5 g bei 120° C getrockneter Substanz in einer einliterigen Porzellankasserolle mit 100 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge etwa 5 Minuten eingeweicht, mit Uhrglas bedeckt und durch längeres Kochen und Umrühren genügend suspendiert hat, versetzt man mit einer Mischung von 100 ccm konzentrierter H_2SO_4 + 100 ccm H_2O nebst wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, kocht bis zum Entweichen dicker Schwefelsäuredämpfe, füllt nach einigem Stehen vorsichtig mit Wasser bis fast zum Rand auf und gießt nach in etwa 8 Stunden erreichter Klärung vom Bodensatz ab. Nochmalige Wasserzugabe und Dekantation vervollkommen die Entfernung von Schwefelsäure und säurelöslichen Zerfallprodukten der Tonsubstanz; ihre alkalilöslichen aber beseitigt man durch Erhitzen mit 400 ccm einer 6–7%igen NaOH-Lösung bis fast zum Sieden, Dekantation der unverdünnten Lösung nach 4- bis 5stündiger Klärzeit, Aufkochen des Rückstandes mit roher konzentrierter Salzsäure¹⁾, abermaliges Auffüllen mit Wasser und Dekantation nach 8- bis mehrfach 24stündigem Stehen. Eine abermalige alkalische — es genügen jetzt 200 ccm NaOH — und salzsaure Phase beschließen die Dekantationsreihe, während der Rückstand auf einem Doppelfilter gesammelt, mit angesäuertem oder ammoniumnittrathaltigem Wasser ausgewaschen und, wie früher, verascht, geglüht, gewogen, aufgeschlossen und auf Tonsubstanz, Quarz und Feldspat berechnet wird.

Kreiling empfiehlt ein anderes Verfahren: Er übergießt etwa 5 g des bei 120° C getrockneten Tones in einer Porzellan- oder Platinschale von 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser, zerstört etwa anwesende Carbonate zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser, rührt andernfalls mit einem Glas- bzw. Platinstab gut durch, fügt 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu, mischt, wobei die entstehende Wärme die Tonsuspendierung befördert, und gibt bei Anwesenheit organischer Substanzen noch mehrere Kubikzentimeter Salpetersäure, sowie endlich 50 ccm Wasser zu. Die nochmals gut gemischte mit einem Uhrglas zu bedeckende Tonschlemppe erhitzt er dann über freier Flamme bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, rührt um, läßt kurz absitzen, gießt das bereits Klare durch ein Filter, benetzt den Rückstand mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt unter mehrmaligem Umrühren 15 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert durch das gleiche Filter, spült den Filterinhalt mittels Spritzflasche in die Schale zurück und setzt die Auslaugung mit Salzsäure bis zum Ausbleiben der Säureverfärbung in gleicher Weise fort. Der endlich völlig auf das Filter verbrachte und mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag ist in die Schale zurückzuspülen, auf etwa 250 ccm aufzufüllen, zunächst für je 100 ccm mit 10 g Krystallsoda 1 bis 2 Minuten, darauf weitere 1 bis 2 Minuten mit noch 1 g NaOH auf dem Wasserbad zu erwärmen, nach jetzt eintretender Klärung vom Bad zu nehmen und die klare Flüssigkeit durch ein Filter zu geben. Hat man auch diese Laugenbehandlung mindestens 3mal wiederholt, so wird der endlich im Filter zu vereinigende Rückstand mit alkohol- oder ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Diese Manier umgeht die zeitraubenden Dekantationen und soll nur

¹⁾ Die Menge ist nicht vorgeschrieben.

praktisch unbedeutende Quarzmengen lösen. Sjollema (Journ. f. Landw. 50, 371; 1902) will Diäthylamin und Methylamin zur Entfernung der aufgeschlossenen Tonsubstanz-Kieselsäure verwenden. Der weitere Verlauf aber ist mit dem vorhergehenden identisch.

Nach Burian und Juránek (Silik.-Zeitschr. 1914 H. 1) werden 3 g des bei 120° C getrockneten Tones bei Gegenwart organischer Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure 5 Minuten über direkter Flamme erwärmt, nach dem Absitzen von der grünen Lösung dekantiert und ausgewaschen, darauf bzw. andernfalls sofort nach Einwage mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure 6–8 Stunden bis zum beginnenden Abrauchen weißer Dämpfe in uhrglasbedeckter Porzellanschale erwärmt. Die abgekühlte Lösung ist mit heißem Wasser zu verdünnen, 3mal, unbekümmert um etwa mitgerissene Trübung in ein 2-Literbecherglas zu dekantieren, der Rückstand dagegen nach Zugabe von zusammen 25 ccm 5%iger NaOH- und 5%iger Na₂CO₃-Lösung (a:a) 5 Minuten zu kochen und 2mal in das gleiche Sammelglas zu dekantieren, während der jetzige Rückstand mit 10 ccm konzentrierter HCl abermals 5 Minuten gekocht und wie oben 2mal dekantiert wird. Nach mehrmaliger analoger Lauge- und Salzsäurebehandlung ist der Rückstand auf ein Filter zu bringen, mit verdünnter Salzsäure zu waschen, das nach 12 Stunden geklärte Dekantationssammelwasser abzuhebern, der Satz wieder 2mal je 5 Minuten mit Lauge bzw. Salzsäure zu kochen und endlich durch Dekantation auf oben verwendetem Filter mit dem alten Rückstand zu vereinigen. Fortsetzung: Flußsäureaufschluß des Rückstandes; sonst wie oben.

Für den Analysengang nach Körner (Sprechsaal 1903 Nr. 21) verrührt man 0,5 bis 1 g fein gepulverter Substanz in einer Platinschale mit etwa 10 ccm konzentrierter H₂SO₄, raucht durch mehrstündiges starkes Erhitzen auf dem Asbestdrahtnetz bei bedeckter Schale völlig ab, digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtriert durch Doppelfilter, wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:3), spritzt durch das durchstoßene Filter mittels heißen Wassers in eine große Platinschale und dampft nach Zugabe des auf Platindeckel kohlefrei veraschten feuchten Filters zur Trockne ein. Man berechnet darauf nach Gleichung $\text{SiO}_2 + 6 \text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wie viele Kubikzentimeter 6%iger Flußsäure man zur Verflüchtung der aus der Tonsubstanz stammenden Kieselsäure nötig hat, wenn man diese Kieselsäure der Sicherheit halber der Einwage gleichsetzt (Faktor für Kubikzentimeter 6%ige HF = $\frac{100 \cdot 6 \cdot 19}{6 \cdot 60,4} = 32,96$; log = 1,5179);

mit dieser berechneten Menge raucht man unter mehrmaligem Umrühren mit einem Platinstab auf einem stark siedenden Wasserbad 5 Minuten lang ab, neutralisiert den Flußsäureüberschuß mit tropfenweise beizufügender Natronlauge (Indicator: Phenolphthalein), gießt noch heiß durch ein Doppelfilter, wäscht zunächst mit verdünnter HCl, dann 2mal mit Wasser, verascht feucht und beendet wie sonst. Bei Verwendung von Handelssäure ist der Gehalt an HF durch Rücktitration eines zugegebenen Überschusses von $n/1$ KOH mittels $n/1$ HCl in der

Siedehitze (Indicator Phenolphthalein) zu ermitteln und in Rechnung zu stellen.

Die von Bollenbach (Sprechsaal 1908 Nr. 25/26) ausgearbeitete Vorschrift zur rationellen Analyse bezweckt die rasche Bestimmung von Tonsubstanz, kohlen saurem Kalk, Feldspat, Quarz und Glimmer: In einem Erlenneyerkölbchen von 400 ccm Inhalt ist 1 g Ton mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge aufzukochen, darauf unter Umschütteln rasch abzukühlen mit 10 bis 15 ccm konzentrierter H_2SO_4 und 1 bis 3 ccm konzentrierter HNO_3 zu versetzen, durch eingehängten kleinen Trichter zu verschließen und im Luftbad¹⁾ zum Sieden zu bringen, was auch bei schwierigeren Objekten sehr gleichmäßig gelingt. Etwa hochgeschleuderte Tonteilchen bringt man, sofern das an der Gefäßwand sich bildende Kondensat beim Rücklauf dies nicht genügend bewirkt, durch Umschwenken in die Säure zurück. Ist das Kölbchen mit dicken weißen Schwefelsäuredämpfen erfüllt — Endpunkt der Reaktion —, so erweitert man mit Wasser auf doppeltes Volumen, läßt erkalten und unter Umschütteln konzentrierten Ammoniak bis zur deutlichen Alkalität (Indicator- oder Geruchsprobe) zutropfen, gibt das Ganze durch ein Filter, wäscht mit heißem Wasser, löst $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und das meist Carbonaten entstammende $CaSO_4$ in verdünnter HCl , filtriert in ein 250 ccm-Kölbchen, füllt kalt zur Marke auf, dampft 100 ccm davon in einer Porzellan- oder Platinschale zur Trockne und trocknet im Trockenschrank $\frac{1}{2}$ Stunde bei $120^{\circ} C$, wodurch während der Salzsäurebehandlung gelöstes SiO_2 (meist 1 bis 2 mg) unlöslich wird. Nach Zusatz von 5–10 ccm konzentrierter HCl und heißem Wasser zum erkaltenen Rückstand scheidet man nach Abschnitt Tonwaren und Porzellan S. 737/39 dann SiO_2 , $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und CaO aus und bestimmt die 3 letzteren, desgleichen auch im Filtrat des Calciums die Alkalien. Geringe Mengen Fe_2O_3 werden als Al_2O_3 genommen, während größere in stark gefärbten Rückständen in besonderer Probe nach bekannter Art (s. Tonwaren und Porzellan, S. 737/39) zu ermitteln und im Einklang mit der chemischen Analyse als Fe_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O oder als freies Eisenoxyd in Ansatz zu bringen sind. Der so ermittelte Gehalt an Al_2O_3 liefert die Tonsubstanz, der an CaO das $CaCO_3$ bzw. Gips, je nach dem Befund der chemischen Analyse für CO_2 oder SO_4 . Aus dem Alkali aber berechnet sich der Kaliglimmer (Muskovit) = 6 SiO_2 , 3 Al_2O_3 , K_2O , H_2O . Die Ermittlung von Feldspat und Quarz im Rückstand des Schwefelsäureaufschlusses ist aus dem Vorigen bekannt. Zu bemerken ist noch, daß nur Tone, die an 20% Kalk enthalten, eine doppelte Fällung der Tonerde erfordern, und daß die der Lösungsteilung entstammenden Auswagen durch Multiplikation mit $\frac{5}{2}$ auf die Einwage zu beziehen, sowie in Prozenten auszudrücken sind, während man sich zur Berechnung folgender Faktorentabelle bedienen kann:

¹⁾ Das Luftbad besteht aus kleiner Eisenblechschale mit eingelegtem Tondreieck, auf das das Kölbchen zu stehen kommt.

Gesucht	Gegeben	Faktor	log Faktor
Tonsubstanz (Al_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O) . .	Al_2O_3	2,533	0,4036
Fe_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O	Fe_2O_3	1,981	0,2968
Fe_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O	ccm $n/_{10}$ KMnO_4	(Titer) 0,01581	0,1991—2
Fe_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O	ccm $n/_{100}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	(Titer) 0,001581	0,1991—3
Kalk (CaCO_3)	CaO	1,784	0,2516
Kalk (CaCO_3)	CO_2	2,274	0,3568
Gips ($\text{CaSO}_4+2 \text{H}_2\text{O}$) . . .	CaO	3,070	0,4872
Gips ($\text{CaSO}_4+2 \text{H}_2\text{O}$) . . .	SO_3	2,150	0,3325
Kaliglimmer (Muskovit) (6 SiO_2 , 3 Al_2O_3 , K_2O , H_2O)	K_2O	8,285	0,9183
Kaliglimmer (Muskovit) (6 SiO_2 , 3 Al_2O_3 , K_2O , H_2O)	KCl	5,234	0,7188
Kaliglimmer (Muskovit) (6 SiO_2 , 3 Al_2O_3 , K_2O , H_2O)	K_2SO_4	4,466	0,6499

Der Bollenbachschen Ausführungsform verwandt ist die von Greiner (Sprechsaal 1909 Nr. 27/28): Ist hiernach der Schwefelsäureaufschluß von 2—3 g wie oben beendet, so wird diesmal das gelöste $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ nicht mit Ammoniak gefällt, sondern zunächst durch ein hergerichtetes Ultrafilter¹⁾ vom Unlöslichen getrennt, das Filtrat auf 250 bzw. 500 ccm aufgefüllt, ein in ein Becherglas abgehobener Teil von 100 bzw. 200 ccm mittels 1—2 ccm 3^o/₁₀igen Wasserstoffsuperoxyds oxydiert, Aluminium+Eisen (nebst etwas mitgerissenem Kalk) mit Ammoniak gefällt, filtriert, mit heißem Wasser mehrmals gut ausgewaschen, sofort in verdünnter warmer Salzsäure in das alte Fällungsglas zurück gelöst, abermals mit heißem Wasser 3mal ausgewaschen, die Kieselsäure aus dem Filtrat in bekannter Weise ausgeschieden, das Filtrat hiervon in einem Becherglas aufgefangen, das bereits das Filter obiger erster Ammoniakfällung mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure zu Papierbrei zerschellt enthält, wiederum mit H_2O_2 oxydiert, mit Ammoniak gefällt, filtriert, wie oben gewaschen und gewichtskonstant als $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ geglüht und gewogen, wobei die Filterasche in Rechnung zu stellen ist. Das hiervon in Abzug zu

¹⁾ Ein nach oben zylindrisch verlängerter kleiner Trichter, der mit Schleicher u. Schüllschem Filter Nr. 589, Blauband, beschickt und mit Papierbrei zerschellter Filter dick ausgekleidet ist.

bringende Eisen ist in 50 bzw. 100 ccm obigen aufgefüllten Ultrafiltrates titrimetrisch zu bestimmen, das Muskovitkali aber im Rest, d. h. in 100 bzw. 200 ccm (s. „Tonwaren und Porzellan“ S. 740) mittels BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ usw., woraus sich wieder Tonsubstanz, Fe_2O_3 bzw. Fe_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O und Muskovit mittels vorstehender Faktorentabelle errechnen. Der aus Quarz, Feldspat und sonstigen Flußmitteln, wie Titanmineralien, bestehende Rückstand im Ultrafilter ist mit Fluß- und Schwefelsäure aufzuschließen, sowie, nach dem Abrauchen der Schwefelsäure, Verjagen der freien Flußsäure und folgendem Erkalten, mit 100 bis 120 ccm heißen Wassers + 20 ccm verdünnter H_2SO_4 aufzukochen, bis alles Lösungsfähige als gelöst erachtet werden kann. Während man nun den naß veraschten und geglühten Rückstand eher den Flußmitteln als dem Quarz zuschlagen soll, hat man das Filtrat auf 200 ccm aufzufüllen, davon 50 ccm unter sukzessiver Zugabe einzudampfen, zunächst vorsichtig, dann stärker bis zum völligen Abrauchen der Schwefelsäure zu erwärmen, endlich noch im Trockenturm zwecks Zerstörung des Aluminiumfluorids zu erhitzen. Das erkaltete Trockengut ist mit verdünnter HCl zu digerieren, Rückstand einbegriffen, in ein 400er Becherglas zu geben, wieder mit 3%igem H_2O_2 zu oxydieren, mit CO_2 -freiem Ammoniak $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in doppelter Fällung abzuschneiden, gut zu waschen, naß zu veraschen, mit verdünnter Schwefelsäure zu befeuchten, im schräg liegenden Tiegel abzurauchen und endlich nach starkem Glühen als $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ zur Wage zu bringen, woraus sich wieder der Feldspat wie bei Bollenbachs Manier berechnet. Kalk und Magnesia werden wieder aus dem Filtrat der Sesquioxyde, wie bekannt (s. „Tonwaren und Porzellan“, S. 741), ausgefällt und bestimmt; ebenso kann das Alkali zum Schluß ermittelt und zur Kontrolle nochmals auf Feldspat umgerechnet werden.

Nach dem Vorschlag von Kallauner und Matěja (Sprechsaal 1914 Nr. 25) soll man für die rationelle Analyse den Ton bei $110\text{--}120^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz T trocknen, kurz mit HCl (1:1) kalt digerieren, mit Wasser dekantieren und abermals wie oben trocknen und wiegen, wobei die in Salzsäure leicht löslichen Substanzen I dem Gewichtsverlust entsprechen. In einem aliquoten Teil der letzten Auswage ist der Glühverlust G zu bestimmen, während man einen weiteren Teil von etwa 2 g im elektrischen Ofen 1 Stunde bei $600\text{--}700^\circ\text{C}$ im Platintiegel glüht, darauf 3 Stunden mit 100—150 ccm HCl (1:1) im verschlossenen Kolben auf siedendem Wasserbad digeriert, sodann filtriert, den Rückstand R mit heißem Wasser gut wäscht, das Filtrat auf 500 ccm auffüllt, die lösliche Kieselsäure aus 150 ccm davon durch Abdampfen, Befeuchten mit HCl , Verdünnen mit heißem Wasser und Filtrieren entfernt, im Filtrat $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, ebenso, nach Aufschluß dieser Sesquioxyde mit KHSO_4 , das Fe_2O_3 bekanntermaßen bestimmt und so durch Abzug $\text{Al}_2\text{O}_3 = m_1$ erhält, das mittels Faktors 2,533 ($\log = 0,4036$) wieder Tonsubstanz II ergibt. In dem normalen Flußsäureaufschluß des unlöslichen Restes R liefert die wie früher verlaufende Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 = m_2$ vermöge des Faktors 5,463 ($\log = 0,7374$) wieder den Feldspatanteil III, indes sich der Quarz aus: $T - (I + G + 0,861 \cdot II + III)$

berechnet. Bei Gegenwart von viel Glimmer sind obige beiden Filtrate des Al_2O_3 ($= m_1$ und m_2) auf K_2O ($= n_1$ bzw. n_2) wie sonst weiter zu behandeln, und so berechnen sich dann die einzelnen Anteile wie folgt:

In HCl leicht lösliche Substanzen = I,
 Tonsubstanz = II = 2,533 m_1 - 21,505 n_1
 Feldspat = III = 8,882 n_2 - 2,728 m_2
 Glimmer = IV = 8,49 n_1 - 4,237 n_2 + 3,907 m_2
 Quarz = T - (I + G + 0,861 . II + 0,954 . IV)

Zschokke (Sprechsaal 1908 Nr. 17) verbindet nach seinem für kalkreiche Ziegeltonen und Mergel sehr zweckmäßigen Arbeitsmodus die mechanisch-petrographische Schlämmanalyse mit der chemischen-rationellen: Er kocht 50 g einer nicht zerkleinerten bei 110° C getrockneten Durchschnittsprobe in einer Porzellanschale $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Ersatz des Verdampfungsverlustes mit Wasser und schlämmt nach 24stündigem Stehen (vgl. Schlämmanalyse S. 601) durch ein Sieb von 8570 Maschen/qcm, wobei ein Zerreiben des Rückstandes zwischen den Fingerspitzen sehr förderlich ist. Der auf dem Sieb gut ausgewaschene, getrocknete und auf einem Uhrglas gesammelte Rückstand A wird nach der Wägung mittels Lupe oder Mikroskops (vgl. S. 601/2) petrographisch-mineralogisch begutachtet, verlustlos auf dem Wasserbad mit Salzsäure (1:10) behandelt, bis etwa anwesende Carbonate völlig zersetzt sind und lösliche Eisenminerale nur noch schwach gelbe Farbe der Lösung erzeugen. Das Gewicht B des filtrierten, gewaschenen und getrockneten Rückstandes liefert gemäß A-B grobkörnige Carbonate + Gips + Eisenhauptmenge. Das durchs obige 8570er Sieb gegangene Schlämngut besteht aus Tonsubstanz und feinsten Teilchen von Quarz- und Mineralsanden, Carbonaten und Eisenmineralien. Durch Aufkochen, Absetzenlassen, Dekantieren, Eindampfen, Trocknen und Wiegen erhält man deren Gewicht C. Ein aliquoter Teil (2-3 g) hiervon wird durch Behandlung mit verdünnter HCl (1:10) von CO_2 befreit, und der Gehalt an feinkörnigen Carbonaten und Eisenmineralien aus dem gewaschenen, getrockneten und gewogenen Rückstand D unter Berücksichtigung der Substanzteilung gemäß C-D erhalten. Der aus Tonsubstanz, Sand und Gestein bestehende Rückstand D wird zwecks anschließender rationeller Analyse mit 25 ccm Wasser + 25 ccm konzentrierter H_2SO_4 zersetzt und, wie bekannt, aufgeschlossen. Der Aufschluß ist nach 2-3maliger Dekantation mit je 100 ccm Wasser 5 Minuten lang mit Sodalösung (1:20) unter Umrühren zu kochen, heiß zu filtrieren - SiO_2 koaguliert in der Kälte! -, der nunmehrige Rückstand nochmals mit verdünnter HCl (1:10) zu kochen und nach dem Absetzen zu filtrieren. Die etwa 10 Minuten vor dem Gebläse geglühte Auswage E des nach nochmaliger Lauge- und Säurebehandlung durch Filtration und gutes Auswaschen anfallenden Rückstandes ergibt D-E = Tonsubstanz. Der Befund wird alsdann übersichtlich wie folgt zusammengestellt:

Grobkörniger Quarz + unverwittertes Muttergestein (B) = %	}	= %	} = % Magerungs- mittel
Feinkörniger Quarz + unverwittertes Muttergestein (E) = %			
Grobkörnige Carbonate von Ca, Mg + Eisenmineralien + Gips (A-B) . . = %	}	= %	
Feinkörnige Carbonate von Ca, Mg + Eisenmineralien + Gips (C-D) . . = %			
Tonsubstanz (D-E) = %	= % Bindemittel.		

Nach Vogt beginnt man die rationelle Analyse mit einem Aufschluß mit Kalilauge vom spezifischen Gewicht = 1,08: Man kocht die Einwage so lange von neuem je 2 Minuten mit 10%iger Kalilauge, bis keine Tonsubstanz mehr in Lösung geht. Durch Bestimmung des SiO₂ oder Al₂O₃ in der Lösung ergibt sich die Tonsubstanz, während aus dem Rückstand durch Aufschluß mit Schwefelsäure der jetzt erst in Lösung gehende Glimmer, im Rückstand dieser Lösung aber Feldspat und Quarz aus dem bekannten Flußsäureaufschluß hervorgehen.

Vorstehende 10 Methoden zur rationellen Analyse sind in nachfolgender Tabelle (S. 626/27) nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Endlich kann man auch die rationelle Analyse aus der chemischen berechnen, wobei Bollenbachs „Keramische Rechentafeln“ gute Dienste leisten: Man beginnt mit dem Alkali, aus welchem man einerseits den Feldspat (Faktor = 5,898; log = 0,7707), andererseits den zu diesem gehörigen Anteil an SiO₂ und Al₂O₃ berechnet; 1 Feldspat = 0,6482 (log = 0,8117-1) SiO₂ und = 0,1831 (log = 0,2626-1) Al₂O₃ bzw. 1 K₂O = 3,841 (log = 0,5844) SiO₂ und = 1,085 (log = 0,0353) Al₂O₃. Aus dem noch restierenden Al₂O₃ erhält man die Tonsubstanz und den ihr zukommenden Anteil an SiO₂; 1 Al₂O₃ = 2,533 (log = 0,4036) Tonsubstanz und = 1,180 (log = 0,0719) SiO₂; bzw. 1 Tonsubstanz = 0,4659 (log = 0,6683-1) SiO₂. Der nach Abzug der an Feldspat und Tonsubstanz fallenden SiO₂-Anteile verbleibende Kieselsäurerest ist freier Quarz. Diese Berechnung ist jedoch, wie begreiflich, selten in Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Ausfall der rationellen Analyse zu bringen, was nicht hindert, daß aus diesen Differenzen mitunter wertvolle Schlüsse gezogen werden können.

Pukall (Pukall, Keramisches Rechnen) rechnet etwa vorhandenen CaO-Gehalt der chemischen Analyse in CaCO₃ (Faktor = 1,784; log = 0,2516) und ferner Fe₂O₃ in Fe₂O₃, 3 H₂O (Faktor = 1,345; log = 0,1286) um und schlägt beide der Tonsubstanz zu, als welche sie beim gewöhnlichen Verlauf der einfachen rationellen Analyse in Erscheinung treten würden. Für kleine Mengen mag dies angehen (vgl. Methode Bollenbach, S. 621); für größere Prozentsätze aber und namentlich in Verbreitungsgebieten von solchen Methoden zur rationellen Analyse, die Kalk und sonstige Mineralien von der Tonsubstanz gesondert zu bestimmen gestatten, wird man davon absehen, diese starken Flußmittel als Tonsubstanz zu nehmen und auf Grund des sonstigen Analysenbefundes die tatsächlich anwesenden Mineralien nach Art und Menge zu errechnen

Lfd. Nr.	Autor	Einwage	Aufschluß	
			Reagens cem	Zeit
1.	Sabeck (Kraze)	0,5 g (Sabeck = 5 g)	$H_2SO_4 + H_2O$ 50 : 150	b. z. R. ¹⁾ 4 Std.
2.	Berdel (Seger)	5 g	$H_2SO_4 + H_2O$ 100 : 200	b. z. R.
3.	Kreiling	5 g	$H_2SO_4 + H_2O$ 50 : 100	b. z. R.
4.	Burian- Juránek	3 g	25 cem konz. H_2SO_4	b. z. R. 6–8 Std.
5.	Körner	0,5–1 g	10 cem konz. H_2SO_4	mehrständig völlig abrauchen
6.	Bollen- bach	1 g	$H_2SO_4 + H_2O$ 10 : 20 bis 15 : 20	b. z. R.
7.	Greiner	2–3 g	wie sub Nr. 6	wie sub Nr. 6
8.	Kallnauer- Matéja	3 g (Minimum)	Glühen im elektr. Ofen bei 600–700° C	1 Std.
9.	Zschokke	50 g schlämmen durch Sieb von 8570 Maschen/ qem; vom Durch- gang 2–3 g zur rat. Anal.	HCl 1 : 10 (ad lib.); Rückstand in $H_2SO_4 + H_2O$ 25 : 25	b. z. R.
10.	Vogt	ad libidum	2%ige KOH (spez. Gew. = 1,08) x mal; Rückstand in konz. H_2SO_4 ad libidum, z. B. wie in Nr. 2	je 2 Minuten bis zur Er- schöpfung; dann H_2SO_4 ad libidum, z. B. wie sub Nr. 2

¹⁾ Bis zum Rauchen der H_2SO_4 .

Auslaugung		Ergebnis
Lauge	Säure	
10 ccm 33%ige NaOH	5 ccm konz. HCl	T. ²⁾ , F. ³⁾ , Q. ⁴⁾
400 ccm 6—7%ige NaOH	rohe konz. HCl, ad libidum	T., F., Q.
10 g Na ₂ CO ₃ , 10 aq + 1 g NaOH pro 100 ccm Lös.; je 1—2 Minuten	HCl (Konzentration und Zeit ad libidum)	T., F., Q.
zusammen 25 ccm (5%ige NaOH + 5%ige Na ₂ CO ₃ , a:a) 5 Minuten	10 ccm konz. HCl, 5 Min.	T., F., Q.
statt Lauge: 1/2%ige HF, stöchiometrisch auf Einwage als SiO ₂ berechnet	konz. HCl, ad libidum	T., F., Q.
konz. NH ₃ in schwachem Überschuß	5—10 ccm konz. HCl, einige Minuten Ruhe	T., F., Q., CaCO ₃ , CaSO ₄ + 2 aq, Eisenmineral, Muskovit
statt Dekantation Ultrafiltration		wie sub Nr. 6
—	100—150 ccm HCl (1 : 1), 3 Stunden	T., F., Q., in HCl lösliche Substanzen, Glimmer
Na ₂ CO ₃ (1 : 20), 5 Minuten, sofort heiß filtrieren!	HCl (1 : 10), aufkochen	grobkörniger Quarzsand und unverwittertes Muttergestein; dasselbe feinkörnig; grobkörniger CaCO ₃ , MgCO ₃ , Gips, Eisenmineral; dasselbe feinkörnig; T.
ad libidum, z. B. wie sub Nr. 2	—	T., F., Q., Glimmer

2) Tonsubstanz. 3) Feldspat. 4) Quarz.

trachten, wobei Schlämmanalyse und mikroskopischer Befund wertvolle Fingerzeige geben.

Nach Heyn (Sprechsaal 1907 Nr. 18) werden keramische Massen mit Anteilen > 2500 Maschen/qcm mittels Schlämmanalyse auf ihren Gehalt an Quarz- und Schamotteanteilen untersucht, während bei Rohmassen von feinerer Verteilung, d. h. < 2500 Maschen/qcm, wie folgt, verfahren wird: Anwesenheit und Menge des Quarzes wird mikroskopisch durch Schätzung ermittelt. Die Menge ungebrannten Tones t ergibt der Glühverlust mittels Faktors 7,182 ($\log = 0,8563$), während die Differenz $100 - t$ der Summe der Magerungsmittel entspricht. Die rationelle Analyse (Aufschluß mit Schwefelsäure und Natronlauge) liefert Tonsubstanz, Feldspat (der Schamotte halber nur durch Alkali-bestimmung) und Quarz q , indes die Schamotte aus $100 - t - q$ gefunden wird.

III. Lösliche Salze.

Als lösliche Salze kommen in erster Linie die Sulfate, seltener die Chloride, von Natrium und Magnesium, mitunter auch von Kalium, in Betracht, während Gips meist nur die Brandfarbe beeinträchtigt¹⁾, aber selten Ausblühungen veranlaßt. Da schon Mengen von 0,01% schädlich sein können, indem sie sowohl die verflüssigende Wirkung der Soda in Gießmischungen vermindern oder auslöschen, als auch, namentlich bei Schwachbrandwaren von an sich schon niederem Normalbrenngrade, Ausblühungen oder doch Verfärbungen veranlassen, so sind die löslichen Salze in allen verdächtigen Tönen zu bestimmen, die zu Gießmischungen oder zur Herstellung von Ziegeln, Dachziegeln, Terrakotten usw. verwendet werden sollen. Gewöhnlich ist die Anwesenheit solcher Salze bereits aus der mechanischen Untersuchung der Tone (s. S. 602, 608 und 611) und aus der mechanischen wie chemischen der daraus hergestellten Fabrikate (s. „Tonwaren und Porzellan“, S. 751 ff.) festgestellt, so daß es sich hier nur um die genauere Bestimmung von Art und Menge sowie Ausmittelung eines zu ihrer Unschädlichmachung nötigen Zusatzes von Bariumsalzen, wie $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, bzw. BaCO_3 oder Gemengen beider handelt; und zwar setzt man meist von $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \frac{3}{4}$ und von BaCO_3 den verdoppelten Rest also $= \frac{2}{4}$ der stöchiometrisch zum Binden der Sulfate erforderlichen Menge Ba-Ionen zu, wodurch ein Sicherheitsüberschuß von $\frac{1}{4}$ Aeq. BaCO_3 entsteht. Da aber nicht alle Sulfate gleich starke Ausblühungen hervorrufen, so ist es immerhin vorteilhaft, auch die Basen, namentlich Mg, Na und das seltenere K zu bestimmen. Die vorhandenen Methoden zerfallen daher in solche, die nur den Schwefelsäuregehalt der löslichen Sulfate mehr oder weniger genau liefern, und in solche, die auch die Basen dieser Sulfate zu ermitteln gestatten.

¹⁾ Kohlensaurer Kalk kann jedoch bei Gegenwart von Schwefelkies oder SO_2 -haltigen Rauchgasen während des Brennens Verfärbungen verursachendes CaSO_4 bilden („Rot geflammte Ware“), was durch abwechselndes oxydierendes und reduzierendes Brennen bekämpft wird. Über auftretende gelb-grüne Verfärbungen durch lösliche Vanadinsalze s. Abschnitt „Tonwaren und Porzellan“, S. 752.

a) Methoden ohne Basenbestimmung.

Nach Angaben des Tonindustriellaboratoriums, Berlin, digeriert man unter öfterem Umrühren 185,7 oder rund 186 g des getrockneten und fein zerkleinerten Tones längere Zeit in der Wärme mit Wasser und füllt in einem 1000er Kolben zur Marke auf. Nimmt man das mittlere spezifische Gewicht des Tones zu 2,6 an, so verdrängt die Einwage $\frac{185,7}{2,6} = 71,42$ ccm Raum, so daß der Literkolben also $1000 - 71,42 = 928,58$ ccm Wasser enthält. Schon vor Eintritt völliger Klärung kann man, unbekümmert um noch vorhandene leichte Trübung, 500 ccm abheben, mit etwas Salzsäure versetzen, durch Kochen einengen und, nach Fällung mit Ammoniak, im salzsauer zu machenden Filtrat die Schwefelsäure mittels Bariumchlorids (s. „Tonwaren und Porzellan“ S. 748) nach Hintz und Weber bestimmen. Das Tonindustriellaboratorium verwendet und vertreibt für diesen wie ähnliche Zwecke einen Literkolben, der unterhalb der 500 ccm Ausflußquantum entsprechenden Wasserspiegelhöhe einen angeblasenen Glashahn trägt, wodurch das mehrmalige Pipettieren erspart wird. Setzt man voraus, daß das spezifische Gewicht des vorliegenden Tones tatsächlich 2,6 beträgt und daß alle löslichen Sulfate in die 928,58 ccm Wasser übergehen, ohne von der kolloidalen Tonsubstanz teilweise absorbiert zu werden, so bezieht sich die Bariumsulfatauswage auf $\frac{185,7 \cdot 500}{928,58} = 928,5 \cdot \frac{100}{928,58} =$ rund 100 g Toneinwage und liefert mittels Faktors 0,3430 ($\log = 0,53526 - 1$), = % SO_3 . Diese Methode kann, wie ersichtlich, nur technisch genaue Werte zeitigen, was aber insofern genügt, als der tatsächliche praktische Bariumzusatz den stöchiometrischen um $\frac{1}{4}$ Aeq. in Form von CaCO_3 zu übersteigen pflegt.

Ebenso bequem als ungenau ist die technische Methode besagten Laboratoriums: In 10 500er Pulverflaschen mit eingeriebenem Stopfen, seitlicher Tubulierung in halber Höhe und 2mal rechtwinklig gebogenem schwenkbaren Ausflußrohr, wie Fig. 4 („Tonwaren und Porzellan“, S. 660) wird bei hochgerichtetem Rohr mit je 100 g Ton so viel Wasser gegeben, daß die Flaschen etwa $\frac{3}{4}$ gefüllt sind. Man verschließt dann das Ausflußrohr mit dem Finger, homogenisiert durch Schütteln, setzt der Reihe nach 1, 2, 3, ... ccm BaCl_2 -Lösung (1 ccm = 0,01 g BaCl_2), entsprechend 0,01, 0,02, 0,03, ... g BaCl_2 zu, läßt unter öfterem Umschütteln 12 Stunden auf dem Wasserbad oder an sonstigem warmen Ort stehen, beschleunigt das Klären durch jeweiligen Zusatz von etwas gelöschtem Kalk und nochmaliges Umschütteln, läßt durch Niederschwenken des Ausflußrohres jeder Flasche 100 ccm durch je ein vorgeschaltetes Filter in je einen Zylinder bis zur dortigen Marke einlaufen und setzt zu der klaren Zylinderprobe je einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Enthält nun ein Glied der Reihe mehr BaCl_2 -Zusatz, als zur Bindung der löslichen Sulfate erforderlich ist, so soll in dem entsprechenden Zylinder eine Trübung eintreten, die nach dem Ende

der Reihe zu sich systematisch verstärkt, und müßte die richtige Zusatzmenge zwischen diesem trüben und dem vorhergehenden noch klaren Glied liegen. Da das Filtrat aber häufig opaleszierend getrübt ist, ist eine etwa entstehende schwache Bariumsulfattrübung durch die bereits vorhandene Tonopaleszenz vielfach verdeckt; außerdem absorbiert hier die kolloidale Tonsubstanz wieder mehr BaCl_2 als zur Bindung der löslichen Sulfate erforderlich ist, wie auch die Wechselwirkung zwischen dem zugesetzten Kalk und den von der BaCl_2 -Fällung etwa noch überschüssigen löslichen Sulfaten durch CaSO_4 -Bildung sich störend bemerkbar machen dürfte. Geht aber gar löslicher Kalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in größeren Mengen ins Filtrat, so erzeugt dieser mit der zugetropften H_2SO_4 ebenfalls eine Trübung, die sich kaum vom BaSO_4 unterscheiden läßt. Für die Berechnung des Bariumzusatzes ist derjenige des letzten noch klaren Gliedes der Reihe nach Seger zu $\frac{3}{4}$ zu BaCl_2 und $\frac{2}{4}$ auf BaCO_3 in Ansatz zu bringen, so daß man die für 100 kg Ton nötige Menge BaCl_2 durch Multiplikation dieses Zusatzes mit $\frac{3}{4} \cdot 1000 = 750^1$ erhält, während die nötige BaCO_3 -Menge $= \frac{1}{2} \cdot 1000 \cdot 0,9476^2 = 473,8$ ($\log = 2,6756$)mal größer ist, als obiger Flaschenzusatz an BaCl_2 . Das Tonindustrielaboratorium Berlin gibt obiger Apparatur folgende Tabelle bei, aus der der für 100 kg Ton nötige Zusatz an $\frac{3}{4}$ BaCl_2 und $\frac{2}{4}$ BaCO_3 ohne weiteres entnommen werden kann, die aber beim kohlen-sauren Baryt das Äquivalentverhältnis von BaCl_2 zu BaCO_3 vernachlässigt. Es sind hier daher eingeklammert die Zahlen dahinter-gesetzt, die dieses Verhältnis unter Abrundung der ersten Dezimalen berücksichtigen; desgleichen ist unter BaCl_2 der entsprechende Wert für kristallisiertes $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq}$ beige-fügt:

Flasche (= 100 g Ton)			Zusatz für 100 kg Ton		
Nr.	BaCl_2		BaCl_2	$\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq}$	BaCO_3
	ccm	g			
I	1	0,01	7,5 g	8,8 g	5 (4,7) g
II	2	0,02	15,0 g	17,6 g	10 (9,5) g
III	3	0,03	22,5 g	26,4 g	15 (14,2) g
IV	4	0,04	30,0 g	35,2 g	20 (18,9) g
V	5	0,05	37,5 g	44,0 g	25 (23,7) g
VI	6	0,06	45,0 g	52,8 g	30 (28,4) g
VII	7	0,07	52,5 g	61,6 g	35 (33,2) g
VIII	8	0,08	60,0 g	70,4 g	40 (37,9) g
IX	9	0,09	67,5 g	79,2 g	45 (42,6) g
X	10	0,10	75,0 g	88,0 g	50 (47,4) g

Kreiling bestimmt die löslichen Sulfate durch Auslaugung, indem er 25 g Tonpulver in einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser über-

¹⁾ Jedoch analoger Faktor für $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq}$ aus $\text{BaCl}_2 = 879,7$.

²⁾ Faktor für BaCO_3 aus BaCl_2 ; dagegen der entsprechende für BaCO_3 aus $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq} = 0,80789$, woraus analog $= 403,95$ ($\log = 2,6063$).

gießt, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zunächst auf Anwesenheit von Carbonaten prüft und diese in uhrglasbedeckter Schale unter Erwärmen zerstört. Darauf laugt er auf dem Wasserbad so lange unter Erneuerung des angesäuerten Wassers aus, bis eine filtrierte Probe keine Schwefelsäurereaktion mehr aufweist. Die Flüssigkeit wird hierbei jeweils umgerührt, kurz erwärmt, bis Klärung eintritt, und dekantiert. Die gesammelten Dekantationswässer werden eventuell zwecks Klärung nochmals erwärmt, filtriert und die Schwefelsäuremengen, wenn nötig, nach eingeschobener Lösungsteilung in bekannter Weise bestimmt.

b) Methoden mit Basenbestimmung.

Zur Bestimmung der Basen neben der Schwefelsäure kann man wie bei der ersten der obigen Methoden nach einer solchen gleicher Herkunft beginnen, indem man wieder 185,7 (= rund 186) g trocken zerkleinerten Tons mit Wasser extrahiert und in obigem Hahnenkolben auf 1000 ccm auffüllt. Da die hiervon abzulassenden 500 ccm Lösung diesmal tunlichst klar sein sollen, muß man entsprechend länger stehen lassen, um dann obiges Quantum durch ein trockenes Filter zu geben. Sollte das Filtrat von genau 500 ccm trotzdem noch getrübt erscheinen, so dampft man es ein, erhitzt so schwach, daß etwa anwesender kohlen-saurer Kalk nicht zersetzt wird und erhält so meist ein klares Filtrat des in Wasser gelösten Rückstandes. In einem aliquoten Teil desselben (Lösungsteilung) bestimmt man die Schwefelsäure wie bekannt, ein zweiter ist durch Eindampfen möglichst einzuengen, nach Überführung vielleicht vorhandener Alkalicarbonate in Sulfate vermittels einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure und darauf folgendem Zusatz von rund 0,5 g Ammoniumazetat nebst wenig Essigsäure, das Calcium mit Oxalsäure zu fällen, Lösung samt Niederschlag in einem kleinen Meßkolben dem Absetzen zu überlassen, abermals ein aliquoter, möglichst klarer Teil abzuheben, zu filtrieren und in Platinschale einzudampfen. Nach dem Abrauchen der Ammonsalze durch schwaches Glühen erhält man als Auswage die Summe der Sulfate von Mg, Na und K, die nach Maßgabe der Lösungsteilungen (die ersten 500 ccm entsprechen wieder 100 g Einwage) in Prozenten zu verrechnen sind und nach S. 741 (Abschnitt „Tonwaren und Porzellan“) mittels Quecksilberoxyds bzw. Chlorplatinats (S. 743/45) oder Perchlorats getrennt werden können. Die durch Absorption und ungenaues spezifisches Gewicht hereingetragenen Fehlerquellen haften auch dieser Methode an.

Bollenbach (Bollenbach, Laboratoriumsbuch für die Ton-industrie) bedient sich zur Isolierung der löslichen Salzkristalloide von der kolloidalen Tonsubstanz eines Pukallschen alkalifreien Ballon-filters, wie es zu präparativen Arbeiten organischer Laboratorien gebräuchlich ist: Er schlämmt 100 oder 200 g Ton mit 300 bzw. 500 ccm destil-lierten Wassers in einer Kasserolle unter Kochen auf, gießt in ein Becher-glas hohen Formats und stellt in die Suspension das Ballonfilter, das über eine vorgeschaltete geräumige Erlenmeyer-Saugflasche hinweg unter Zwischenschaltung eines Manometers mit der Saugpumpe ver-

bunden ist und gegen rückschlagendes Wasser durch eine größere Vorlegeflasche gesichert werden kann. Das Filtrieren kann sofort beginnen, wobei die Lösung durch die poröse Wand gesaugt wird, im Innern hochsteigt und allmählich in die Saugflasche gelangt, während der Ton sich in Schichten auf der Filteraußenfläche ablagert, von wo er nach Beendigung der Filtration abgespachtelt und durch nasses Abbürsten nebst nachfolgendem Hindurchsaugen heißen destillierten Wassers entfernt wird. Ist ein genügendes Vakuum erreicht und der Apparat vakuumdicht, so kann man die Saugflasche gegen die Pumpe zu absperren und letztere abstellen, bis das gefallene Vakuum ein unvorteilhaftes Minimum erreicht hat. Nach einigen Stunden ist die Lösung übergegangen, worauf der Ton oberflächlich, doch ohne Verlust, abgespachtelt und von neuem ausgekocht und filtriert wird. Das klare Filtrat ist zur Trockne einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen, zwecks Lösungsteilung aufzufüllen und nach den gebräuchlichen Methoden auf Basen und Säuren zu untersuchen.

Sind Carbonate im Ton abwesend, so kann auch obige Kreiling'sche Methode neben der Schwefelsäurebestimmung zur Ermittlung der Basen herangezogen werden, wozu letzteres in einem besonderen Teil der wie oben aufgefüllten Lösung in bekannter Weise geschieht. Bei Gegenwart von Carbonaten aber muß das Auslaugen der löslichen Salze mit reinem Wasser, ohne Salzsäurezusatz geschehen. Die gesammelten noch getrübbten Dekantationswässer werden dann mit chemisch reinem Kalkwasser versetzt und mit einzuleitendem Kohlensäuregas saturiert. Darauf folgendes Kochen fällt das gebildete Calciumbicarbonat als Carbonat, welches die tonige Trübung mit niederschlägt. Die filtrierte klare Lösung wird wieder, wie oben, geteilt und einerseits auf Schwefelsäure, andererseits auf die Basen (Kalk, Magnesia, Alkalien), wie früher, weiterbehandelt.

Im folgenden sind die Faktoren zusammengestellt, welche zur schnellen Berechnung der nach Segers Grundsatz zu 100 kg Ton erforderlichen Zusätze von $\frac{3}{4}$ Äquivalenten BaCl_2 und $\frac{2}{4}$ BaCO_3 dienen können:

Sulfate in Prozenten	für 100 kg Ton sind erforderlich						
	$\frac{3}{4}$ Äquivalente				+		$\frac{2}{4}$ Äquivalente
	BaCl_2		$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$		BaCO_3		
	Faktor	log Faktor	Faktor	log Faktor	Faktor	log Faktor	
CaSO_4	1,148	0,0599	1,347	0,1293	0,2205	0,3433—1	
$\text{CaSO}_4 + 2 \text{aq}$	0,9074	0,9578—1	1,064	0,0272	0,1743	0,2412—1	
MgSO_4	1,298	0,1132	1,523	0,1826	0,2492	0,3966—1	
$\text{MgSO}_4 + 7 \text{aq}$	0,6337	0,8019—1	0,7435	0,8713—1	0,1217	0,0853—1	
Na_2SO_4	1,100	0,0412	1,290	0,1107	0,2112	0,3246—1	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{aq}$	1,027	0,0115	1,205	0,0809	0,1272	0,2949—1	
K_2SO_4	0,8966	0,9526—1	1,052	0,0220	0,1722	0,2360—1	

Sulfate in Prozenten	für 100 kg Ton sind erforderlich					
	$\frac{3}{4}$ Äquivalente				$\frac{2}{4}$ Äquivalente	
	BaCl ₂		BaCl ₂ +2 H ₂ O		BaCO ₃	
	Faktor	log Faktor	Faktor	log Faktor	Faktor	log Faktor
SO ₃	1,951	0,2903	2,290	0,3597	0,3747	0,5737-1
Bestimmungsform der Sulfate in Prozenten						
CaO	2,786	0,4450	3,269	0,5144	0,5351	0,7284-1
MgO	3,875	0,5882	4,545	0,6576	0,7440	0,8716-1
Mg ₂ P ₂ O ₇	0,7015	0,8460-1	0,8230	0,9154-1	0,1347	0,1294-1
KCl	1,047	0,0201	1,228	0,0895	0,2011	0,3035-1
NaCl	1,337	0,1261	1,569	0,1955	0,2567	0,4095-1
BaSO ₄	0,6692	0,8256-1	0,7852	0,8950-1	0,1285	0,1090-1

Die Untersuchung von Tonwaren und Porzellan.

Von

Ingenieur-Keramiker **Herbert Ludwig** in Friedrichsfeld i. B.

Laboratoriumsvorstand und Chemiker der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemischen Industrie, Friedrichsfeld in Baden.

Die Untersuchungsmethoden der Tonwaren zerfallen in physikalische und chemische; beide gliedern sich wiederum in solche von mehr wissenschaftlichen, auch meist durch irgend eine Maßeinheit zahlenmäßig ausdrückbaren und solche von vorzüglich technischen, häufig nur durch Vergleichswerte darstellungsfähigen Eigenschaften. Im letzten Falle, mehr noch als in ersterem, müssen daher die Versuchsbedingungen zu den erhaltenen Werten bekannt sein und zum Zweck des Vergleichs stets auf gleichen Voraussetzungen basieren. Um dies zu erleichtern und für größere Gebiete Vereinheitlichung zu schaffen, haben sich, wenn auch nicht für alle, so doch für einzelne Zweige der Keramik die Interessenten über die Prüfungsmethoden geeinigt und teilweise auch gewisse Normen aufgestellt. Derartige Feststellungen finden sich z. B. in den Beschlüssen der Konferenzen zu München, Dresden usw. über einheitliche Untersuchungsmethoden bei der Prüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien auf ihre mechanischen Eigenschaften (Verlag von Theodor Ackermann, München).

Im folgenden sind die gebräuchlichen oder empfehlenswerten Methoden möglichst nach eingangs angeführten Gesichtspunkten geordnet, und die einschlägigen keramischen Produkte, soweit es nötig erschien, angeführt.

A. Physikalische Untersuchungsmethoden.

I. Aussehen von Scherben und Glasur und Härte derselben.

a) Aussehen des Scherbens.

Zur Beurteilung des Äußeren gehört vor allem die Feststellung der Maße sowie des Gewichtes. Wandstärken können am Scherben mit Schiebelehre oder Schraubenmikrometer, an weniger zugänglichen Formen mit Tastern festgestellt, Winkel mit einfachen oder verstellbaren Universalwinkelmessern ermittelt werden. Zur Nachprüfung häufig wieder-

kehrender gleichartiger Maße verwendet man spezielle Arbeitslehren und dort, wo gewisse Spielräume zulässig sind, auch zusammengehörige Lehrenpaare für Maximal- und Minimaltoleranz. Letzteres gilt in mehr oder weniger scharfem Maße besonders für Baustoffe, wie Ziegel, Verblender, Wandplatten, Schamottewaren, Steinzeugröhren und -gefäße, für chemische Apparaturen, bei welchen für Durchgangsprofile, Anschlußweiten, Baulängen, Konstruktionswinkel usw. je nach Verwendungszweck verschieden hohe Anforderungen an maßgerechte Lieferung gestellt werden, um den Einbau in vorhandene Anlagen und die Anpassung an die berechneten Reaktionsflächen zu ermöglichen. Dagegen sind die Geschirr- und Luxusbranchen weniger von besagter Genauigkeit — Exportartikel allerdings vom Gewicht — als von dem mit Zeit und Mode wechselnden Geschmack künstlerischer Formen und Dekors abhängig und nur an allgemein proportionierte Dimensionen gebunden. Jedoch ist stets, hier wie dort, auf die Struktur zu achten; das ist das fein- oder grobkörnige, gleiche oder vor allem ungleiche Gefüge eines Scherbens, wie es durch fehlerhafte Zusammensetzung, Aufbereitung, Verformung, Trocknen oder Brennen einer Masse entstehen kann, also: Löchrigkeit, blättrige, jahresring-, wellen- oder S-förmige Schieferung infolge eingepprägter Spuren, die den Schraubenweg der Preßschnecke zeichnen, oder infolge von Lufteinschlüssen oder Entmischung, sowie durch ungleiche Verteilung und Durchfeuchtung von trockenen, staubförmigen Beimengungen während der Massenaufbereitung, ferner auch Trocken- und Brennblasen infolge von entweichenden Gasen bzw. Wasserdampf oder von Spannungsdifferenzen, wie sie durch einseitigen Preßdruck, ungleiches Trocknen oder Brennen auftreten können. Solche Fehler, die bei einem Gefrierversuch noch besonders hervorzutreten pflegen, lassen sich an frischem Bruch meist mit unbewaffnetem Auge feststellen, manchmal auch nur unter Verwendung von Lupe oder Mikroskop eventuell in Verbindung mit Ätz- und Färbemitteln. Zuweilen zeigen sich, wie bei chemischen Gefäßen, erst nach jahrelangem anstandslosem Gebrauch plötzliche unaufgeklärte Sprünge ohne sichtbare Ursache, die auf Mikrostrukturfehler oder nachträgliche, meist kolloidchemisch bedingte Strukturveränderungen durch eingedrungene Agenzien schließen lassen. Auch sogenannte Reliefschliffe auf elastischer Schleifscheibe (Gummi) können zuweilen Aufschluß geben über ungleichartige Abnutzung infolge von Härtedifferenzen der einzelnen Komponenten, welcher Versuch sich bei Fußboden- und künstlichem Pflasterbelag, Schleifscheiben mit keramischer Bindung, sowie bei Mühlen-Ausfütterungsmaterial empfehlen dürfte, welche, um die nötige Stumpfe und Rauheit dauernd zu bewahren, eine gewisse Ungleichartigkeit in der Abnutzbarkeit besitzen müssen (siehe auch mechanische Prüfungsmethoden), die dann aber durch die ganze Lieferung einheitlich sein soll. Auch auf Einlagerung von gebranntem oder gelöschtem Kalk und Gips, welche nach Wasserabsorption Absprengung erzeugen, sowie auf größere Quarz- und sonstige Mineraltrümmer, die bereits beim Brennen Sprengwirkung äußern, ferner auf innere Kohlenstoffablagerung und Ausflüsse von Markasit, Pyrit (Schwefelkies) usw. ist zu achten.

Die Beschaffenheit des Bruchs kann außerdem eben oder uneben, muschelig oder splitterig der Form nach, ferner erdig, steinzeug- oder porzellanartig dem Glanz bzw. der Dichte und Saugfähigkeit nach sein (Prüfung auf Einsauggeschwindigkeit eines Wassertropfens, Auslaufstärke eines Tintenstrichs und Haftfähigkeit an der Zunge). Die sehr variable Farbe des Bruchs kann einen Oxydations-, Reduktions- oder gemischten Charakter haben, in welchem Fall der Scherben fleckige oder gebänderte Schattierungen aufweist. Rote Brennfarbe deutet auf Eisen-, gelbe häufig auf Kalkgehalt (Ziegel), schwärzliche auf Kohlenstoffablagerung (Steinzeug, gedämpfte Ziegel), auffällige Massenfärbung auf Metalloxyde.

Auch die Oberfläche kann geflammt, fleckig oder sonst mißfarbig, sowie innerhalb größerer, einheitlich begehrter Lieferungen ungleichartig nuanciert (Verblender), ferner glatt oder rauh, oft drachenzählig (Strangziegel) und endlich vollflächig, aufgebaucht oder hohl erscheinen. Kanten und Ecken können scharf oder verschwommen, Platten und Ziegel eben oder windschief verworfen, gerad-, konkav- oder konvexkantig sein. Geschirre, Vasen, chemische Gefäße usw. zeigen mitunter Deformationen, so Querschnitts- und Profilverzerrungen, Herunterhängen schwerer, weit ausladender Teile, wie Henkel, Tüllen, Ansatzstutzen, dazu eine divergierende oder konvergierende Abweichung der Achsen vom Konstruktionswinkel, ferner ein Heraustreten der Nähte, wie sie beim Stanzen, Eindrehen oder sonstiger Gestaltungsart mittels mehrteiliger Formen an den Zusammenfügstellen der letzteren entstehen; desgleichen sind die Garnierstellen häufig sichtbar.

Trocken-, Brand- oder Kühlrisse lassen sich, soweit sie sich dem Auge entziehen, ebenso wie klapprig gebrannte Waren beim Anschlagen mit einem Hartholzhammer an dem Mißklang erkennen, den sie im Gegensatz zu dem metallisch tönenden Klang fehlerfreier Erzeugnisse liefern¹⁾.

Gewisse Baustoffe wie Ziegel, Pflasterklinker, Kanalisationsröhren, sollen neben ihrer Dichte noch eine geringe Tenazität aufweisen, d. h. sie dürfen nicht so spröde sein, daß sie sich nicht mehr mit Hammer oder Meißel bearbeiten lassen. Schon bei der Prüfung auf Härte (siehe S. 637) wird man beim Schaben mit dem Messer Schlüsse ziehen können aus dem Wegspringen von Splitterchen oder dem ruhigen Fallen von rundkörnigem Pulver, sowie bei geübtem Ohr aus der Höhe des entstehenden Geräusches, wie auch aus dem Aussehen der ausgeschabten Fläche. Maßgebend kann jedoch nur ein tatsächlicher Bearbeitungsversuch sein¹⁾.

b) Aussehen der Glasur.

Die Oberfläche der Glasur soll glatt und fehlerfrei, also nicht rauh, pockig, voll Flugasche, eierschalig, verraucht, blind oder rissig sein (ausgenommen Kunsteffekte), sie soll nicht abblättern (z. B. sogenannte

¹⁾ Verfahren zur Prüfung von Metallen und Legierungen, von hydraulischen Bindemitteln, von Holz, von Ton- und Steinzeugröhren, empfohlen von dem in Brüssel am 3. und 6. September 1906 abgehaltenen Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfung der Technik. Leipzig und Wien 1907.

Wurmerscheinung), keine Gießflecke zeigen, an denen der Scherben durchscheint, an den Kanten nicht abgelaufen oder angehäuft sein und in vielen Fällen auch gutes „Feuer“ besitzen. Mißfarbigkeit entwertet gleichfalls die Ware. Sollten sich bei Koch- und Gebrauchsgeschirren graue Verfärbungen oder gar metallische Ausscheidungen zeigen, so sind sie als in gesundheitsschädlichem Maße bleiverdächtig nach den Normen des Bleigesetzes zu prüfen (siehe chemische Untersuchungen, S. 755). Zur besseren Kenntlichmachung feinsten Haarrisse reibt man die Versuchsstücke je nach Grundfarbe mit abstechenden, dunklen oder hellen Farbpulvern, z. B. Graphit oder Talkum ab, wodurch auch die feinsten Sprünge dem mit Lupe bewaffneten Auge sichtbar werden. Häufig kommt es auch, wie bei Majolika- und Steingutwaren vor, daß solche Haarrisse erst nach Monaten oder Jahren auftreten, wodurch sich oft große Lagerbestände bedeutend entwerten¹⁾. Um festzustellen, ob in solchen Produkten Anlage und Neigung zum Haarrissigwerden schlummert, erhitzt man sie in Wasser zum Sieden, kocht eine Stunde und schreckt sie plötzlich ab, indem man sie aus dem siedenden Wasser schnell in kaltes bringt, oder plötzlich der einseitigen scharfen Zugluft eines Ventilators aussetzt, was man je nach gewünschter Versuchsschärfe mehrmals wiederholen kann. Statt zu kochen, kann man auch die Scherben im Trockenschrank mehrere Stunden auf 100° C erwärmen. Die etwa entstandenen Haarrisse sind dann auf vorerwähnte Art, oder bei porösen Scherben durch Ausblühungen erzeugenden Zusatz von etwas Soda und Anilinfarben, wie Fuchsin oder Methylenblau zum Kochwasser beim darauffolgenden Trocknen leicht sichtbar zu machen.

e) Härte.

Mit Härte bezeichnet man den Grad der Ritzbarkeit eines Körpers. Man unterscheidet nach der Mohs'schen Härteskala die zehn Härtestufen:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. Talk, | 6. Feldspat, |
| 2. Gips, | 7. Quarz, |
| 3. Kalkspat, | 8. Topas, |
| 4. Flußspat, | 9. Korund, |
| 5. Apatit, | 10. Diamant. |

Jede niedrigere Stufe läßt sich von der höheren ritzen, die höhere dagegen nicht von der niederen. Man prüft eine Glasur auf Härte, indem man sie, von oben anfangend, etwa mit Topas oder Korund beginnend, zu ritzen²⁾ versucht und betrachtet den Härtegrad derselben mit dem

¹⁾ Bei sogenanntem „feuerfestem Kochgeschirr“ ist Haarrissigkeit in Netzform erlaubt und sogar als spannungslösend notwendig, dagegen geradlinige, weil der Temperaturbeständigkeit des Scherbens schädlich, verwerflich.

²⁾ Man vermeide beim Ritzversuch allzu starkes Aufdrücken, da man besonders bei weichem Scherben und spröder Glasur die dünne Schicht durchdrückt, also bricht statt ritzt. So ist z. B. die häufig zu treffende Angabe: „Glasur mit dem Messer schneidbar“ gar kein Argument der Glasurhärte bzw. -weiche, sondern des weicheren oder härteren unterliegenden Scherbens und des Elastizitäts-, Biege- und Bruchfestigkeitsgrades der Glasur, sowie ihres statischen Moments bei allseitiger Einspannung und weicher Unterlage.

Mineral der Härteskala als identisch, das weder die Glasur ritzt noch von ihr geritzt wird, wobei man sich nochmals durch Probieren mit der nächst höheren oder niederen Stufe von der Richtigkeit des gefundenen Wertes überzeugt und die bestimmte Härte in Zahlen (eventuell auch in Zwischenwerten, wie 4,5 oder 4—5) der Härteskala angibt.

Schwieriger ist die Beurteilung eines Scherbens, der im Gegensatz zur homogen verglasten Glasur ein mechanisches Gemenge von härteren und weicheren Mineraltrümmern als Gerippe darstellt, das durch gebrannte, mit Flußmitteln mehr oder weniger versinterte Tonsubstanz als Bindemittel von im Maße der Brenntemperatur ebenfalls abweichender Härte verkittet ist. Man bedient sich in diesem Falle am besten einer Feile oder eines Schabemessers und vergleicht Scherben und Mineral der Skala auf den Widerstand, welchen beide gegen Abfeilen oder -schaben leisten, bzw. die Pulvermengen, welche bei gleichem Kraftaufwand sich ergeben, eine Gefühlssache, zu der immerhin die Aneignung gewisser Fertigkeit gehört, die bei Mangel an regelmäßiger Übung bald wieder verloren gehen kann. Manchmal kommt man aber auch hier mit der Ritzmethode zum Ziele. Man verlasse sich jedoch nie auf einen einzelnen Versuch und prüfe stets an verschiedenen Stellen.

II. Dichte.

a) Volumengewicht oder spezifisches Gewicht und Raumgewicht.

Die Physik kennt unter den Bezeichnungen: Volumengewicht und spezifisches Gewicht nur einen Begriff und definiert ihn als diejenige Zahl, welche angibt, wievielmals schwerer ein Körper ist als das gleiche Volumen Wasser größter Dichte, d. i. bei 4° C, gewogen im luftleeren Raum auf dem 45. Breitengrad, oder auch als das Gewicht der Volumeneinheit, d. i. eines Kubikzentimeters des betreffenden Körpers; dabei wird das Volumen nur auf den Raum bezogen, den der Stoff des Körpers selbst einnimmt, also abzüglich aller etwa vorhandenen Hohlräume und Poren.

Oft ist es aber gerade wissenschaftlich, welchen Raum ein keramischer Körper zuzüglich seiner Poren verdrängt, so in der Industrie der künstlichen Baustoffe, sobald es gilt, große Räume unter Erzielung möglichst geringer Eigenlast auszufüllen, ferner bei flüssigkeits- oder gasdurchlässigen bzw. -absorbierenden keramischen Fabrikaten wie Quellenfassungs- und Sickerröhren, Filterkörpern, porösen Zellen, Diaphragmen, Dialysatoren und Katalysatorträgern. Dieses Gewicht der Raumeinheit eines Körpers zuzüglich seiner intermolekularen Hohlräume und Poren nennt die technische Wissenschaft das Raumgewicht, wohl auch „scheinbares oder unechtes spezifisches Gewicht“, welcher Unterschied vielfach selbst behördlicherseits in den Bedingungen zur Vergabe öffentlicher Bauarbeiten noch nicht genügend beachtet wird; — auch wird man z. B. Kalkulationen betreffs Frachtgewichts von Exportartikeln sowie des Massenverbrauchs nur auf dem Raum-, nicht auf dem spezifischen Gewicht, aufbauen, da ein und dieselbe Masse, je nachdem sie durch Gießen, Einschlickern, Drehen, Trocken- oder Naß-

pressen verformt wird, verschiedene Dichten und daher Verbrauchsziffern aufweisen wird, während das spezifische Gewicht in allen Fällen nahezu gleich ist. — Bei dichten Körpern ist spezifisches und Raumgewicht praktisch gleich. Zur Erleichterung bautechnischer Berechnungen pflegt man häufig das Raumgewicht von Baustoffen in Kilogramm pro Kubikmeter auszudrücken, sowie bei Flächenbekleidungs-material (Wand- und Fußbodenplatten, Pflasterbelag) auch nebenher das Gewicht pro Quadratmeter, sei es einschließlich, sei es ohne zugehörigen Mörtel anzugeben.

Man ermittelt das spezifische Gewicht aus dem absoluten Gewicht und dem wahren Volumen, d. h. abzüglich der Porenräume nach der Formel:

$$\text{spezifisches Gewicht}^1) = \frac{\text{absolutes Gewicht}}{\text{Volumen}}$$

Eine Beziehung der Wägungen auf den luftleeren Raum und den 45. Breitegrad ist bei keramisch-praktischen Arbeiten dieser Art entbehrlich, da die kleine Korrektur in keinem Verhältnis zu den Abweichungen steht, welche durch die stets vorhandene Ungleichartigkeit, selbst der besten keramischen Produkte bedingt ist.

Während man sich zur Feststellung des absoluten Gewichts des im Trockenschrank bei 105—120° C bis Gewichtskonstanz getrockneten und im Exsiccator erkalteten Pulvers oder Probestücks je nach angewandter Menge und verlangtem Genauigkeitsgrad einer guten technischen oder einer feinen Analysenwaage bedient, läßt sich das Volumen in einem Volumenometer oder genauer im Pyknometer bestimmen. Am gebräuchlichsten sind die Volumenometer von Seger, Schumann, Ludwig und Michaelis (Segers gesammelte Schriften; Kerl, Handbuch der Tonwaren-Industrie; Tonindustriekalender 1911, IV. Teil; Posts chemisch-technische Analyse, Bd. II, Heft 1), welche auf dem hydrostatischen Prinzip beruhen und, sei es durch nachfolgende Wägung das Gewicht, sei es durch direktes Ablesen an kalibrierten Meßröhren das Volumen des vom Körper verdrängten Wassers und somit auch das Volumen des Körpers selbst anzeigen, und welche nur bei Anwendung größerer Mengen einen gewissen praktischen Genauigkeitsgrad erreichen. Von einer näheren Beschreibung dieser Apparate, aus denen der Ludwigsche seiner Einfachheit und geringst möglichen Zerbrechlichkeit halber bei leichtester Handhabung hervorgehoben sei, sei hier abgesehen (vgl. Abschnitt „Mörtelindustrie“, S. 876); doch muß hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, daß für Bestimmung des spezifischen Gewichtes (im Gegensatz zum Raumgewicht) bzw. des wahren Volumens (im Gegensatz zum poreneinbegreifenden scheinbaren Volumen) das gemessene Quantum des volumenometrischen Mediums auch tatsächlich in alle Poren, die ja nicht als Stoffvolumen mitgemessen

¹⁾ Das spezifische Volumen ist das Volumen der Gewichtseinheit, also der reziproke Wert des spezifischen Gewichts:

$$\text{Spez. Volumen} = \frac{\text{Volumen}}{\text{absolutes Gewicht}} = \frac{1}{\text{spezifisches Gewicht}}$$

werden dürfen, eindringen muß, und zwar auch in die allseits geschlossenen gesinterter Scherben. Dies läßt sich erreichen: einmal durch vorheriges Pulvern des Prüflings, wodurch Flüssigkeiten leichter eindringen können, dann auch durch Anwendung von Luft als Maßmittel, wobei sich ein Pulverisieren meist erübrigt. Endlich läßt sich das spezifische Gewicht bzw. wahre Volumen auch aus der Raumgewichts- und der Porositätsbestimmung (siehe S. 652) berechnen, welchen Weg man besonders dann geht, wenn größere Stücke vorliegen, die wegen anderweitiger Nachbehandlung nicht zerkleinert werden dürfen (z. B. für Volumenbeständigkeitsprüfungen, Gefrierversuche usw.).

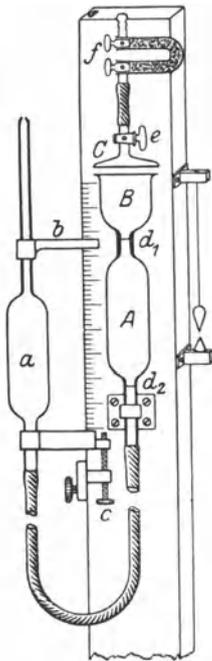


Fig. 1.
Luftvolumenometer.

Sehr genaue Volumenmessungen — auch bei beschränkten Materialmengen, dazu größtenteils ohne vorherige Körnung und ohne zusätzliche Porositätsbestimmung (siehe S. 648 ff.) — erhält man bei Verwendung des in physikalischen Laboratorien gebräuchlichen, doch wegen der etwas umständlicheren Bedienung und Berechnung in Betriebslaboratorien weniger beliebten Luftvolumenometers, das im Grundprinzip den Flüssigkeitsvolumenometern ähnlich ist, dazu ferner auf dem Mariotteschen Gesetz beruht, demzufolge Gase und Dämpfe (fern vom Kondensationspunkt!) bei konstanter Temperatur ein konstantes Produkt aus Druck und Volumen besitzen. Der kondensationsnahe Wasserdampf der Luft würde sich durch seine Tension hierbei störend bemerkbar machen, weshalb sowohl das Versuchsobjekt vorher bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen und im Exsiccator abzukühlen, als auch die Luft im Volumenometer durch Vorschaltung einer Chlorcalciumröhre *f* (siehe Fig. 1) von Wasserdampf zu befreien ist. Der Apparat, der während der Versuchsdauer vor Temperaturschwankungen (Körperwärme des Beobachters oder des Versuchsobjekts) zu schützen ist, besteht aus einem fest mit dem

Stativ verbundenen Glasteil, der durch einen quecksilbergefüllten, überspannten Druckschlauch mit dem beweglichen Niveaugefäß *a*, einer pipettenartig erweiterten Glasröhre verbunden ist, welche letztere einen verschiebbaren, über einer Millimeterskala schleichenden Ablesezeiger *b*, auf ihrer oben angesetzten Capillare nebst einer Schlittenklemme mit Mikrometerschraubvorrichtung *c* an ihrer unteren Verjüngung trägt. Der feststehende Teil zerfällt in die ebenfalls pipettenförmige Erweiterung *A*, die zwischen den beiden Marken d_1 und d_2 auf den capillaren Verengungen ein beliebiges aber bekanntes, geeichtes Volumen V als Apparatkonstante einschließt, ferner in den glockenförmigen Teil *B* als eigentlichen Versuchsraum von vorläufig unbekanntem Volumen, nebst zugehörigem aufgeschliffenen Deckel *C* mit Hahn *e*.

Zwecks Ausführung des Versuchs wird bei luftdicht aufgesetztem, gut eingefettetem Deckel C und geöffnetem Hahn e durch mehrmaliges starkes Heben und Senken des Niveaugefäßes a trockene Luft durch die vorgeschaltete Chlorcalciumröhre f in den Apparat gepumpt, sodann das Sperrquecksilber mittels der Mikrometerschraube c genau bis zur oberen Marke d_1 steigen lassen und der Verschiebezeiger b auf den korrespondierenden Quecksilberstand in der Niveaugefäßcapillare eingestellt. Der abzulesende Skalenteil entspricht der Nullpunktlage, und der festzustellende Barometerstand dem Druck des unbekanntes Luftvolumens in B . Nun wird Hahn e geschlossen, das Niveaugefäß gesenkt, bis das Quecksilber die untere Marke d_2 erreicht (Mikrometereinstellung) und die korrespondierende Quecksilberhöhe im beweglichen Schenkel abermals mittels des Verschiebezeigers auf die Höhenskala übertragen. Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht der Druckverminderung, hervorgerufen durch Vergrößerung des unbekanntes Luftvolumens von B um das bekannte von A bei gleicher Temperatur und Anzahl der Moleküle, wobei nach dem Mariotteschen Gesetz das Produkt aus Volumen \times Druck in beiden Fällen gleich ist, und das unbekanntes Volumen von A sich nach später folgender Rechnung ergibt. Nach dieser Ermittlung wird zur Kontrolle wieder Niveaugleichheit hergestellt, wobei das Quecksilber wieder auf Marke d_1 bzw. der Zeiger auf der Nullpunktlage stehen muß, darauf Hahn e geöffnet, das Versuchsobjekt aus dem Exsiccator (nicht mit feuchten Fingern berühren) in den Raum B gebracht und sonst wie oben verfahren; daraus resultiert nun das Volumen von A minus das des Prüfungsgegenstandes, während das gesuchte Volumen des letzteren selbst sich aus der Differenz beider Versuche ergibt. Körnige oder pulverförmige Objekte gibt man samt einem kleinen, in B passenden Schälchen in das Volumenometer; doch muß man in diesem Falle gleich die erste, vorgeschriebene Bestimmung des Volumens von B bei eingestelltem, leerem, trockenem Nöpfchen ausführen und in Rechnung stellen.

Die Genauigkeit dieser Methode wird wesentlich von der guten Lotrechtstellung des Apparates und dem Dichthalten von Hahn- und Deckelschliff beeinflusst.

Bezeichnet man:

1. Den Zeigerstand bei Einstellung auf d_1 (Nullpunktlage) z_0 ,
2. den Zeigerstand bei Einstellung auf d_2 ohne Versuchskörper z_1 ,
3. den " " " " d_2 mit " " z_2 ,
4. die Höhe der Quecksilbersäule für d_2 ohne Körper h_1 ,
5. " " " " d_2 mit " " h_2 ,

so ist:

$$h_1 = z_1 - z_0 \text{ und } h_2 = z_2 - z_0;$$

setzt man ferner für:

6. Das Volumen von B ohne Körper V_1 ,
7. das " " B mit " " V_2 ,
8. das gesuchte Volumen des Körpers V ,
9. das Volumen von A (Apparatkonstante) v ,
10. den Barometerstand b ,

11. das absolute Gewicht des Körpers G,
 12. das spezifische Gewicht des Körpers D,

so ist:

$$V_1 \cdot b = (V_1 + v) \cdot (b - h_1) \quad (\text{Mariottesches Gesetz})$$

daher nach Auflösung der Klammern:

$$V_1 = \frac{v \cdot (b - h_1)}{h_1} \quad \text{ebenso} \quad V_2 = \frac{v \cdot (b - h_2)}{h_2}$$

ferner:

$$V = V_1 - V_2 \quad \text{und endlich:} \quad D = \frac{G}{V}.$$

Bedient man sich zur Volumenbestimmung des Pyknometers, so stellt man fest:

1. Gewicht des Pyknometers leer P,
2. „ „ „ mit Wasser W,
3. „ „ „ „ trockener Substanz S,
4. „ „ dieses Pyknometers + Substanz, mit Wasser gleicher Temperatur wie sub 2) zu luftblasenfreiem Brei gerüttelt oder durchtränkt und aufgefüllt B

und erhält das spezifische Gewicht D nach der Formel:

$$D = \frac{S - P}{(W - P) - (B - S)}.$$

Dabei ist ebenso wie bei Gebrauch des Volumenometers Luftblasenbildung an den Gefäßwänden und der Substanz zu vermeiden, ferner streng darauf zu achten, daß das Wasser auch tatsächlich alle Hohlräume ausfüllt, und keine Luftbläschen im Innern des Körpers oder bei zerkleinertem Material¹⁾ zwischen den Körnern eingeschlossen werden, wodurch das Volumen zu groß, das spezifische Gewicht also zu klein gefunden würde. Es empfiehlt sich für genaue Bestimmungen daher, und ist auch vielfach vorgeschrieben, gepulverte Masse zu verwenden, wodurch man bei einiger Übung und Achtsamkeit — langsames Einfüllen, Umschwenken, längeres Stehenlassen, Warmstellen und Rütteln, eventuell auch Evakuieren des wasserbedeckten Pulvers unterm Rezipienten einer Luftpumpe — unerwünschte Lufteinschlüsse eher verhüten wird als durch noch so vorsichtiges, langsames Durchtränken eines größeren, nicht zerkleinerten Stückes, etwa durch behutsames, nur teilweises Eintauchen und allmähliches Steigenlassen des Volumenometerwassers in dem Maße, wie dasselbe durch die Capillarkraft des Scherbens freiwillig hochgesaugt wird. Auch zu feiner Staub kann sich bei der Volumenbestimmung störend bemerkbar machen, wenn er in dem Auffüllwasser suspendiert und z. B. beim Aufsetzen des Pyknometerstopfens mit dem überschüssigen Wasser durch die Capillarröhre ausgeschlämmt wird, oder schon beim Eingeben des gewogenen Pulvers in das Volumenometer bzw. Pyknometer Stäubungsverluste veranlaßt. Nach mehr-

¹⁾ Gesinterte Scherben mit größeren Anteilen allseits geschlossener Poren sind für genaue Bestimmungen stets zu pulverisieren.

fach angeführten Konferenzbeschlüssen ¹⁾ soll daher das Pulver ein Sieb mit 900 Maschen pro Quadratcentimeter passiert haben und der Staub durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro Quadratcentimeter entfernt sein. Für das Volumenometer wiegt man 200—300 g auf einer technischen, für das Luftvolumenometer 5—10 g und das Pyknometer ca. 10—25 g auf einer Analysenwage ein, obwohl bei Substanzbeschränkung, wenn das Volumenometer — nicht Luftvolumenometer — längst unzulässig, auch bedeutend geringere Mengen noch hinreichend genaue Pyknometerbestimmungen zulassen.

Sind größere Mengen wasserlöslicher Salze anwesend, so muß die Bestimmung in völlig verschließbaren, verdunstungssicheren Spezialpyknometern unter Verwendung von nicht lösenden Flüssigkeiten — meist genügt Alkohol, Toluol oder Benzol — ausgeführt werden. Man hat dann nur noch das Resultat obiger Formel mit dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit (Temperatur messen!) zu multiplizieren, also zu setzen:

$$D = \frac{S - P}{(F - P) - (B' - S)} \cdot \text{spezifisches Gewicht der Flüssigkeit,}$$

wobei F = Gewicht des Pyknometers mit Flüssigkeit,

B' = Gewicht des Pyknometers + Substanz mit Flüssigkeit aufgefüllt, P, S und D, wie früher angeführt, bedeutet.

Für 100⁰/₀igen Alkohol setzt man als spezifisches Gewicht bei
 0° C = 0,806; 10° C = 0,798; 20° C = 0,789; 30° C = 0,781.

Für sehr genaue Bestimmungen ist übrigens auch bei Wasserverwendbarkeit das bei höheren Temperaturen von 1 abweichende spezifische Gewicht zu berücksichtigen und nach letzter Formel zu verfahren. Man nimmt dann als spezifisches Gewicht für Wasser von:

11 — 18° C = 0,999; 19 — 23° C = 0,998; 24 — 27° C = 0,997.

Um beim Übergang von Wasser zu einer anderen Flüssigkeit ein jeweiliges Austrocknen des Pyknometers zu umgehen, empfiehlt sich folgende Reihenfolge: Man bestimmt zuerst P, dann S und B', reinigt darauf mit Wasser und spült mit der gewünschten Flüssigkeit dreimal nach, stellt dann F und, sofern man das spezifische Gewicht von F nicht obigen Angaben entnehmen kann oder will, nach abermaligem Ausspülen das Gewicht mit Wasser W fest. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist dann $\frac{F - P}{W - P}$ · spezifisches Gewicht des Wassers (gemäß obigen Angaben).

Schließlich läßt sich das spezifische Gewicht auch noch mit Hilfe der hydrostatischen Wage auf Grund des Archimedischen Prinzips ermitteln, wonach ein Körper in Wasser scheinbar so viel an Gewicht verliert, als das Gewicht der verdrängten Wassermasse beträgt. Als hydrostatische Wage läßt sich sowohl die Mohr-Westphalsche Wage als auch ohne Veränderung jede mit hängenden Wageschalen und

¹⁾ Protokoll vom 20. September 1890 (Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung 1893, Nr. 34).

Aufhängehaken versehene Wage, für geringe Mengen auch die Analysenwage verwenden, wenn man das Becherglas mit der Tauchflüssigkeit auf eine derart über die eine Wageschale reichende Brücke stellt, daß in entarretiertem Zustand die durch die Flüssigkeit gedämpften Schwingungen nicht behindert werden:

Man bestimmt das Gewicht des bei 105—120° C bis Gewichtskonstanz getrockneten und im Exsiccator erkalteten Scherbens in Luft, sättigt letzteren durch einstündiges Kochen und 24stündiges Belassen in Wasser (vergleiche „Wasseraufnahmefähigkeit“, S. 648) und stellt ohne vorheriges Abtrocknen das Gewicht desselben an einem gewogenen dünnen Draht aufgehängt und in Wasser getaucht fest (Luftblasen entfernen!), schneidet den Draht für genaue Bestimmungen an der Wasseroberfläche ab, erhält durch Rückwägung des trockenen Drahtstücks in Luft das Gewicht des Reststücks im Wasser und so das nackte Gewicht des Körpers in Wasser nach Abzug des Gesamtdrahtgewichts und Addition des Gewichtsverlusts, den das in Wasser tauchende Drahtstück erleidet; letzterer ergibt sich aus Division des absoluten Gewichts des unteren Drahtstücks durch das spezifische Gewicht desselben:

für Eisen 7,7 Kupfer 8,9 Messing 8,1—8,6 Platin 21,5.

Das spezifische Gewicht des Körpers ist dann:

$$D = \frac{\text{Gewicht des trockenen Stücks in Luft}}{\text{scheinbaren Gewichtsverlust in Wasser}}$$

Natürlich kann man auch hier wasserlöslichen Salzen durch Verwendung von Alkohol usw. als Tauch- und Sättigungsflüssigkeit begegnen und hat dann das Resultat nur noch mit dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit zu multiplizieren, welches letzteres auch für Wasser erheblich von 1 abweichenden (siehe oben) spezifischen Gewichts (Temperatur messen!) gilt.

Ein Herausnehmen des Scherbens zwecks Übertragung aus Sättigungs-Tauchflüssigkeit läßt sich vermeiden, wenn man den Aufhangedraht unter Wasser befestigt, den Scherben mit einem geeigneten Gefäß samt genügend Flüssigkeit herausschöpft und das Ganze im Tauchgefäß versenkt, oder eine Übertragung einfach umgeht, indem man gleich in einem auf die Brücke der Wage passenden Gefäße kocht.

Auch die von Mineralogen viel benützte Nicholson'sche Wage ist, und zwar weil leicht transportabel und schnell gebrauchsfertig, besonders für auswärtige Untersuchungen, d. h. außerhalb des Laboratoriums, und bei Anwendung kleiner Mengen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts verwendbar. Sie stellt im wesentlichen eine größere stabil, d. h. kippstabil ausgewichtete Aräometerspindel mit hochliegendem Metazentrum dar, die oben einen Teller zum Auflegen von Gewichten und Versuchsobjekt in Luft, unten aber ein Körbchen zur nachherigen Aufnahme des Körpers unter Wasser trägt.

Zwecks Ausführung der Bestimmung belastet man den Teller der in einem zugehörigen wassergefüllten Zylinder schwebenden Senkwage mit dem Körper und Tariergewichten derart, daß die Spindel bis zur angebrachten Marke einsinkt. Nach Entfernung des Körpers wird sodann durch weitere, diesmal notierte Ersatzgewichtszulage wieder der

alte Markenstand herbeigeführt, wobei das Gewicht des Körpers in Luft G gleich dieser Ersatzzulage ist. Nach Wiederbeseitigung der Ersatzzulage gibt man den Körper (natürlich wassersatt) in das Körbchen unter Wasser und tariert abermals auf dem oberen Teller bis zum markengerechten Einsinken. Die diesmalige Zulage G' ist, dem scheinbaren Gewichtsverlust des Körpers in Wasser entsprechend, kleiner und ergibt daher von der ersten subtrahiert den Verlust selbst und also auch das Volumen des Körpers V. Es ist also:

$$V = G - G'$$

und das spezifische Gewicht:

$$D = \frac{G}{G - G'}$$

Diese Methode steht den anderen zwar an Genauigkeit nach, kann aber, wie erwähnt, als Vorprobe zur schnellen Orientierung auf Reisen von Vorteil sein. Zu beachten ist, daß die Spindel nicht durch die Adhäsionskraft am Tauchzylinder angedrückt und im freien Schweben behindert wird.

Das Raumgewicht oder „scheinbare spezifische Gewicht“¹⁾ erhält man ähnlich dem spezifischen Gewicht aus:

$$\frac{\text{absolutes Gewicht}}{\text{Volumen}};$$

nur wird hier an Stelle des „wahren Volumens“ das „scheinbare Volumen“, also zuzüglich der Porenräume in Rechnung gestellt. Dieses scheinbare Volumen läßt sich bei nicht zu sehr verzogenen, regulären, stereometrischen Körpern durch Messen annähernd genau finden. In den meisten Fällen²⁾ wird man aber das scheinbare Volumen im Volumenometer, und zwar diesmal, wegen Erhaltung der Hohlräume, am Stück bestimmen. Doch muß jetzt verhütet werden, daß das abgemessene Auffüllungswasser des Volumenometers in die Poren des Scherbens eindringt und so deren Raum der Messung teilweise entzieht. Man sättigt daher die trocken gewogenen Probestücke vor der Volumenbestimmung mit Wasser am besten, indem man sie, wie bei der später beschriebenen Wasseraufnahmefähigkeitsbestimmung, eine Stunde in Wasser kocht, erkalten läßt und nach 24 Stunden mit einem Tuch oberflächlich abgetrocknet in das Volumenometer gibt, wobei die Temperatur des wassersatten Scherbens und des Volumenometerwassers gleich sein soll. — Zu dieser Bestimmung am Stück sind die enghalsigen Pyknometer meist nicht zu gebrauchen. — In gewissen Fällen ist die vorherige Wassersättigung nicht ausführbar, so bei stark porösen, großlöchrigen Spezialwaren, wie porösen Deckenziegeln, Lochziegeln oder dem zur Füllung von Reaktionstürmen ver-

¹⁾ Das scheinbare spezifische Volumen (= spezifischer Raum) ist das scheinbare Volumen der Gewichtseinheit, also der reziproke Wert des Raumgewichts:

$$\text{scheinbares spez. Vol. (= spez. Raum)} = \frac{\text{scheinbares Vol.}}{\text{absolutes Gew.}} = \frac{1}{\text{Raumgewicht}}$$

²⁾ Auch nach besagten Konferenzbeschlüssen; Protokoll vom 20. Sept. 1890 (Deutsche Töpfer- u. Zieglerzeitung 1893, Nr. 34).

wendeten Steinzeug-Kokersersatz, da das Sättigungswasser beim Herausnehmen des Probestückes aus größeren Poren und Löchern ausfließen würde¹⁾. Hier hilft man sich mit Paraffin, Fetten, Harzen — (Ermittlung der verbrauchten Menge unnötig) —, in deren Schmelze man die Probestücke sättigt, worauf man letztere kurz vor erreichtem Erstarrungspunkt herausnimmt, mechanisch und durch Lösungsmittel oberflächlich reinigt, etwa noch ausgeflossene größere Löcher nachträglich in geeigneter Lage ausgießt und die Volumenbestimmung wie gewöhnlich ausführt. Sollte der Körper infolge reichlicher Paraffin- usw. -Aufnahme auf dem Volumenometerwasser schwimmen, so ist er mit einem schweren Körper bekannten Volumens durch Zusammenbinden mittels Drahtes (nicht Schnur) von ebenfalls bekanntem Volumen zu beschweren und unter Wasser zu bringen; dagegen ist es diesmal durchaus unnötig, bei Anwesenheit von löslichen Salzen von der Wassersättigungsmethode abzuweichen, um sich in einer unter gleichzeitiger Verwendung des Volumenometers mancherseits zu Unrecht empfohlenen, daher hier nicht näher zu beschreibenden Tetmajerschen Paraffinüberzugsmethode — am trockenen Stück — zu verkünsteln; denn da an Stelle etwa ausgelöster Salze das Sättigungswasser oder die sich bildende Salzlösung tritt, ist der durch die Salzauflösung entstandene Raum ja wieder ausgefüllt, so daß bei der folgenden volumetrischen Bestimmung kein Volumenometerwasser fälschlich in den Körper eindringen kann. Auch ist die Meinung irrig, das nach jener Paraffinüberzugsmethode gefundene Volumen dadurch richtig stellen zu können, daß man aus der Gewichts-differenz des getrockneten Scherbens vor und nach der Paraffinbehandlung mittels des spezifischen Gewichts des Paraffins das Volumen der auf der Oberfläche des Scherbens haftenden Menge berechnet und vom Gesamtvolumen abzieht, da ja das Volumen eines beträchtlichen Teils — des in die Poren eingedrungenen Paraffins — nicht in Abzug gebracht werden darf, während das Volumen der Korrektur erheblichen, dabei stets luftblasendurchsetzten Paraffinmenge auf der Oberfläche des Körpers für sich allein unbestimmbar ist. Auch gegen die Anwendung der Paraffinumhüllungsmethode in Verbindung mit der hydrostatischen Wage müssen Bedenken geltend gemacht werden, wenn es sich um stark saugende kleinere Scherben handelt.

Bezeichnet man, wie bei der mechanisch-technologischen Versuchsanstalt zu Berlin-Charlottenburg⁷⁾ üblich, das Gewicht des Scherbens bei 105—120° C getrocknet, in Luft gewogen mit G_t , wassersatt in Luft mit G_w und wassersatt in Wasser mit G'_w ,

¹⁾ Mit ungebrannten Scherben kann man in Petroleum oder Toluol arbeiten; oder man bringt Schwindmarken an und bestimmt das scheinbare Volumen V_{ro} erst nach dem Brennen aus der linearen Schwindung a_{vr} und dem scheinbaren Volumen gebrannt V_{rn} rechnerisch aus:

$$V_{ro} = \frac{V_{rn} \cdot 100}{100 - \frac{a_{vr}^3}{100^2} + \frac{3 \cdot a_{vr}^2}{100} - 3a_{vr}}$$

(siehe auch Raumbeständigkeit, S. 658).

ferner des paraffinhüllten Scherbens trocken in Luft mit G_p , desselben trocken in Wasser G'_p , wobei man die Wägungen in Wasser wie oben beschrieben ausführt, so wäre das Raumgewicht des trockenen Scherbens r_t nach der Paraffinhüllungsmethode, spezifisches Gewicht von Paraffin = 0,93 gesetzt:

$$r_t = \frac{G_t}{G_p - G'_p - \frac{G_p - G_t}{0,93}};$$

doch dürfte der Wert G'_p meist höchst ungenau sein, da auch hierbei das in die Poren des Scherbens unvermeidlich eingedrungene Paraffin Fehler bewirkt, indem es die im Scherben eingeschlossene Luft, deren Auftrieb in dem Falle mitgewogen werden müßte, beim Eintauchen in geschmolzenes Umhüllungsparaffin teilweise austreibt und sich an deren Stelle setzt.

Dagegen liefert obige Wassersättigungsmethode auch hier gute Werte und macht die Tetmajersche Methode völlig entbehrlich, nur muß G_w wegen Verdunstungsgefahr im tarierten, verschlossenen Glasgefäß ermittelt werden. Es ist dann:

$$r_t = \frac{G_t}{G_w - G'_w};$$

im Gegensatz hierzu das spezifische Gewicht s :

$$s = \frac{G_t}{G_t - G'_w};$$

ferner der Dichtigkeitsgrad d_t :

$$d_t = \frac{r_t}{s} = \frac{G_t - G'_w}{G_w - G'_w},$$

folglich der Undichtigkeitsgrad u_t :

$$u_t = 1 - \frac{r_t}{s} = 1 - \frac{G_t - G'_w}{G_w - G'_w} = \frac{G_w - G_t}{G_w - G'_w}$$

und ferner der Dichtigkeitsgrad bezogen auf den wassersatten Scherben, die „scheinbare Dichte“ d_w :

$$d_w = \frac{r_w^1}{s} \text{ also } = \frac{G_w}{(G_w - G'_w) \cdot s} = \frac{G_w (G_t - G'_w)}{G_t (G_w - G'_w)}$$

daher die „scheinbare Undichtigkeit“ u_w :

$$u_w = 1 - \frac{r_w}{s} = 1 - \frac{G_w}{(G_w - G'_w) \cdot s} = 1 - \frac{G_w (G_t - G'_w)}{G_t (G_w - G'_w)} = \frac{G'_w (G_w - G_t)}{G_t (G_w - G'_w)}$$

und endlich der Sättigungsgrad des getrockneten Scherbens σ_t :

$$\sigma_t = \frac{u_w}{u_t} = \frac{1 - \frac{G_w (G_t - G'_w)}{G_t (G_w - G'_w)}}{1 - \frac{G_t - G'_w}{G_w - G'_w}} = \frac{G'_w}{G_t}.$$

¹⁾ r_w die Raumgewicht des wassersatten Scherbens.

Arbeitet man mit Alkohol od. dgl., so multipliziert man die Werte für r_t und s mit dem spezifischen Gewicht dieser Lösungen. Man achte auch hier auf gleiche Temperatur von Sättigungs- und Tauchmengen der Flüssigkeit und führe die Sättigung der Flüchtigkeit halber in verschlossenen Gefäßen aus, indem man die Probekörper nur wenig eintaucht und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit bis zur völligen Bedeckung nachgießt; darauf folgendes geringes Erwärmen kann, wo angängig, von Vorteil sein, desgleichen Anwendung von Vakuum; doch wird man trotzdem gut tun, die Scherben erst nach 24 Stunden herauszunehmen. (Über die rechnerischen Beziehungen zwischen Raum-, spezifischem Gewicht und Porosität siehe Wasseraufnahmefähigkeit, S. 652.)

b) Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit.

Mit Porosität eines Körpers bezeichnet man die Summe seiner Hohlräume. Sie läßt sich zahlenmäßig ausdrücken und bestimmen durch die Menge Wasser, welche ein Körper aufzunehmen imstande ist, weshalb man diese Eigenschaft gemeinhin Wasseraufnahmefähigkeit nennt; und zwar kann man sie sowohl dem Volumen (für Volumenbeständigkeitsbestimmung) als gebräuchlicher dem Gewicht nach angeben¹⁾. Als Poren sind dabei diejenigen Hohlräume anzusehen, deren Entstehung in der Natur der Masse oder deren Verarbeitung liegt, also auch durch dauernd bestimmten Fabrikationsweisen anhaftende Mängel (Preßstruktur) oder absichtlich erzeugte große, zuweilen schwammige Poren, soweit sie ein regelmäßig wiederkehrendes, normales Charakteristikum des Scherbens bilden. Dagegen schalten solche, die irgend einem äußeren Zufall ihre Entstehung verdanken, wie unverhältnismäßig große Ausflußkavernen durch in die Masse geratene Eisenstücke, Schwefelkies, Markasit und Gipsbrocken von Formen, Ausbrennungen von Holzstückchen oder eingerissene Nähte und andere Brandrisse aus, da sie kein Kriterium für die normale Durchschnittsbeschaffenheit darstellen können (über allseits geschlossene Poren siehe unten).

Früher bestimmte man — übrigens auch nach erwähnten Münchener Konferenzbeschlüssen — die Wasseraufnahme durch Trocknen bei nur 30° C (!), 24stündiges nur teilweises Eintauchen in zimmertemperiertes Wasser, und darauf völliges Bedecken, um nach weiteren 24 Stunden den oberflächlich abgetrockneten Scherben zur Wage zu bringen. Es ist

¹⁾ Zwei Scherben mit gleicher Gewichtsporosität haben nur bei gleichem Raumgewicht auch gleiche Volumenporosität, denn: Volumenporosität in % = Gewichtsporosität in % \times Raumgewicht. Beispiel:

	Scherben 1	Scherben 2
trocken	100 g	200 g
naß	120 g	240 g
Porosität nach Gewicht	20%	20%
Raumgewicht	2	3
Volumen	50 ccm	66, 67 ccm
Porosität nach Volumen	40%	60%

klar, daß dadurch keine absoluten Werte gewährleistet werden, da die capillare Wasseraufsaugung nie im ganzen Querschnitt gleichmäßig fortschreitet, also durch Umfließen solcher Stellen wie auch, namentlich bei dichteren Produkten oder ungleicher, örtliche Verglasungserscheinungen erzeugender Flußmittelverteilung, durch Verfangen von Luft unter zufällig dichteren Porenkomplexen partielle Luftenschlüsse entstehen werden, weshalb solchen Versuchsergebnissen nur ein annähernder Vergleichswert und dieser auch nur dann zukommt, wenn es sich um gleiche Fabrikate aus ganz gleichen Mischungen handelt. Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollten von Baumaterialien auf diese Weise zwecks Erzielung eines Durchschnittswertes zehn Probestücke geprüft werden.

Anderenorts (Posts chemisch-technische Analyse) wurde empfohlen, zehn Prüflinge bei nur 50° C bis Gewichtskonstanz zu trocknen und das Fortschreiten der Wassersättigung an den erst teilweise, später völlig bedeckten Stücken durch Wägen nach 24, 72, 96 und 144 Stunden zu verfolgen; doch dürfte der Trocknungseffekt bei so niedriger Trockentemperatur vom herrschenden Luftdruck und der Ad- bzw. Absorptionskraft des Scherbens zu sehr beeinflußt sein, um befriedigende Ergebnisse zu zeitigen, während der Sättigungsweise selbst, die nach ca. 100 Stunden das Maximum ihrer unvollkommenen Wirkungsart erreicht, obige Bedenken entgegenstehen. Dagegen kann diese Methode vom Standpunkt der Bauhygiene aus vergleichsweise dartun, in welcher Zeit ein in Hochsommerhitze ausgetrockneter Mauer- oder Dachziegel bei eintretendem Gewitter- oder Landregen unter Vernachlässigung von Winddruck und Aufschlagkraft der Tropfen sich tropfnaß vollsaugt, während die anschließende, bei Zimmertemperatur beobachtete Trockendauer über die Zeit Aufschluß gibt, die ein wassersatter Dachziegel usw. zur freiwilligen Wiederabgabe seiner Feuchtigkeit und daher zur Wiedererlangung seiner vollen Regenschutzkraft und Ventilationsfähigkeit gebraucht.

Auch durch Sättigung unter Druck läßt sich die Luft im Scherben kaum entfernen; sie wird sich höchstens im nächst benachbarten Preßwasser lokal lösen und später, nach Druckaufhebung wieder entbunden, in den Poren verbleiben, oder, soweit sie gelöst bleibt, das spezifische Gewicht des Sättigungswassers im Scherben unbestimmbar verändern, also sich stets störend bemerkbar machen. Zudem erfordert diese Arbeitsweise eine ziemlich umfangreiche Apparatur. Letzteres gilt auch in geringerem Grade von der Sättigung im Vakuum während 15—20 Minuten, obwohl hierbei sehr genaue Werte sich ergeben.

Eine für alle Fälle der Betriebs- und Handelspraxis genügende und in Genauigkeit der Vakuumsättigung praktisch gleichkommende Arbeitsweise wird seit Jahren in der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie zu Friedrichsfeld i. Baden geübt, wo sie, unter Direktor Otto Hoffmann eingeführt, im täglichen Gebrauch an Hunderten von Versuchen sich allen Anforderungen gewachsen zeigte:

Man schlägt bei Röhren aus dem Schaft — nicht Rillierung oder Muffe —, bei Gefäßen irgendwo aus der Mitte — nicht Gefäßrand —

Wurde zur Sättigung Flüssigkeit anderen spezifischen Gewichts als 1 oder Paraffin und dergleichen verwendet, in welchem Fall man auch das scheinbare Volumen meist in gleicher Flüssigkeit feststellen muß, so ist, das spezifische Gewicht des Sättigungsmittels = S_s , das Gewicht des getränkten Scherbens = G_s und sein scheinbares Volumen nach Sättigung = V_s gesetzt:

$$W_g = \frac{(G_s - G_t) \cdot 100}{S_s \cdot G_t} \% \text{ bzw. } W_v = \frac{(G_s - G_t) \cdot 100}{S_s \cdot V_s} \%.$$

Für laufende Ausführung einer größeren Anzahl Bestimmungen empfiehlt es sich, sich der Logarithmen, sei es in Form einer Tafel, eines Rechenschiebers oder einer graphischen Darstellung zu bedienen; letztere hat vor dem Rechenschieber den Vorzug, daß keine Ablesfehler durch Verziehen und Werfen vorkommen können. Im Anhang XIV ist eine solche von Her b. Lud wig berechnete (sogenannte transformierte kartesische) Tafel zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit für Scherben von 500–800 g und 0–20% Wasseraufnahmefähigkeit dargestellt¹⁾. Sie besteht aus 3 Systemen von Parallelen, deren Abstand sich jeweils in logarithmischem Verhältnis verjüngt. Die stets vom Achsen-Nullpunkt aus gemessenen Abstände der Horizontalen entsprechen den Logarithmen für die Nummeri von 500–800 und stellen das Scherbentrockengewicht in Grammen vor, während die Vertikalen analog die Wasseraufnahmefähigkeit von 0–20% verbildlichen und die Schrägen das Scherbennaßgewicht von 500–960 g in Form gerade gestreckter Kurven vergegenwärtigen. Der Neigungswinkel dieser Schrägen ist durch das Verhältnis der logarithmischen Teilungseinheit für die Horizontalen zu der für die Vertikalen bestimmt. Die Teilungseinheiten sind jeweils so gewählt, daß die Differenz der logarithmischen Strecke für 799,5/800 g und die für 19,98/20,00% = ca. 0,5 mm beträgt, und mithin noch deutlich ablesbar ist.

Man verfolgt die das Trockengewicht in Grammen darstellende Horizontale und die dem Naßgewicht entsprechende Schräge (Isoplethe) bis zum Schnittpunkt. Die durch diesen gehende Vertikale gestattet am Kopf oder Fuß die Wasseraufnahmefähigkeit von 100 g trockenen Scherbens direkt abzulesen. Zwischenwerte sind zu interpolieren. Beispiel: trocken = 600 g; feucht = 630 g; $H_2O = 5\%$. Den Prozentzahlen ist der tatsächliche Zahlenwert beigefügt, so daß die Rechentafel auch für gewöhnliche Multiplikationen und Divisionen verwendbar ist. Die Tafel liefert noch Schnittpunkte für Trocken- und Naßgewichte von 1 zu 1 g mit Vertikalen für 0,1 zu 0,1% Wasseraufnahmefähigkeit, während die Randteilung bis zu 0,5 g bzw. 0,02% durchgeführt ist.

Für logarithmisches Rechnen mit Schieber oder Tafel kleidet man obige Porositätsformeln nach der bekannten Rechenschieberregel $a \pm b = b \cdot \left(\frac{a}{b} \pm 1\right)$ um und er-

hält so nach dem Schema $\frac{a-b}{b} \cdot 100 = \frac{b \left(\frac{a}{b} - 1\right)}{b} \cdot 100$ für:

$$W_g = \left(\frac{G_w}{G_t} - 1\right) \cdot 100\% \text{ und } W_v = \frac{G_t \left(\frac{G_w}{G_t} - 1\right)}{V_w} \cdot 100\% \text{)}$$

¹⁾ Siehe die auch separat erhältliche Anhangtafel XIV und S. 603, ¹⁾ (Literatur: Joh. Eugen Meyer, Das Rechnen der Technik, Sammlung Göschen Nr. 405; ferner: Albert Nestler, Lahr, Der logarithmische Rechenschieber und sein Gebrauch).

²⁾ Um hier bei Berechnung des Zählers ein Entlogarithmieren zwecks Abzugs von 1 mit nachfolgendem Wiederlogarithmieren zu umgehen, bedient man sich mit Vorteil der Gausschen Logarithmen, die nach dem Schema: $\log \frac{a}{b} = B$ bzw. $\log(a-b) = \log b + A$ ohne Kenntnis von a und b direkt aus dem $\log a$ und $\log b$ den $\log(a-b)$ liefern (Nell, fünfstellige Logarithmen).

$$\text{bzw. } W_g = \frac{\left(\frac{G_s}{G_t} - 1\right) \cdot 100}{S_s} \% \text{)}^1 \text{ und } W_v = \frac{G_t \left(\frac{G_s}{G_t} - 1\right) \cdot 100}{S_s \cdot V_s} \% \text{)}^1.$$

Bei Bestimmung besonders großporiger Objekte (Steinzeugkoksersatz, Filterkörpern, Quellfassungsröhren) kann man selbe nach der Trockenwägung wieder gut angewärmt mit geschmolzenem Paraffin von für Zimmertemperatur bekanntem spezifischen Gewicht durch langsames Eintauchen und mehrstündiges Belassen in der heißen Schmelze sättigen, kurz vor Erstarrung herausnehmen, oberflächlich mechanisch und mit Lösungsmitteln vorsichtig reinigen und weiter wie sonst verfahren. Für die dann folgende Volumenbestimmung genügt Wasser und darf selbstredend keine paraffinlösende Flüssigkeit Verwendung finden.

Wie bereits unter spezifischem Gewicht hingewiesen, gelangt der wassersatte Versuchsscherben vielfach direkt von der Wage weg zur Weiterbehandlung zwecks Feststellung des scheinbaren Volumens und des Raumgewichts auf eine der vorbeschriebenen Arten, sowie zur anschließenden rechnerischen Ermittlung des wahren Volumens und des spezifischen Gewichts, zwischen welchen folgende Beziehungen bestehen (siehe auch Raumgewicht):

1. Wahres Volumen = scheinbares Volumen — Porosität.
2. Spezifisches Gewicht = $\frac{\text{Absolutes Gewicht}}{\text{scheinbares Volumen} - \text{Porosität}}$.

Setzt man in diese Formeln die Werte für die Porosität so ein, wie sie sich aus besagter Methode ergeben, so rechnet man streng genommen nur mit der „scheinbaren Porosität“, weil die allseits geschlossenen, daher für die Sättigungsflüssigkeit in keiner Weise zugänglichen Poren vernachlässigt werden, eine kleine Ungenauigkeit, die dann natürlich auch auf das wahre Volumen bzw. das spezifische Gewicht übergeht. Die meist porösen Scherben der Grob- und Baukeramik enthalten aber entweder gar keine geschlossenen Poren oder doch nur einen so geringen Prozentsatz davon, daß die „absolute Porosität“ der „scheinbaren“ gleich ist bzw. die durch die Natur des Scherbens an sich bedingte Ungenauigkeit tatsächlich nicht erhöht wird. Aber auch für praktisch dichte Scherben (z. B. Steinzeugröhren) ist die kleine Differenz ohne Belang; denn es kann nur die Wasseraufnahmefähigkeit interessieren, die ein seinem Zwecke dienender Scherben im Verlauf seines Gebrauches unter denkbar ungünstigsten Bedingungen gleichfalls besitzt, also ohne Beteiligung geschlossener Poren.

Dagegen ist ein Arbeiten mit der „wahren Porosität“ und dem geschlossenen Porenraum am Platze, wenn es sich um Verfolgung von chemisch bedingten Schwindungs- bzw. Ausdehnungsvorgängen durch mehrmaliges Brennen mit jeweils intermittierten Porositätsbestimmungen handelt, weil sich das Verhältnis der offenen zu den geschlossenen Poren,

¹⁾ Siehe S. 651, Fußnote ²⁾.

daher auch zu der absoluten Porosität und der gleichfalls mitbedingten Schwindung oder Ausdehnung dann nicht mehr durch die Wasseraufnahmefähigkeit allein festlegen läßt.

Ferner können geschlossene Poren, die von der Porositätsbestimmung durch Wasseraufnahmeermittlung nicht erfaßt werden, die elektrischen Konstanten beeinflussen, was namentlich bei Untersuchung von Porzellan-Isolatoren zu erwägen ist, deren Dielektrizitätskonstante und daher Widerstand gegen Durchschlag hochgespannter Ströme durch vorhandene Lufteinschlüsse wesentlich verändert werden kann.

Bestimmt man in solchen Fällen das spezifische Gewicht S des gepulverten Scherbens im Pyknometer (siehe Seite 642), so ist das Volumen V des Stoffes selbst:

$$V = \frac{G_t}{S}$$

Kennt man ferner das in vorbeschriebener Art ermittelte scheinbare Volumen (einschließlich Poren) V_r , so ist die absolute Porosität:

$$\left. \begin{aligned} V_r - V &= \frac{V_r - V}{V_r} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{V}{V_r}\right) \cdot 100\% \\ \text{oder:} \quad \frac{V_r - \frac{G_t}{S}}{V_r} \cdot 100\% &= \left(1 - \frac{G_t}{S \cdot V_r}\right) \cdot 100\% \end{aligned} \right\} \text{nach dem Volumen}^1)$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_r - V}{G_t} \cdot 100\% &= \frac{V \cdot \left(\frac{V_r}{V} - 1\right)}{G_t} \cdot 100\% \left(= \frac{V_r \cdot \left(1 - \frac{V}{V_r}\right)}{G_t} \cdot 100\% \right) \\ \text{oder:} \quad \frac{V_r - \frac{G_t}{S}}{G_t} \cdot 100\% &= \frac{\frac{V_r \cdot S}{G_t} - 1}{S} \cdot 100\% \left(= \frac{1 - \frac{G_t}{S \cdot V_r}}{G_t} \cdot 100\% \right) \end{aligned} \right\} \text{nach dem Gewicht}$$

Zum Zwecke des besseren Vergleichs empfiehlt es sich, sodann die Beziehungen zwischen offenem, geschlossenem und Gesamtporenraum den folgenden Formeln gemäß anzugeben:

- a) offene Poren = $\frac{\text{offene Poren}}{\text{Gesamtporen}} \cdot 100\%$ der
 Gesamtporen
 - b) geschlossene Poren = $\frac{\text{geschlossene Poren}}{\text{Gesamtporen}} \cdot 100\%$ der
 Gesamtporen
 - c) geschlossene Poren = $\frac{\text{geschlossene Poren}}{\text{offenen Poren}} \cdot 100\%$ der
 offenen Poren
- (= %
in 100!)

(= %
auf 100!)

¹⁾ Siehe auch S. 648, Fußnote ¹⁾.

Doch ist zu beachten, daß eine unvollkommene Wassersättigung der offenen leicht zu Trugschlüssen auf die geschlossenen Poren führen kann, da ein fehlerhaftes Minus der ersteren notwendigerweise als falsches Plus der letzteren in Erscheinung treten muß.

Während so in obiger Weise die Summe der Hohlräume ermittelt wird, läßt sich die Größe der einzelnen Poren, soweit sie makroskopisch, durch direktes Messen, andernfalls im mikroskopischen Bild von Planschliffen bei auffallendem Licht oder von Dünnschliffen bei durchfallendem Licht mittels Mikrometers auswerten, wobei die Poren eventuell durch Tränken der Schriffe mit gefärbtem Paraffin u. dgl. oder durch Polarisationsbeleuchtung deutlicher sichtbar gemacht werden können. Die Maximalporengröße von Filtern u. dgl. kann man auch durch mikroskopische bzw. ultramikroskopische Messung der von innen gelieferten Filtrate feiner Niederschläge oder kolloidaler Lösungen nachweisen, wobei natürlich ein Filtratrückstand als Garantie dafür verbleiben muß, daß tatsächlich auch Teilchen von der Maximalgröße der Poren im Filtrat vorhanden sind.

c) Volumen- und Raumbeständigkeit bzw. -veränderung.

Unter Volumen- bzw. Raumbeständigkeit versteht man die Eigenschaft eines Körpers, sich durch physikalische oder chemische Einflüsse auch bei mehrfach wiederholter Einwirkung keine dauernde, d. h. noch nach Aufhebung der Einwirkung verbleibende Volumen- bzw. Raumveränderung beibringen zu lassen. Solche Einflüsse sind z. B. die dauernde oder abwechselnde Lagerung in Luft und Wasser, der Gefrierversuch am wassersatten Scherben (Baustoffe, Isolatoren), die Brennpfrobe (feuerfeste Steine), chemische und elektrochemische Einwirkungen (besonders auf poröse Waren, Diaphragmen, Filter u. dgl.). Absolute Resistenz gegen solche Beanspruchungen wird jedoch nur selten zu erwarten sein und man muß daher die praktische Beständigkeit nach dem Grad der Veränderung beurteilen. Letztere kann eine Verminderung (Schwindung, z. B. Schamotte) oder Vermehrung (Quellung, Blähen, Wachsen z. B. Dinas- oder Silicaziegel) sein und es ist dabei zu unterscheiden zwischen der Volumenänderung des Scherbenstoffes selbst (ohne Poren) und der Raumänderung (einschließlich Poren). Beide lassen sich zahlenmäßig ausdrücken durch die prozentuale Änderung:

1. des spezifischen Gewichtes bzw. Raumgewichtes,
2. des spezifischen Volumens (der Masse selbst) bzw. scheinbaren spezifischen Volumens (der Masse mit Poren).

Auch das Verhalten des Porenraumes (sowie etwa des Raumes der allseits geschlossenen Poren) ist mitunter wissenswert.

Für die Bestimmungen zu 1) und 2) stellt man das spezifische Gewicht $S_0, S_1, S_2, \dots S_n$ und das Raumgewicht $R_0, R_1, R_2, \dots R_n$ vor und nach der 1., 2., 3., \dots nten Behandlung (Brennen, Gefrieren usw.) auf eine der beschriebenen Arten fest und gibt die Differenz in Prozenten der Anfangsgröße berechnet an.

So ist z. B. die Abnahme des spezifischen Gewichtes $= \frac{S_0 - S_n}{S_0} \cdot 100\%$

oder in logarithmischer Rechenform (siehe Seite 651) $= \left(1 - \frac{S_n}{S_0}\right) \cdot 100\%$

und, da dieser Abnahme eine Zunahme des spezifischen Volumens (ohne Poren) entspricht, welches seinerseits wieder den reziproken Wert des spezifischen Gewichts darstellt¹⁾, die zugehörige Zunahme des spezi-

fischen Volumens $= \frac{1/S_n - 1/S_0}{1/S_0} \cdot 100\% = \left(\frac{S_0}{S_n} - 1\right) \cdot 100\%$. Durch ent-

sprechenden Einsatz von R an Stelle von S erhält man die analogen Formeln für das Raumgewicht und das spezifische scheinbare Volumen (mit Poren).

In den folgenden Tabellen sind die Formeln für diese Begriffe übersichtlich, und zwar in logarithmischer Rechenform zusammengestellt, desgleichen auch für die entsprechenden linearen Größen. Die letzteren lassen sich zwar, wenn sie nicht zu klein sind, und soweit sie sich auf die gebräuchlichste Darstellungsart (nämlich zuzüglich Porenräume) beziehen, durch direktes Messen an Schwindmarken oder von Fläche zu korrespondierender Gegenfläche bestimmen, soweit sie aber die Masse selbst (d. h. ohne Poren) betreffen, nur auf dem Umweg über die kubischen Ermittlungen auswerten.

Tabelle zu 1.

Eigenschaft	Spez. Gewicht	Raumgewicht
Zunahme in %	$Z_s = \left(\frac{S_n}{S_0} - 1\right) \cdot 100\%$	$Z_r = \left(\frac{R_n}{R_0} - 1\right) \cdot 100\%$
Abnahme in %	$A_s = \left(1 - \frac{S_n}{S_0}\right) \cdot 100\%$	$A_r = \left(1 - \frac{R_n}{R_0}\right) \cdot 100\%$

Tabelle zu 2.

Eigenschaft	Bezüglich auf Volumen (ohne Poren)	Bezüglich auf Raum (mit Poren)
Kubische Schwindung in %	$A_v = 100 \left(1 - \frac{S_0}{S_n}\right) \% ^2)$	$A_{vr} = 100 \left(1 - \frac{R_0}{R_n}\right) \% ^2)$
Lineare Schwindung in %	$a_v = 100 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}}\right) \% ^2)$	$a_{vr} = 100 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{R_0}{R_n}}\right) \% ^2)$

¹⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ Seite 639 und ¹⁾ Seite 645).

²⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ Seite 656.

Eigenschaft	Bezüglich auf Volumen (ohne Poren)	Bezüglich auf Raum (mit Poren)
Kubische Ausdehnung in %	$Z_v = 100 \left(\frac{S_0}{S_n} - 1 \right) \% ^1$	$Z_{v_r} = 100 \left(\frac{R_0}{R_n} - 1 \right) \% ^1$
Lineare Ausdehnung in %	$z_v = 100 \left(\sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} - 1 \right) \% ^1$	$z_{v_r} = 100 \left(\sqrt[3]{\frac{R_0}{R_n}} - 1 \right) \% ^1$

Um die Darstellungsform nach vorstehender Tabelle zu 1) in die nach Tabelle zu 2) auch ohne Kenntnis von S_0 und S_n leicht umwerten zu können, sind die direkten Funktionsverhältnisse in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Um aber beiläufig den Gang dieser Berechnungen anzudeuten, sei hier als Beispiel die Umwertung von Z_s in a_v angeführt:

$$Z_s = \left(\frac{S_n}{S_0} - 1 \right) \cdot 100\%; \quad a_v = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \right) \cdot 100\%.$$

Zwecks Eliminierung von S_0 und S_n erweitert man die Formel für Z_s derart, daß S_0 und S_n nur noch in der Form von a_v erscheinen, und setzt für diese dann a_v selbst ein; also:

$$\begin{aligned} Z_s &= \frac{S_n}{S_0} 100 - 100 = \frac{100}{\frac{S_0}{S_n}} - 100 = \frac{100}{\sqrt[3]{\left(\frac{S_0}{S_n}\right)^3}} - 100 \\ &= \frac{100}{\sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}}} - 100 = \frac{100}{\left[- \left(1 - \left(\sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \right) \right) + 1 \right] \cdot \left[\dots \right] \cdot \left[\dots \right]} - 100 \\ &= \frac{100 \cdot 100^3}{\left[- \left(1 - \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \right) \cdot 100 + 100 \right] \cdot \left[\dots \right] \cdot \left[\dots \right]} - 100 \\ &= \frac{100^4}{\underbrace{\left[- \left(1 - \sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \right) \cdot 100 + 100 \right]}_{= a_v} \cdot \left[\dots \right] \cdot \left[\dots \right]} - 100 \\ &= \frac{100^4}{(100 - a_v) \cdot (100 - a_v) \cdot (100 - a_v)} - 100 \\ Z_s &= \frac{100^4}{(100 - a_v)^3} - 100 \end{aligned}$$

1) Man kann auch annähernd setzen für:

- $a_v = 0$ bis 10% $A_v \leq 3 a_v$
- $a_v = 11$ bis 20% $A_v \leq 2\frac{1}{2} a_v$
- $a_v = 20$ bis 30% $A_v \leq 2 a_v$

(analog für a_{v_r} und A_{v_r}).

Ist statt S_0 und S_n das entsprechende Volumen V_0 und V_n gegeben, so setzt man letztere in ihrem reziproken Wert an Stelle der ersteren in die Gleichung ein (also $\frac{V_0}{V_n}$ statt $\frac{S_n}{S_0}$ und umgekehrt).

Auf diese Weise errechnen sich:

ohne Poren			mit Poren		
ge- sucht ‰	ge- geben ‰	Formel ‰	ge- sucht ‰	ge- geben ‰	Formel ‰
A _v	Z _s	$100 - \frac{100^2}{Z_s + 100}$	A _{vR}	Z _r	$100 - \frac{100^2}{Z_r + 100}$
	a _v ¹⁾	$\frac{a_v^3}{100^2} - \frac{3 a_v^2}{100} + 3 a_v$		a _{vR}	$\frac{a_{vR}^3}{100^2} - \frac{3 a_{vR}^2}{100} + 3 a_{vR}^2$
Z _v	A _s	$\frac{100^2}{100 - A_s} - 100$	Z _{vR}	A _r	$\frac{100^2}{100 - A_r} - 100$
	z _v	$\frac{z_v^3}{100^2}$		z _{vR}	$\frac{z_{vR}^3}{100^2}$
A _s	Z _v	$100 - \frac{100^2}{Z_v + 100}$	A _r	Z _{vR}	$100 - \frac{100^2}{Z_{vR} + 100}$
	z _v	$100 - \frac{100^4}{z_v^3 + 100^3}$		z _{vR}	$100 - \frac{100^4}{z_{vR}^3 + 100^3}$
Z _s	A _v	$\frac{100^2}{100 - A_v} - 100$	Z _r	A _{vR}	$\frac{100^2}{100 - A_{vR}} - 100$
	a _v ¹⁾	$\frac{100^4}{(100 - a_v)^3} - 100$		a _{vR}	$\frac{100^4}{(100 - a_{vR})^3} - 100$
a _v	A _v	$100 + 10 \sqrt[3]{\frac{+ 10 A_v - 1000}{(-)}} \frac{(-)}{+}$	a _{vR}	A _{vR}	$100 + 10 \sqrt[3]{\frac{+ 10 A_{vR} - 1000}{(-)}} \frac{(-)}{+}$
	Z _s	$100 - \sqrt[3]{\frac{100^4}{Z_s + 100}}$		Z _r	$100 - \sqrt[3]{\frac{100^4}{Z_r + 100}}$
z _v	Z _v	$\sqrt[3]{Z_v \cdot 100^2}$	z _{vR}	Z _{vR}	$\sqrt[3]{Z_{vR} \cdot 100^2}$
	A _s	$\sqrt[3]{\frac{100^4}{100 - A_s} - 100^3}$		A _r	$\sqrt[3]{\frac{100^4}{100 - A_s} - 100^3}$

Bei allen Schwindungsberechnungen ist noch zu beachten, daß die Gesamtschwindung in Prozent nicht der Summe der Einzelschwindungen in Prozent ist, sondern stets aus Anfangs- und Endgröße berechnet werden muß (desgleichen auch für Ausdehnung). Die quadratische

1) a_v ist auf direktem Weg nicht meßbar.

2) Siehe auch Seite 646, Fußnote 1).

Schwindung und Ausdehnung werden seltener interessieren, weshalb sie in obiger Aufstellung unberücksichtigt blieben. Die erstere beträgt annähernd $2 \cdot a_v$ (bzw. $2 \cdot a_{v_r}$), genauer:

$$2 a_v - \frac{a_v^2}{100} = 100 \left(1 - \left(\sqrt[3]{\frac{S_0}{S_n}} \right)^2 \right),$$

woraus sich im Bedarfsfalle die gewünschten Werte dem oben gezeigten Verfahren gemäß berechnen.

Endlich läßt sich das „scheinbare“ Anfangsvolumen (mit Poren) V_{r_0} aus dem „scheinbaren“ Endvolumen (mit Poren) V_{r_n} und der linearen Schwindung (mit Poren) a_{v_r} berechnen aus:

$$V_{r_0} = \frac{100 \cdot V_{r_n}}{100 - \frac{a_{v_r}^3}{100^2} + \frac{3 a_{v_r}^2}{100} - 3 a_{v_r}} \cdot 1).$$

Doch ist hierbei, wie in allen gleichen Fällen aus obigen Tabellen zu beachten, daß Meßfehler an eindimensionalen Größen sich für aus letzteren errechnete dreidimensionale nahezu verdreifachen, weshalb man diesen Weg möglichst vermeidet, während man den entgegengesetzten, falls nicht technische Gründe dagegen sprechen, stets mit Vorteil wählt.

Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt, wird vielfach auch die Volumenänderung der offenen, geschlossenen und Gesamtporen beachtenswert sein, besonders wenn trotz Konstanz des Raumvolumens (mit Poren) eine Ausdehnung des Massevolumens (ohne Poren) eintritt, was nur auf Kosten der Porositätsverminderung möglich ist. Kennt man also die in Volumenprozenten ausgedrückte

scheinbare Porosität p_0 bzw. p_n
 und absolute Porosität P_0 bzw. P_n ,

worin die Indices 0 und n den Anfangs- bzw. Endwert vor und nach der Behandlung kennzeichnen, so ist:

Eigenschaft	Abnahme %	Zunahme %
der offenen Poren .	$\frac{p_0\% - p_n\%}{p_0\%} \cdot 100\%$	$\frac{p_n\% - p_0\%}{p_0\%} \cdot 100\%$
der Gesamtporen .	$\frac{P_0\% - P_n\%}{P_0\%} \cdot 100\%$	$\frac{P_n\% - P_0\%}{P_0\%} \cdot 100\%$
der geschlossenen Poren	$\frac{P_0\% - p_0\% - P_n\% + p_n\%}{P_0\% - p_0\%} \cdot 100\%$	$\frac{P_n\% - p_n\% - P_0\% + p_0\%}{P_0\% - p_0\%} \cdot 100\%$

¹⁾ Siehe auch Seite 646, Fußnote ¹⁾.

d) Wasseraufsaugvermögen, Wasserdurchlässigkeit und Wassersteigfähigkeit.

Unter Wasseraufsaugvermögen versteht man die Fähigkeit des Scherbens, eine bestimmte Menge Wasser bei bekannter Druckhöhe pro Zeit- und Flächeneinheit aufzunehmen¹⁾. Da dieselbe von der Scherbenstärke abhängt, kann man nur zwischen Scherben gleicher Dicke Vergleichswerte aufstellen; ebenso scheint eine Beziehung auf den Kubikzentimeter gewagt, da durch den nach innen abnehmenden Preßdruck beim Verformen und die äußere Brennhaut die Dichte der einzelnen Kubikzentimeter sehr unterschiedlich ist, wie ja auch bei Dachziegelmaterial oder porösen Drainage- und Quelfassungsröhren doch nur die Durchlässigkeit pro Flächeneinheit interessieren kann, und zwar für Rohre sowohl von außen nach innen, als auch in umgekehrter Richtung.

Zur Bestimmung kittet man einen Glaszylinder von 35 mm \varnothing = annähernd 10 qcm Querschnitt, am besten mittels Glättglycerinkitts, auf den bei 120° C getrockneten, beiderseits glasurfreien Scherben von 10 × 10 cm, den man außerhalb des Zylinders unter Aussparung einer Kreisfläche auf der entgegengesetzten Seite von etwa Scherbenbreite allseits mit wasserdichtem Lack überzieht und wagerecht derart lagert, daß die untere Fläche Beobachtungen zugänglich ist. Das Eindringen des Glycerins bzw. Lacks in die Poren ist hierbei nicht immer zu vermeiden. Durch Verwendung von Gummiringen *a* (Fig. 2), die mittels Metallringen *b* und -klammern *c* aufgepreßt und fixiert werden, läßt sich die Verwendung von Kitt und Lack, wenigstens in unmittelbarer Nähe der Versuchsfläche, umgehen, und ist dieser Ausführung besonders bei stark saugenden Scherben der Vorzug zu geben.

Man pipettiert dann 10 ccm Wasser in den Zylinder und mißt die Einsaugzeit, füllt abermals 10—15 ccm, entsprechend einem Gesamtaufsaugvermögen von 20—25 ccm¹⁾, nach, wodurch das Wasser an der Unterfläche austaut und schließlich nochmals 10 ccm, wodurch sich Tropfen bilden; Zeit und die eventuell durchgetropfte aufzufangende Menge sind festzustellen. In anderer Ausführung verwendet man graduierte Zylinder, die man mit größerer Menge Wasser beschickt und eventuell nach vorzeitigem Verbrauch nochmals nachfüllt, wobei die nämlichen Feststellungen wie oben zu machen sind.

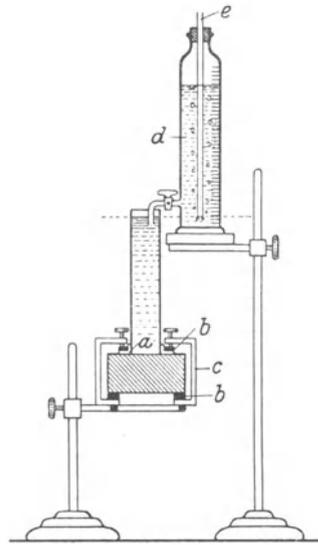


Fig. 2. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit.

¹⁾ Nach Beschlüssen der Konferenz zu Berlin (Protokoll vom 20. Sept. 1890) soll die Größe der Stücke — vor allem für Tonröhren und Dachziegel — einem Aufsaugvermögen von 20—25 ccm H₂O angepaßt sein.

Die gleiche Versuchsanordnung besteht für die Prüfung der Wasserdurchlässigkeit¹⁾, die sich ausdrückt durch die Menge Wasser bestimmten Drucks, die pro Zeit- und Flächeneinheit durch den Scherben dringt und durch Wägung des in bekannter Zeit aufgefangenen Sickerwassers bestimmt wird. Der Zylinder ist hierbei jeweils nach Leersickerung von neuem mit 10 ccm Wasser zu füllen.

Besser noch, weil unter stets gleichbleibendem Druck arbeitend, ist eine kleine Variation der Arbeitsweise des chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin:

Man pipettiert in den Zylinder des wie oben vorbereiteten und gelagerten Scherbens sofort 200 ccm Wasser = ca. 20 cm Wassersäule, markiert die Stellung des unteren Meniscus' mit Papierklebestreifen und hält das Niveau immer auf gleicher Höhe, indem man in das Wasser die Zuleitung einer Mariotteschen Flasche *d* (Fig. 2) ragen läßt, deren Luftzuführungsröhre *e* so tief gestellt wird, daß ihre untere Öffnung

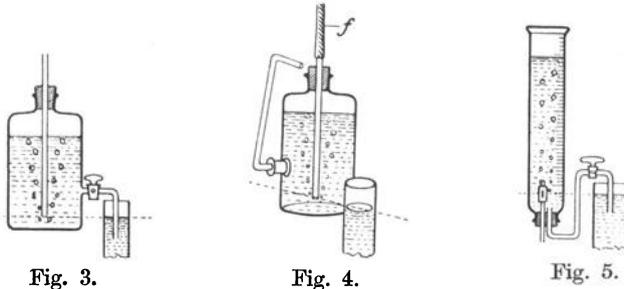


Fig. 3–5. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit.

mit dem markierten Wasserstand im Zylinder in einer Ebene steht. Der Wasserstand im Zylinder wird dadurch automatisch stets in gleicher Höhe gehalten und beim Nachlaufen des Wassers nur wenig über und unter den Normalstand pendeln. Auch hierbei wird die Zeit bestimmt:

1. bis zur Hauch- und Tau-,
2. bis zur Tropfenbildung und

3. die in einer bestimmten Zeit durchgesickerte Wassermenge, die man erhält, entweder aus der Gewichts-differenz der Flasche, die sich zwischen der ersten Tropfenbildung und der gewünschten Zeit einstellt (Fig. 3 oder 4) oder durch direktes Ablesen der zur Wasserhaltung verbrauchten Menge (Fig. 2 oder 5, siehe auch Fig. 7 und Gasdurchlässigkeit).

Dabei ist beim Ablesen bzw. Wiegen der Hahn in Fig. 2, 3 und 5 zu schließen, in Fig. 4 das schwenkbare Ausflußrohr bei luftdicht zusammengedrücktem Schlauchstück *f* hochzurichten.

Für Röhren, die zeitweise auch unter innerem Druck stehen, sind die Versuche für beide Richtungen, natürlich jeweils an frischen oder doch nochmals getrockneten Scherben anzustellen. Ferner wird man speziell bei Rohrprüfungen mehr die Durchlässigkeit des wassersatten

¹⁾ Siehe auch S. 724 (Diaphragmenprüfung).

Scherbens, d. h. vom Moment der Austauung an berücksichtigen, da durch die Reibung von Luft und Wasser notwendigerweise eine Verzögerung entsteht, wie sie den natürlichen Verhältnissen des im Boden liegenden wassersatten Rohres nicht entspricht, während bei Dachdeckungsmaterial, das nach zeitweiser Sättigung wieder austrocknet, die Ergebnisse für trockenen wie nassen Scherben — hier aber nur nach der einen Sickerichtung — interessieren (siehe auch technische Prüfungsmethoden, S. 768 und Diaphragmenprüfung, S. 724).

Falzziegel werden wohl auch zwecks Wasserdurchlässigkeitsprüfung an den Falzenden mit Zementleisten versehen, worauf der Falz mit Wasser gefüllt wird.

Das Verfahren von Rudeloff endlich bezweckt das Prüfen auf Wasserdurchlässigkeit unter Druck und gleichzeitig auf mechanische Wasserdruckfestigkeit. Der Prüfling wird hierbei auf ein Druckgefäß aufgedichtet und ist in seinem Prüfungsbereich durch eine hinterliegende geschlitzte Eisenplatte begrenzt. Erste Durchschwitzung, erster Riß, völliges Platzen, sind die beobachtungsfähigen Hauptdaten dieser gleichzeitig mechanisch-technologischen Prüfungsmethoden (siehe auch dortselbst Wasserdruckprüfung ganzer Röhren, S. 760).

Wassersteigfähigkeit.

Zuweilen ist es wünschenswert, die Steigfähigkeit zu kennen, welche Wasser in einem Ziegel besitzt, bzw. welchen Widerstand letzterer dem Empordringen der Erdfeuchtigkeit in Fundamentmauern bietet. Zu diesem Zweck stellt man nach Kraze die ganzen Ziegelsteine auf Kopfseite derart in eine flache, wasserdurchflossene Schale (siehe Fig. 6), daß sie 1 cm tief eintauchen, sorgt durch Überlauf und ständigen reichlichen Zulauf für unveränderlichen Wasserstand, bestimmt genau die Zeit vom Eintauchen bis zum Erscheinen der Feuchtigkeit auf der oberen Kopfseite und bezieht nach Feststellung des „scheinbaren Volumens“ (siehe daselbst) auf Sekunden pro 1 cm einschließlich Hohlräume. Ist das Durchschlagen des Wassers schlecht erkennbar, so

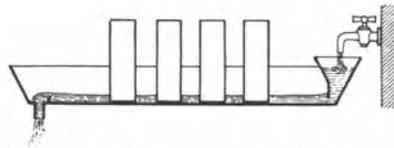


Fig. 6. Bestimmung der Wassersteigfähigkeit.

streut man auf die obere Kopfseite eine Messerspitze voll trockenen Rohthonmehls, Stärke, wenn zur Hand, auch gesammelter SiO_2 der chemischen Analyse oder sonst geeigneten Pulvers als Indicator, der in Berührung mit Feuchtigkeit bei leichtem Betupfen mit dem Finger klebrig wird; auch durch chemische Farbreaktionen (Zugabe von wenig Ferrichlorid zum Wasser und Auflegen eines Ferrocyankalialkristalles oder Rhodankalipapiers auf den Stein) kann man sich, wenn auch umständlicher, helfen. Da an der Zulaufstelle und dem Überfall durch Stauung usw. Niveaudifferenzen eintreten, sind die Prüflinge in entsprechendem Abstand von dort aufzustellen und ist die Schale daher möglichst lang und mit möglichst großer Fläche zu gestalten.

e) Gasdurchlässigkeit.

Die Gasdurchlässigkeit, d. h. die Eigenschaft eines Scherbens von gegebener Dicke pro Zeit- und Flächeneinheit eine gewisse Menge Gas von bestimmtem Druck und Temperatur durch seine Poren strömen zu lassen, wird am besten mit der im Laboratorium der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld in Baden, üblichen Apparatur ermittelt,

die eine Modifikation der Arbeitsweise des Berliner Tonindustrie-Laboratoriums ist und den Vorzug der Einfachheit mit dem wesentlichen Merkmal verbindet, einmal eingestellt, ein stets gleichbleibendes Vakuum zu garantieren (Fig. 7):

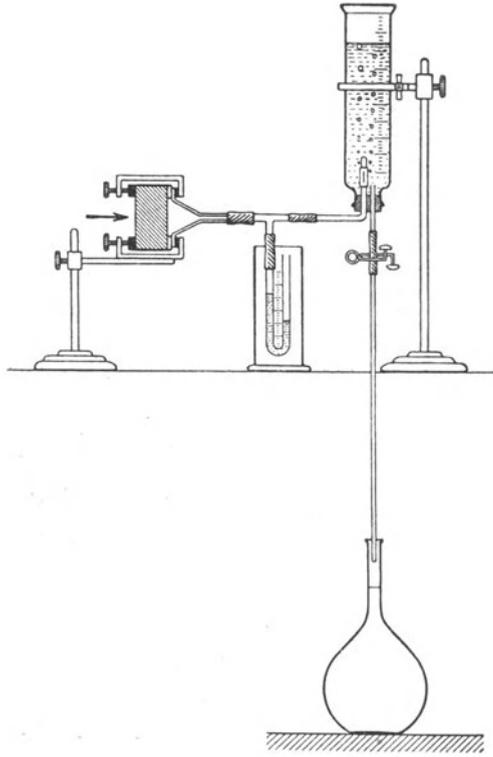


Fig. 7. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit.

Man überzieht die getrockneten, etwa 10×10 cm großen Scherben, eventuell mehrmals, allseits gasdicht mit Lack, unter Aussparung zweier genau gegenüberliegender, kreisförmiger Flächen bekannter Größe (etwa von $5 \text{ cm } \varnothing = \text{ca. } 20 \text{ qcm}$ Fläche), wozu man sich am besten einer Schablone bedient, kittet nach dem Antrocknen für Luft auf einer, für andere Gase auf beiden Seiten Flanschrichter auf und fixiert selbe, wenn nötig, durch umgelegte Schellen. (Auch hier wird man in der unter Wasseraufsaugvermögen beschriebenen Art

durch aufgepreßte Gummidichtungsringe die allzu nahe Nachbarschaft porenverstopfender Substanzen von der Versuchsfläche fernhalten). Ferner füllt man einen graduierten Mischzylinder völlig mit Wasser bzw. mit einer entsprechenden absorptions-indifferenten Flüssigkeit und läßt durch seinen doppelt durchbohrten Stopfen eine gerade, dünne und eine rechtwinklig gebogene Röhre ragen, welche letztere ein einfaches Bunsenventil (ein mit ca. 1 cm langem Schnitt versehenes, am Ende mit einem Glaszäpfchen verschlossenes Stück Gummischlauch) trägt, das in den Zylinder, doch nicht bis in den graduierten Raum hineinreicht. Nachdem das gerade Rohrstückchen, in das die Flüssigkeit

beim Aufsetzen des Stopfens gedrungen ist, mittels Gummischlauchs und Schraubenquetschhahnes verschlossen ist (man verwende nur starrwandigen Vakuumschlauch), wird der Zylinder gestürzt, nach seiner geeigneten, genau senkrechten Befestigung, das dünne, lange Fallrohr unter dem Quetschhahn angeschlossen, ebenso auch das gebogene Rohr unter Zwischenschaltung eines Abzweigs mit dem einen Trichterhals am Versuchsobjekt verbunden. Ein am Abzweig angebrachtes Manometer gestattet den gewünschten Unterdruck beim Einstellen und dessen Stand während des Versuchs zu überwachen. Zeigt nach Öffnen und Regulierung des Quetschhahnes das allmählich steigende Manometer beim gewünschten Punkt Konstanz, so mißt man mit der Stoppuhr, unbekümmert um den bereits entstandenen Luftraum und das entsprechend ausgeflossene Wasserquantum die Zeit, die der gleichmäßig sinkende Meniscus der Flüssigkeit vom Passieren eines beliebigen Teilstrichs bis zu einem um 1000 oder 2000 ccm tiefer liegenden braucht. Die aus dem Ventilschlitz lebhaft aufsteigenden Gasblasen hindern bei dem reichlichen Querschnitt des Zylinders die Ablesung kaum, während man so nach dem

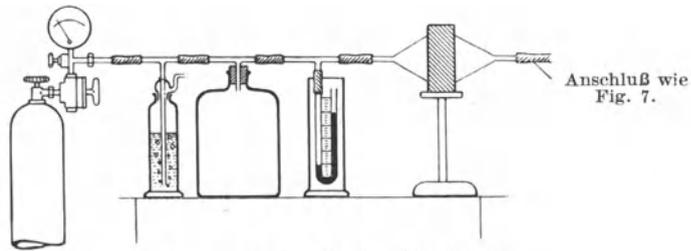


Fig. 8. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit.

Prinzip der Mariotteschen Flasche automatische Druckkonstanz erzielt. Das gemessene Gas im Zylinder befindet sich hierbei natürlich unter Vakuum und muß auf Grund der Druckanzeige am Manometer und eventuell der Temperaturmessung und Barometerablesung auf Normal- oder sonst gewünschte Bedingungen umgerechnet werden.

Man kann auch statt des graduierten Zylinders, besonders für Messung größerer Gasquanten, eine gewöhnliche größere, sonst aber gleichartig montierte Flasche verwenden und die fragliche Luftmenge dadurch feststellen, daß man nach eingetretener Vakuumkonstanz das aus dem Fallrohr ausfließende Wasser in einem Meßzylinder oder Maßkolben auffängt, die Zeit vom Einfallen des ersten Tropfens in den Kolben bis zum Passieren der Marke durch den Meniscus mit der Stoppuhr feststellt und das ebenfalls auf's Vakuum bezügliche Resultat analog wie oben umrechnet.

Arbeitet man mit einem anderen Gas als Luft, so wird an dem hierzu noch besonders anzubringenden Trichter auf der Einströmseite ein Gasometer oder geeigneter Gasentbindungsapparat, bei den komprimierten Industriegasen eventuell die Stahlbombe mit Reduzierventil unter Zwischenschaltung von Druckregler, Luftpuffer und Waschflaschen angeschlossen, welche letztere gleichzeitig als Flüssigkeitsfallen das Versuchs-

objekt gegen übersteigende Entwicklungssäure sichern. Der Gasdruck ist hierbei auf beiden Seiten des Prüflings zu messen und das Druckgefälle zwischen Zuström- und Abflußseite als Betriebsdruck in Ansatz zu bringen. Als Druckregler (siehe Fig. 8) kann eine Waschflasche dienen, deren langes Rohr mittels Abzweiges an die Gasleitung angeschlossen wird, während durch das kurze der Überdruck entweicht. Der Maximaldruck entspricht dann der Höhe der Sperrflüssigkeitssäule (Wasser, Schwefelsäure, Quecksilber). Eine gleichfalls eingeschaltete größere Flasche gleicht als Luftpuffer Druckschwankungen aus.

Während nach obigem Verfahren die Menge des gasansaugenden Wassers und das entsprechende Vakuum auf der Abströmseite bestimmt wird, stellt Wologdine (Sprechsaal 1909, Nr. 43) bei seiner Arbeitsweise die Menge des gasverdrängenden Wassers und den zugehörigen Überdruck auf der Zuströmseite fest. Fig. 9 gibt das

Prinzip der Apparatur wieder (genaueres siehe Original):

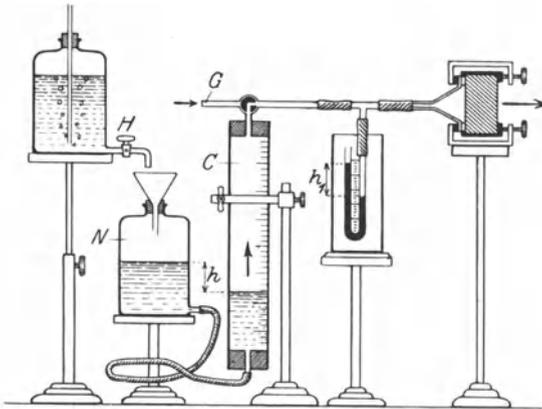


Fig. 9. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit.

Der graduierte, ca. 2000 ccm fassende Zylinder *C* ist unten durch einen Schlauch mit einer Niveauflasche *N* verbunden; oben bewirkt ein Dreiwegehahn die Verbindung mit der Gaszuleitung *G* oder dem wie bekannt präparierten Versuchskörper und dem Manometer. Zwecks Füllung des Zylinders mit Gas wird der Hahn in Stellung

⌈ gebracht, durch Hochstellung der Flasche *N* Zylinder *C* mit Wasser gefüllt, das Gas an *G* angeschlossen, dann durch Senken von *N* Gas in *C* gesaugt und dem Hahn die Stellung ⌋ gegeben. Durch entsprechendes Heben von *N* wird jetzt der gewünschte Manometerstand h_1 reguliert, der der Niveaudifferenz h zwischen *N* und *C* gleich ist. Um nun aber dieses Höhengefälle und folglich auch den Manometerstand konstant zu halten, wird der Wasserzulauf aus einer Mariotteschen Flasche am Hahn *H* so geregelt, daß das Heben des Spiegels in *N* mit dem durch die Gasdurchlässigkeit des Prüflings veranlaßten in *C* gleichen Schritt hält, also stets um h vorausbleibt. Ist dies erreicht, so läßt sich mit der Stoppuhr die Zeit des Steigens von einem Teilstrich zu einem anderen ermitteln, und die Umrechnung in Kubikzentimeter/Quadratzenimeter und Sekunden oder Liter/Quadratdezimeter und Minuten usw. ausführen.

Vergleichswerte der Gasdurchlässigkeit können nur zwischen Scherben gleicher Dicke aufgestellt werden; denn die Oberfläche ist durch Preß-

balg- und Brennhautbildung sowie durch die allen nicht im Vakuum getrockneten Substanzen eigentümliche oberflächliche Verdichtungserscheinung schon während des Trockenprozesses stets undurchlässiger als das Innere. Eine Beziehung auf den Durchschnittskubikzentimeter, namentlich für die Gasdurchlässigkeit, würde also ein falsches Bild ergeben, wenn man einmal dickere, das andere Mal dünnere Scherben zur Prüfung und Berechnung von Vergleichswerten verwandt hätte. Wurde jedoch besagte Oberflächenhaut gründlich entfernt, so lassen sich die erhaltenen Werte sehr wohl zueinander in räumliche Beziehungen bringen.

f) Durchlässigkeit für Katalyse.

Katalysatorträger, d. h. poröse Tonkörper, die mit einem Kontaktstoff getränkt sind, werden, häufig in höheren Temperaturen, auf Gasdurchlässigkeit beansprucht, und zwar derart, daß im Gegensatz zum Vorhergehenden meist ein Gemisch von Gasen während des Durchströmens durch den Katalysator eine chemische Reaktion eingeht, deren Endprodukte den Körper verlassen. Für gewöhnliche Temperaturen ist die gleiche Versuchsanordnung wie oben verwendbar. Dagegen macht sich für Arbeiten bei höheren Wärmegraden die Verwendung eines innen gasdicht glasierten, weil an sich ziemlich porösen Rohres (Marquardt'sche Masse) oder besser, weil gasdicht, eines solchen aus „Pythagoras-Porzellan“ (Porzellanmanufaktur Haldenwanger, Spandau) bzw. aus einer Spezialmasse der Sächsischen Porzellanmanufaktur, Meißen¹⁾, erforderlich, in dessen leicht konischen, in Mitte Rohrlänge gelegenen Verjüngungsübergang der ebenfalls konische Probekörper gasdicht eingeschliffen ist. Die Erwärmung geschieht zweckmäßig in einem elektrischen Ofen und die Temperaturmessung vor und hinter dem Prüfling durch Thermoelemente, während Druck- und Gasmengen nach Fig. 9 bzw. unter gasdichter Vorschaltung eines Kühlers und auf Grund der Kühltemperatur im Meßraum auch nach Fig. 7 und 8 festzustellen und zu berechnen sind.

g) Durchlässigkeit für Osmose und Dialyse (Halbdurchlässigkeit).

Osmose ist bekanntlich die Eigenschaft zweier verschiedener, mischbarer Flüssigkeiten durch eine halbdurchlässige Scheidewand hindurch sich in einer oder beiden Richtungen hin zu vermischen. Man spricht von Endosmose, wenn diese Mischung der Schwerkraft bzw. dem spezifischen Gewichtsgefälle entgegen, von Exosmose, wenn sie denselben gleichgerichtet erfolgt. Ein solcher Austausch findet auch bei in Lösung befindlichen, sonst festen Stoffen statt; und zwar wandern bekanntlich Krystalloide leichter durch die Scheidewand als Kolloide, welche Erscheinung man Dialyse nennt. Desgleichen können auch Gase durch poröse Membranen hindurch in Beziehung treten, d. h. diffundieren, und zwar ist die Diffusionsgeschwindigkeit nach Graham der Quadratwurzel aus den spezifischen Gewichten umgekehrt proportional. Diaphragmen wiederum sind Körper, die für Salzlösungen, d. h. deren Ionen

¹⁾ Sieverts und Krumbhaar, Zeitschr. phys. Chem. 74, 283; 1910.

für gewöhnlich bis zu gewissem Grade undurchlässig sind, während letztere unter entsprechender Kraftwirkung des elektrischen Stromes (Elektrolyse) den Diaphragmenwiderstand überwinden und durch die halbdurchlässige Membrane nach der Anode bzw. Kathode hinwandern können. (Die Prüfungsweise der letzteren siehe unter elektrischen Prüfungsmethoden, S. 720.)

Während also bei den bisherigen Prüfungen immer nur eine Flüssigkeit oder ein Gas bzw. Gasgemisch verwandt wurde, müssen hier beiderseits der Scheidewand zwei verschiedene Medien vorhanden sein. Die dialytische Wechselwirkung hängt nun außer von der Wahl und Menge der beiden Medien und den sonst herrschenden Umständen, wie Druck und Temperatur, wesentlich von der Natur des Dialysators ab. Aus der Kenntnis von Porosität, Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit für die in Betracht kommenden Medien lassen sich wohl Anhaltspunkte gewinnen, aber doch keine endgültigen Schlüsse auf die dialytische Eigenschaft der porösen Tonzellen usw. ziehen, so daß eine spezielle Prüfung unter Zugrundelegung der gewünschten Bedingungen ratsam erscheint. Häufig tränkt man Zellen vor Verwendung zwecks Erhöhung ihres Wirkungsgrades mit gewissen Lösungen, die die Bildung von geeigneten membranösen Niederschlägen in den Poren bezwecken; z. B. erzeugt man nach Pfeffer¹⁾ mit Kupfersulfat- und darauf Ferrocyanalkalilösung eine Membran von Kupferferrocyanid, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Gibt man eine der Osmose zu unterwerfende Lösung von bekanntem Gehalt und Temperatur bei festgestelltem Barometerstand in eine wie oben vorbereitete Zelle, verschließt dieselbe mit einem Stopfen nebst eingeführtem Steigrohr und stellt das Ganze in die gewünschte zweite Lösung bekannter Temperatur, Konzentration und Menge, so gibt die Maximalsteighöhe den osmotischen Druck an und die zur Erreichung des Maximums nötige Zeit einen vergleichenden Gradmesser für den Wirkungswert der Zelle. Statt der Zelle läßt sich auch ein glockenförmiges, dichtes Gefäß anwenden, das oben das Steigrohr trägt, während am unteren Rand die zu prüfende poröse Platte bekannten Flächeninhalts dicht aufgekittet oder -geklemmt ist. Die osmotische Fläche kann eventuell durch aufschablionierte Lack- bzw. aufgepreßte Gummiringe genauer umgrenzt werden.

Ersetzt man die Steigröhre dieses Apparates durch eine U-förmig gebogene, mit geeigneter Sperrflüssigkeit zu füllende Röhre und sieht einen Gasfüll- nebst einem entgegengesetzt liegenden Entlüftungshahn vor, so läßt sich die Vorrichtung auch zur Arbeit mit Gasen verwenden. Man setzt dann 2 derartige Gefäße, durch die zu prüfende poröse Platte getrennt, gasdicht gegeneinander und füllt, unter Verdrängung der Luft, die Gefäße mit den gewünschten Gasen, wobei das beiderseitige Volumen bis zur Sperrflüssigkeit und die Gastemperatur festzustellen sind, während der Anfangsdruck dem Barometerstand gleichkommt. Auch hier kann die Zeit, die unter gleichen Bedingungen zu einem gleichen Fallen des Manometers auf der einen bzw. Steigen auf der anderen Seite

¹⁾ Über die Erzeugung solcher Membranen siehe Stähler, Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie III, 1, S. 179 u. f.

erforderlich ist, Vergleichswerte für die Brauchbarkeit der Probekörper liefern.

Ebenso läßt sich die von Frenzel (Chem. Ztg. 1909, Nr. 100) zur Prüfung von Ballonstoffen auf Diffusionswiderstandsfähigkeit angegebene Methode sehr gut für keramische Zwecke verwenden:

Es werden hierzu zwei schalenförmige Kammerhälften, durch die Prüfungsplatte getrennt, gegeneinander gesetzt und durch die so entstandenen beiden Räume die gewünschten Gase geleitet. Vor der Kammer werden beide Gasleitungen durch ein Differentialmanometer kurz geschlossen, während hinter derselben ein vor Gebrauch zu eichendes Haber-Löwesch Interferometer (s. Bd. I, S. 339) in die eine Gasleitung im Nebenschluß eingefügt ist und eine im Hauptschluß nachfolgende Gasuhr die verbrauchte Gasmenge anzeigt.

h) Adsorption, Resorption und hygroskopische Eigenschaft.

Fast alle Silicatprodukte (Quarzglas ausgenommen) haben die, allerdings sehr geringe, daher meist bedeutungslose Fähigkeit Gase, besonders Wasserdampf, aus der Luft an ihrer Oberfläche zu verdichten (Adsorption) und im Maße ihrer Porosität auch aufzusaugen (Resorption), eventuell sie sogar bis zur Verflüssigung zu verdichten; d. h. sie sind im letzten Fall hygroskopisch. Wenn auch diese Tatsache die Verwendungsmöglichkeit keramischer Produkte im allgemeinen nicht beeinträchtigt, so spielt sie doch bei Isolatoren, namentlich solchen für Hochspannung, eine gewisse Rolle, da sich schon geringe Porosität und Wasserhaltigkeit minderwertiger Erzeugnisse durch Herabsetzen der dielektrischen Vorzüge bemerkbar macht, was bei längerer Dauer zum Durchschlagen des Isolators oder doch zu Kriechentladungen führen kann. Die Prüfung der Wasseraufnahmefähigkeit ist neben der der Oberflächenisolation und der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Dielektrizitätskonstanten daher in solchen Fällen ebenso empfehlenswert wie die Feststellung der elektrostatischen Eigenschaften (Durchschlagsfestigkeit).

III. Elastizitätsmodul.

Versucht man einen Körper durch Stauchen (Zusammendrücken), Dehnen (Ziehen), Drehen oder Biegen zu deformieren, so tritt seine Elastizität in Erscheinung, d. h. er wird nach Aufhebung der Kraftwirkung seine alte Gestalt wieder einnehmen, sofern die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde, falls nämlich die Belastung nicht so groß war, daß eine Entartung d. h. eine mehr oder weniger große dauernd bleibende Verzerrung eintritt. (Noch stärkere Beanspruchung, bis zum Bruch, siehe unter mechanisch-technologischen Methoden.) Wird ein Stab von der Länge l und Querschnitt q mit dem Gewicht P belastet, so ist seine elastische Verlängerung δl außer von seinem statischen Moment auch noch von dem in der Individualität des Materials begründeten Elastizitätskoeffizienten e abhängig und daher:

$$\delta l = e \cdot \frac{l \cdot P}{q};$$

man nennt nun den reziproken Wert $1/e = E$ den Elastizitätsmodul. Dieser ist also:

$$E = \frac{l \cdot P}{\delta l \cdot q}$$

und gibt an, wieviel Gewicht notwendig ist, um einen Stab auf seine doppelte Länge elastisch zu verlängern (wenn es der Körper zuließe). Praktisch bestimmt man den Elastizitätsmodul durch Dehnung, Biegung oder Schallschwingungen. Allgemein bedient man sich für Scherbenprüfung des Biegeverfahrens, weil hierzu die Versuchskörper in Form prismatischer Stäbe am leichtesten aus dem Scherben exakt ausarbeitbar sind.

Der mittels Steinsäge ausgeschnittene, eventuell nachgeschliffene, möglichst planparallelwandige Prismenstab wird nach genauer Messung des Querschnitts in Stabmitte lose auf 2 parallele gleichhohe Schneiden oder scharfkantige Metallklötze bekannten Abstands gelegt, die so kräftig gearbeitet und solide gelagert sein müssen, daß ihre Durchbiegung während des Versuchs ausgeschlossen ist (siehe Fig. 10). Man setzt

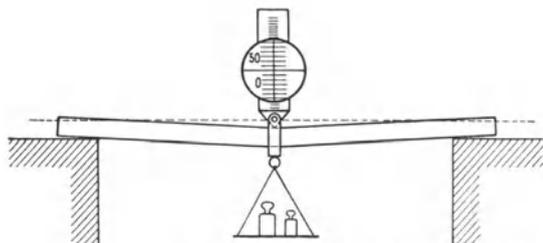


Fig. 10. Bestimmung des Elastizitätsmoduls.

hierauf genau auf Stabmitte (als Stablänge gilt der Auflagerabstand) eine mit einer hängenden Waagschale versehene Schneide, welche oben eine senkrecht stehende in $\frac{1}{10}$ mm geteilte Glasskala trägt. Man stellt dann das Fadenzugkreuz eines mit

Libelle versehenen und zwecks Vermeidung von Parallaxefehlern genau horizontal stehenden Mikroskops auf einen Skalenteil ein (Schwingungen mit Pinsel dämpfen!), belastet je nach Scherbenstärke nacheinander mit 1—0—2—0—3—0 und mehr Kilogramm, oder bei dünneren Stäben mit 0,5—0—1—0—1,5—0 usw. Kilogramm, liest die Durchbiegung ab, die man später auf Zentimeter pro 1 kg Belastung berechnet, wobei man mit Rücksicht auf die remanente Verlängerung (Entartung) den zugehörigen Mittelwert aus der Ablesung vor und nach jeder Belastung jeweils als Nullstellung der Skala annimmt. Ist f der bei den verschiedenen Belastungen gefundene und stets auf 1 kg bezogene Mittelwert der Durchbiegung, P die Belastung (hier stets = 1 kg, also = 1), l die am Versuch beteiligte Stablänge (= Auflagerabstand) und J das Trägheitsmoment des Stabquerschnitts, so berechnet sich der Elastizitätsmodul E aus der Gleichung:

$$f = \frac{P \cdot l^3}{E \cdot J \cdot 48} \text{ cm,}$$

also:

$$E = \frac{P \cdot l^3}{f \cdot J \cdot 48} \text{ kg/qcm}$$

oder, da das Trägheitsmoment J für rechteckigen Querschnitt von Höhe a und Breite b :

$$J = \frac{a^3 \cdot b}{12},$$

wenn der Wert für J eingesetzt wird, nach gekürzter Formel:

$$E = \frac{P \cdot l^3}{f \cdot a^3 \cdot b \cdot 4}$$

oder, da $P = 1 \text{ kg}$:

$$E = \frac{l^3}{f \cdot a^3 \cdot b \cdot 4} \text{ kg/qcm}^1$$

Will man statt der Senkung in der Mitte den Neigungswinkel φ der beiden Endquerschnitte des Scherbenprismas gegen die Vertikale messen

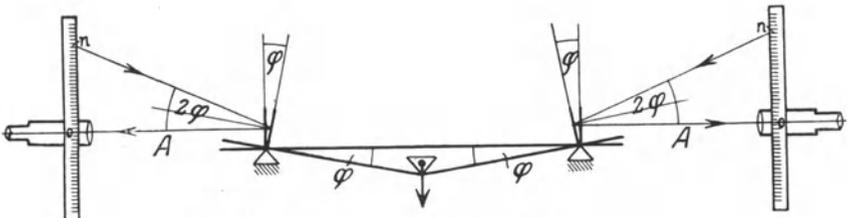


Fig. 11. Bestimmung des Elastizitätsmoduls.

(Kirchhoff-Pscheidl), so befestigt man an den beiden Enden nach auswärts gerichtete Vertikalspiegel, deren Drehung man nacheinander durch Fernrohr mit Vertikalskala kathetometrisch ermittelt (siehe Fig. 11). Wenn n der beobachtete Ausschlag und A der Abstand Fernrohr-Spiegel (2—3 m!), so ist:

$$\text{tg } \varphi = \frac{n}{2 \cdot A}$$

und ferner der Elastizitätsmodul:

$$E = \frac{3 \cdot l^2 P}{4 a^3 \cdot b \cdot \text{tg } \varphi} \text{ kg/qcm.}$$

Man stellt so E für beide Enden fest und nimmt das Mittel; oder man richtet nach A. König (Fig. 12) die Spiegelseiten einwärts gegeneinander und etwas schräg derart, daß das im Fadenkreuz des Fernrohres erscheinende Teilstrichbild von der Skala über Spiegel 1 nach Spiegel 2 in das Fernrohr gelangen kann, welches diesmal der Skala gegenüberstehen und von Spiegel 2 den gleichen Abstand wie die Skala von Spiegel 1 haben muß. Wenn nun n der beobachtete Ausschlag²⁾, A der Abstand Skala-Spiegel 1 bzw. Fernrohr-Spiegel 2 und d der der beiden Spiegel, so ist $\text{tg } \varphi$ für keramische Zwecke genügend genau:

¹⁾ l , f , a und b in Zentimeter gemessen, gibt kg/qcm für technische Zwecke; für rein wissenschaftliche Arbeiten bezieht man auch auf kg/qmm .

²⁾ Der Winkel bei n muß hierbei annähernd 90° sein, was durch entsprechendes Drehen der Spiegel anzustreben ist.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{n}{4A + 2d}$$

und die weitere Berechnung wie oben.

Sollten in obigen Formeln die Werte für a und l sich nähern, so muß das jeweils erhaltene E nach Koch mit:

$$1 + \frac{3a^2}{l^2}$$

multipliziert werden; dagegen kann eine die Abhängigkeit der Schwere vom Breitengrad berücksichtigende Korrektur unterbleiben.

Manche Prüfungsinstitute, wie die Chemisch-Techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt Karlsruhe, stellen die Durchbiegung mittels

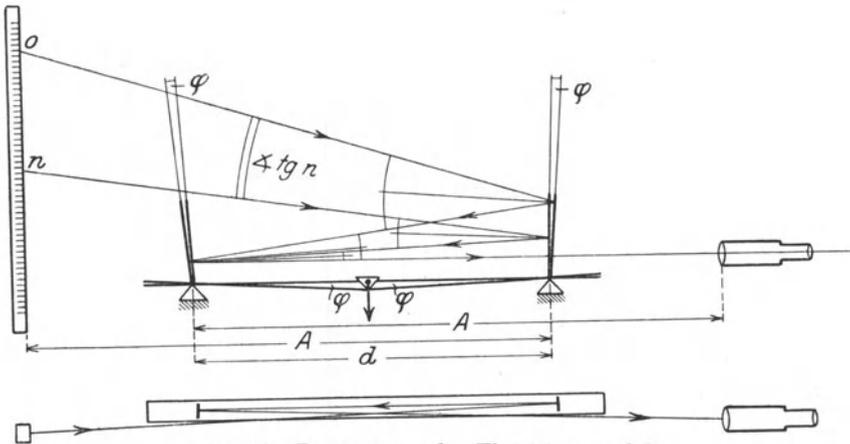


Fig. 12. Bestimmung des Elastizitätsmoduls.

einer Mikrometerschraube fest, aus deren vor und nach der Belastung resultierenden Stellungsdifferenz sich die Durchbiegung ergibt.

Ähnlich arbeitet auch Steger (Keramische Rundschau 1919, Nr. 19) in der Chem.-Techn. Versuchsanstalt bei der staatlichen Porzellanmanufaktur in Charlottenburg zwecks Ermittlung des Elastizitätsmoduls von Porzellan, bzw. Rieke und Steger (Keramische Rundschau 1919, Nr. 28 und 29) am gleichen Institut zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Glasuren. Die Berührung der Mikrometerschraube mit einem auf den Stab aufgekitteten, plangeschliffenen Glasplättchen kontrollieren sie mit einem Zeißschen binokularen Mikroskop und verwenden einen beiderseits frei aufgelegten und in der Mitte belasteten Porzellan- bzw. einen einseits eingespannten, am freien Ende belasteten Glasurstab, beide Male von rundem Querschnitt. Nimmt man hier ebenfalls $P = 1$ kg, so ist:

$$E = \frac{l^3 \cdot 4}{f \cdot 3 \cdot \pi^4}$$

Zwecks Anführung weiterer Methoden zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls, speziell von Glasuren, durch Dehnung eines Glasurfadens usw., sei auf das Original verwiesen.

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls durch Schallschwingungen erfordert nur eine sehr einfache Apparatur, so daß sie trotz der im allgemeinen schweren Beschaffungsmöglichkeit geeigneter Versuchskörper hier angeführt sei. Wie bereits angedeutet, bedarf man hierzu ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 m langer und ca. 10—20 mm dicker Stäbe oder Röhren mit glatter Oberfläche und senkrecht abgestumpften Enden. Ein solcher Stab wird nach Feststellung seiner Länge ($\frac{1}{10}$ mm schätzen!) genau in der Mitte in eine Klemme eingespannt, so daß die beiden Enden frei schwingen können (siehe Fig. 13). Durch längsziehendes Reiben des einen Endes gerät der Stab in Longitudinalschwingungen und läßt seinen Grundton ertönen, dessen Wellenlänge gleich der doppelten Stablänge ist. Der Schwingungsknoten liegt an der Einspannstelle, die Schwingungsbäuche befinden sich an den beiden Enden. Als Reibzeug dient am besten ein mit Spiritus oder Benzol befeuchtetes Leinenläppchen oder ein Leder- auch Sattlerfilzstück, das mit Kolophonium eingestaubt ist, und das man fest gegen den Stab preßt, während man so langsam

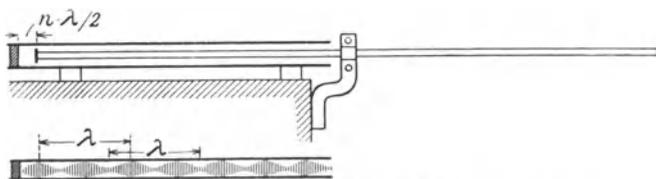


Fig. 13. Bestimmung des Elastizitätsmoduls.

ziehend dem Ende zufährt. Auf das andere Ende wird zweckmäßig ein leichtes Korkscheibchen von ca. 20—25 mm \varnothing mittels Siegelacks aufgekittet, das die Schwingungen in verstärktem Maße auf die Luft übertragen hilft. Über dasselbe Ende wird schließlich eine trockene, ca. 30 mm weite und etwa 60—100 cm lange Glasröhre, die an einem Ende mit einem Kork möglichst senkrecht zur Achse verschlossen und auf ihrer ganzen Länge mit wenig sehr feinem, trockenem Korkstaubeilicht, Lycopodium oder bei Silicatanalysen anfallender SiO_2 beschickt ist, derart geschoben, daß die Stabschwingungen nicht behindert werden. Durch Probieren gelingt es schnell den etwa 8—10 cm betragenden Abstand des Stabendes von dem Verschlußstopfen der Glasröhre so zu regeln, daß derselbe gleich einem Multiplen der halben Wellenlänge des Stabgrundtones in Luft ist. In diesem Fall interferieren die am Verschlußstopfen reflektierten Schallwellen mit den vom Stabende ausgesandten und erzeugen in der Glasröhre stehende Luftwellen, wodurch der Korkstaub an den Knotenpunkten ruhig liegen bleibt, an den Schwingungsbäuchen dagegen lebhaft aufgewirbelt und durch die energischen, frequenten Richtungs-umkehrungen der Luftschichten, wie mit einem Besen in parallele Querlinien senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung nach der Seite auseinander gekehrt wird (Kundtsche Staubfiguren). Diese Linien ver-

jüngen sich symmetrisch nach den Knotenpunkten, den Orten der Ruhe zu, wo sie zu runden Häufchen verkürzt erscheinen. Der zu messende Abstand von Bauch zu Bauch oder Knoten zu Knoten entspricht also der halben Wellenlänge des Stabgrundtones in Luft, deren Temperatur auf $1/10^{\circ}$ C genau auf einem Thermometer abgelesen wird.

Bezeichnet man nun diese Temperatur mit t , so ist die Schallgeschwindigkeit in Luft u_1 :

$$u_1 = 331 \sqrt{1 + 0,004 \cdot t} \text{ m/Sek.}$$

Bezeichnet man ferner:

die Schallgeschwindigkeit im Versuchskörper in cm/Sek.	u
den Knoten- oder Bauchabstand in cm (Mittel aus 6—10 Ablesungen)	k_1
die anfangs bestimmte Stablänge in cm	l
das nach einer der früher beschriebenen Methoden zu ermittelnde spezifische Gewicht des Stabes	s
sein Elastizitätsmodul	E

so ist die Schallgeschwindigkeit im Stabe:

$$u = u_1 \cdot l/k_1 \text{ cm/Sek.}$$

(wobei u_1 in cm/Sek. auszudrücken ist), und der gesuchte Elastizitätsmodul E :

$$E = \frac{u^2 \cdot s}{981 \cdot 1000} \text{ kg/qcm}$$

(u in cm/Sek., worin 981 die Schwerebeschleunigung ist).

Die Schallgeschwindigkeit u bietet gleichzeitig auch einen Anhalt für die akustische, z. B. schalldämpfende Eigenschaft des Materials, was bei Baustoffen oft wissenswert erscheint. Hat man etwa den Elastizitätsmodul E durch Biegung und dazu das spezifische Gewicht s bestimmt, so ergibt sich die Schallgeschwindigkeit aus der Formel

$$u = \sqrt{\frac{E \cdot l}{s}}$$

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls wird sich bei allen Waren empfehlen, die, wie Ausgußbecken, Waschtische und andere Sanitäts- und Gebrauchsgeschirre täglich Verletzungen durch Bestoßen oder, wie chemische Apparaturen, Dampf- und Flüssigkeitsstößen, also plötzlichen Druckänderungen ausgesetzt sind. Man wird ferner bei einseitig und verschiedenartig glasierten oder engobierten Scherben oder solchen mit ungleicher innerer und äußerer Brennhaut den Durchbiegungsversuch für beide Fälle: 1. Außen-, 2. Innenseite nach oben durchführen. Auch zur Beurteilung des möglichen Abfallens von Wandplatten, sowie des Zusammenpassens von Scherben und Glasur, ist die Kenntnis des Elastizitätsmoduls neben dem Ausdehnungskoeffizienten ein wertvoller Fingerzeig.

¹⁾ E des technischen Maßsystems ist hier durch Multiplikation mit 981 000 in die wissenschaftliche Maßgröße umzuwerten.

IV. Wärme.

a) Ausdehnungskoeffizient.

Jeder keramische Scherben dehnt sich bei Erwärmung aus und zieht sich, sofern die Wärme keine chemische Veränderung hervorrief¹⁾, beim Abkühlen vorbehaltlich einer gewissen thermischen Nachwirkung um den praktisch gleichen Betrag wieder zusammen. Diese umkehrungsfähige Änderung, auf die allein sich der Ausdehnungskoeffizient bezieht, ist also von der unter IIc beschriebenen bleibenden Raum- und Volumenänderung wohl zu unterscheiden. Man spricht von einem linearen, quadratischen und kubischen Ausdehnungskoeffizienten, je nach dem man die Ausdehnung einer Strecke, Fläche oder eines Raumes bezeichnen will, und zwar bezieht sich diese Ausdehnung auf ein Temperaturintervall

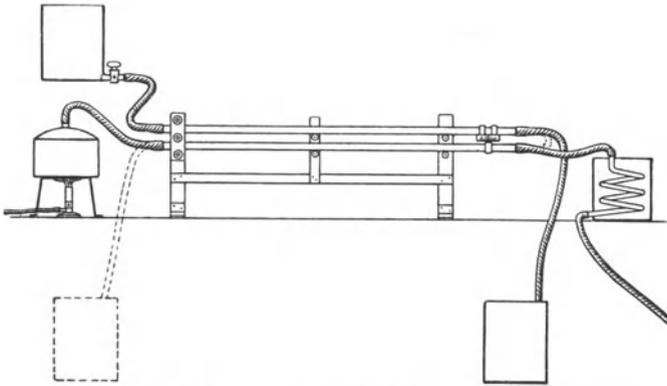


Fig. 14. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten.

von 1°C . Für keramische Materialien ist die Größe der Ausdehnung in mäßigen Temperaturen für das gleiche Temperaturgefälle praktisch gleich, in höheren und weit auseinander liegenden Temperaturen dagegen merklich abweichend. Man gibt meist nur den linearen Ausdehnungskoeffizienten α oder auch den kubischen an, welcher letzterer annähernd gleich dem 3fachen linearen ist²⁾, und dem daher das Signum 3α ($=\beta$) zukommt. Der „wahre lineare Ausdehnungskoeffizient“ gibt an, um wieviel sich ein Stab von der Länge eins beim Erwärmen um 1°C (gewöhnlich von $0-1^{\circ}\text{C}$) ausdehnt (und beim Abkühlen wieder zusammenzieht). Technisch interessiert jedoch mehr der „mittlere Ausdehnungskoeffizient“, der als Mittelwert ebenfalls auf 1°C Temperaturgefälle bezüglich, dagegen für einen entsprechend größeren Temperaturbereich, dessen Grenzwerte t und T beizufügen sind, gültig ist.

¹⁾ Das ist bekanntlich besonders bei Scherben mit starkem Quarzgehalt der Fall, da Quarz in 7 verschiedenen allotropen Zuständen auftritt, in die er bei entsprechender Temperatur und sonstigen Umständen vor- und teilweise auch rückläufig, und das in mehr oder weniger vollkommenem Maße, übergehen kann.

²⁾ Es gibt jedoch auch keramische Ausnahmen.

Diese Längenänderungen sind gerade bei keramischen Körpern so klein, daß sie durch direktes Ablesen nur bei sehr langen Versuchskörpern genügend genau bestimmbar sind. Besitzt man z. B. dünne, lange Rohre (Pyrometerrohre u. dgl.), so kann man (Berndt, Physikalisches Praktikum) mit verhältnismäßig einfacher Apparatur arbeiten (Fig. 14):

Ein zum Apparat gehöriges Metall- und das zu prüfende keramische Rohr werden horizontal und parallel übereinander liegend auf einer Seite in ein entsprechendes Untergestell fest und wärmeisoliert eingespannt, während das freie Ende beider Rohre auf wärmeisolierenden Rollen beweglich lagert und beim Metallrohr eine $\frac{1}{10}$ -mm-Skala, beim Prüfungsrohr einen feinen, auf dieser Skala spielenden Zeiger trägt. Der Abstand Einspannstelle — Skalennullpunkt ist bei 0°C als Apparatkonstante festgelegt, ebenfalls der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Metallrohres für $0\text{--}100^{\circ}\text{C}$.

Zu Beginn des Versuchs werden beide Rohre am freien Ende durch Schlauchverbindung hintereinander geschaltet und aus einem höheren Behälter von der Einklemmseite her durch Rohr 1 bzw. nach dieser zurück durch Rohr 2 mit Wasser durchspült, das in einem tieferen Gefäß aufgefangen und mehrmals wieder in das obere zurückgegossen wird. Ist die Temperatur t oben und unten bis auf $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ gleich, so wird der Zeigerstand als Nullpunktlage abgelesen, darauf der temperaturkonstanzhaltende Wasserstrom nur noch durch das obere, das Metallrohr geleitet; das keramische Prüfungsrohr dagegen wird jetzt klemm-
seits mit einem kleinen Dampfentwickler und anderen Endes mit einem Kühler verbunden. Nach einigen Minuten hat die vom spannungsfreien Naßdampfstrom erzeugte Wärme sowie die Ausdehnung ihr Maximum und Konstanz erreicht. Die Differenz des abzulesenden Zeigerstandes gibt die Ausdehnung zwischen t und Wassersiedetemperatur T an. Die Siedetemperatur wird hierbei nicht gemessen, sondern mittels festzustellenden Barometerstandes aus Tabelle entnommen. Bezeichnet man nun

den Ausdehnungskoeffizienten des Metallrohres (Apparatkonstante) α_1 , die Länge des Metallrohres bei 0°C in Zentimeter (Apparatkonstante) l_1 , so ist die am Versuch beteiligte Länge des keramischen Rohres l_t bei der Anfangstemperatur t :

$$l_t = l_1 (1 + \alpha_1 \cdot t) \text{ cm}^1).$$

Setzt man ferner für:

den Zeigerstand bei der Anfangstemperatur t (Nullpunktlage) in Zentimetern Z_t
 den Zeigerabstand bei Siedetemperatur T in Zentimetern Z_T
 die Verlängerung in Zentimetern δl

so ist δl (von t bis T):

$$\delta l = Z_T - Z_t$$

¹⁾ In den meisten Fällen kann man übrigens $l_t = l_1$ setzen, da der hierdurch bei Silicatprodukten entstehende Fehler für α nur ca. $0,000000003 (= 3 \cdot 10^{-10})$ beträgt.

und der Ausdehnungskoeffizient des Versuchsrohres α für den Bereich t bis $T^\circ\text{C}$:

$$\alpha = \frac{\delta l}{l_t (T - t)}$$

Da δl pro laufenden Meter nur ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm beträgt, kann man zweckmäßig die Ablesung mit einer Lupe vornehmen oder besser zur Messung der Verlängerung sich eines Mikroskopes mit Mikrometer bedienen.

Gebräuchlicher und häufiger anwendbar ist das Spiegelpyrometer (in verbesserter Lavoisier- und Laplacescher Ursprungsform). Man schneidet hierzu mittels Steinsäge möglichst lange und gerade Stäbe, am besten von 50 cm Länge, und mit ebenen Endflächen aus, stellt deren Länge auf $\frac{1}{10}$ mm genau fest und setzt sie, meist horizontal, in eines der besagten, in vielen Variationen existierenden Spiegelpyrometer ein.

Dieses stellt im wesentlichen zwei meist in nutzbarem Abstand von ca. 50 cm auf einem Grundbrett solide montierte Holzböcke dar, die durch geeignete, mit Kühlwasser zu füllende Blechummantelung von möglichst großer Gesamtwärmekapazität gegen Abstandsveränderungen infolge von Temperaturschwankungen gesichert sind. Der eine Bock trägt ein festes, oder besser verstellbares Widerlager für den Versuchskörper, der andere sorgt durch Aufhängebügel oder Rolle für bewegliche Auflagerung des entgegengesetzten Endes, gegen dessen vertikale Endflächenmittellinie gleichzeitig der vertikale Kontakzapfen eines kurbelartig ausgebildeten, genau senkrecht zur Stablängsachse stehenden, empfindlichen Horizontalhebels durch eine Feder leicht angebracht wird. Im Drehpunkt dieses Hebels ist ein Vertikalspiegel angebracht, dessen Drehungsausschlag während des Versuchs, wie unter Elastizitätsmodul beschrieben, mit Fernrohr und Horizontalskala katametrisch gemessen wird (Fig. 15).

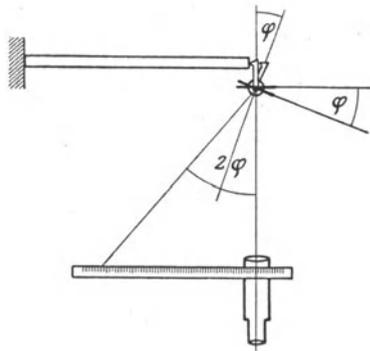


Fig. 15. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten.

Eine den Versuchskörper umgebende Wanne nimmt bei älteren Konstruktionen das Temperaturregulierungsbad auf, das für 0°C in temperaturkonstantem, schmelzendem Eis-Wassergemisch, für höhere Temperaturen in durch untermontierte Brenner auf konstanter Siedetemperatur gehaltenem Wasser besteht, wobei die Siedetemperatur nicht mit dem Thermometer gemessen, sondern wieder nach Barometerstand aus Tabelle entnommen wird. Es sei:

- der beobachtete Drehausschlag n,
- die Kontakthebellänge als Apparatkonstante (Mitte Kontaktstift-Drehpunkt) L,

der Abstand Fernrohr — Spiegelmitte (mindestens 2—3 m) . . . A,
 die Länge des Versuchsstabes auf $\frac{1}{10}$ mm genau l_t ,
 das Temperaturintervall (0°C — Siedetemperatur) T,
 dann ist die Stablänge bei 0°C wieder der bei Zimmertemperatur
 gemessenen (l_t) praktisch gleich¹⁾ und der lineare Ausdehnungs-
 koeffizient α für 0 — 100°C :

$$\alpha = \frac{n \cdot L}{2 \cdot A \cdot l_t \cdot T}.$$

Neuere Konstruktionen arbeiten an Stelle von Wasserbädern mit direkter wie indirekter Luft-, Dampf- oder elektrischer Heizung, mit letzterer hauptsächlich für höhere Wärmegrade unter gleichzeitiger Verwendung von Thermoelementen und, wenn in höheren Temperaturen die Kontaktmeßvorrichtung unzulässig, auch mit komplizierteren Apparaturen.

Beim Apparat nach Fueß, wie ihn Mayer und Havas (Sprechsaal 1909, Nr. 34) im Chem.-Techn. Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe bei ihren Untersuchungen über Eisenblechemails gebrauchten, wird der ca. 10 cm lange und maximal 7 mm dicke Versuchsstab, statt horizontal vertikal eingespannt und die Erwärmung indirekt durch Dampfmantel bewirkt. Das untere Stabwiderlager ist als Mikrometerschraube mit Trommelablesung ausgebildet, während das obere Stabende mittelbar mit einem empfindlichen Fühlhebel in Verbindung gebracht wird, welcher jede Längenänderung auf einer Skala durch Zeiger anzeigt, der aber nicht die zahlenmäßige Größe der Änderung angeben soll, sondern, sobald er einen positiven oder negativen Ausschlag zeigt, durch Vor- oder Zurückdrehen der Mikrometerschraube²⁾ am unteren Ende jeweils wieder in seine Nullage zurückzubringen ist. Die Stabausdehnung für ein bestimmtes Temperaturintervall entspricht dann der Differenz der Mikrometerschraubenstellung bei den zugehörigen Grenztemperaturen und kann bis 0,0051 mm abgelesen bzw. bis 0,00051 mm noch sicher geschätzt werden. Die Temperaturen werden mittels Thermometers ermittelt. Benutzt man den Dampfmantel unter abwechselndem Hindurchleiten von Dampf und dann von Wasser oder Luft mehrmals erst als Heiz- und dann als Kühlkörper, so lassen sich durch Beobachtung einer Serie von Erwärmungen und Abkühlungen recht gute Durchschnittswerte erzielen. Auch hier ist:

$$\alpha = \frac{\delta l}{l_t (T - t)}.$$

Für Messung bei hohen Temperaturen beschreibt Rieke (Keramische Rundschau 1914, Nr. 14) eine größtenteils nach Hohlborn und Day konstruierte Apparatur, die aus einem Heraeus-Platinfolieofen besteht, dessen Heizrohr auf 2 Stützen den mit 2 feuerrechten Markierungsringen bekannten Abstands versehenen, lose lagernden Versuchsstab aufnimmt. Die Längenänderung wird an beiden Marken durch je ein Fernrohr mit

¹⁾ Vgl. S. 674, Fußnote ¹⁾.

²⁾ Man beachte den toten Gang!

Okularschraubenmikrometer von unten beobachtet, was dadurch möglich wird, daß 2 entsprechende, in das Ofeninnere reichende Schauhöhren unter den Markierungsringen, deren Bild durch je ein total-reflektierendes Prisma in die genannten Meßinstrumente gelangen läßt. Im übrigen sei, besonders was die Innenbeleuchtung des Ofenraums unterhalb Glühtemperatur, ferner die Anordnung der Thermolemente und den Wasserkühlschutz der optischen Teile betrifft, auf angeführte Abhandlung verwiesen.

Nicht immer lassen sich die Versuchskörper zu obigen Methoden in der nötigen Länge aus den Tonwaren ausarbeiten, oder die geringen Längenänderungen kürzerer Stäbe nach besagten Arbeitsweisen mit genügender Schärfe feststellen, besonders nicht bei den dünnwandigen, kleineren Gegenständen der Porzellan- und sonstigen feinkeramischen Industrie. Man bedient sich in diesem Fall mit Vorteil optischer Messungen, die auf der Interferenzerscheinung der Lichtwellen basieren:

Fällt Licht auf durchsichtige, dünne Plättchen von linsen- oder keilförmiger Gestalt, so werden die Lichtwellen teils von der Vorderfläche, teils nach Durchdringung des Plättchens von der Hinterfläche desselben reflektiert; in letzterem Falle entsteht durch den längeren Weg eine Verzögerung (Gangunterschied), sowie durch die Reflexion des aus einem optisch dünneren Medium kommenden, an einem optisch dichteren Medium reflektierten Lichtstrahls ein Phasensprung der Lichtwellen und beim Wiederzusammentreffen derselben mit den auf der Vorderseite reflektierten Lichtstrahlen Interferenz (siehe auch Elastizitätsmodul durch Schallschwingungen), da sich bekanntlich zwei zusammentreffende Wellenberge oder -täler verstärken, während beim Zusammenfallen von Wellenberg mit Wellental gleicher Stärke die Lichtwellenbewegung ausgelöscht erscheint, also Dunkelheit herrscht. Letzteres ist überall da der Fall, wo die Dicke des Plättchens gleich der halben Wellenlänge der angewandten monochromatischen Lichtart oder deren ganzes Vielfaches, also $= 0, \lambda/2, 2\lambda/2, 3\lambda/2, 4\lambda/2, \dots$ usw. ist, während eine Plättchendicke von $\lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4, 7\lambda/4, \dots$ usw. Lichtverstärkung, also helle Ringe bedingt; man erhält demnach mit monochromatischem Licht und linsenförmigen Plättchen helle und dunkle Ringe (Newtonsche Ringe) (Fig. 16), bei keilförmigen Plättchen aber parallele, äquidistante Streifen (Fig. 19), hervorgerufen durch abwechselndes Auslöschung oder Verstärken der Lichtwellen, da gleich dicken Stellen der Plättchen gleiche Gangunterschiede entsprechen ¹⁾. Dieser Unterschied beträgt, wie aus obigem hervorgeht, von einem zum anderen aufeinanderfolgenden dunklen Ring oder Streifen $\frac{1}{2}$ Wellenlänge ($= \lambda/2$) der be-

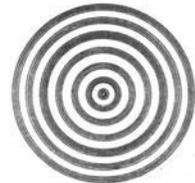


Fig. 16. Newtonsche Ringe.
(Interferenzbild nach Fizeau.)

¹⁾ Plättchen von unregelmäßiger Dicke zeigen demnach ein System von Interferenzlinien, die Verbindungskurven von Punkten gleicher Dicke darstellen und den Kurvenbildern für Punkte gleicher Wassertiefen, Berghöhen, Barometerdrucke u. dgl. ähneln.

treffenden Lichtart (für Na-Licht: $\lambda/2 = 294,4 \mu\mu^1$), für Li-Licht: $\lambda/2 = 335,1 \mu\mu^2$).

Wird nun die Dicke dieses Blättchens durch Erwärmen verändert, so werden die alten Auslöschstellen im Maße der Dickenänderung des Blättchens verschwinden, und fortlaufend dicht daneben neue entstehen, d. h. die alten Ringe werden sich scheinbar verschieben und daher an einem im Gesichtsfeld fixierten Punkte vorbeiwandern, derart, daß das Produkt aus der Anzahl f der passierten Ringe und dem Gangunterschied ($= \lambda/2$) von Dunkel- zu Dunkelring gleich der Wärmeausdehnung δl in der Lichtstrahl- und Schaurichtung ist. Also:

$$\delta l = f \cdot \lambda/2.$$

Da man aber mit geeigneten Instrumenten noch $1/10$ Dunkelringabstand feststellen kann, so lassen sich bei Anwendung von Na-Licht noch Wärmeausdehnungen von 0,00002944 mm messen.

Auf vorstehendem Prinzip beruht die Methode von Fizeau bzw. von Benoit (Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. III, Wärme; ferner: Benoit, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et des Mesures I; 1881*):

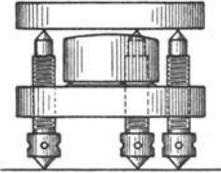


Fig. 17. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten nach Fizeau. (Interferenztischchen.)

Man arbeitet aus dem Scherben kubische oder zylindrische Versuchskörper von möglichst 10 mm Höhe aus; doch genügen auch weit geringere Abmessungen in dieser zur Beobachtung kommenden Richtung. Die untere Fläche schleift man plan, die obere poliert man leicht konvex. Nicht politurfähige Vollkörper oder Röhrchen schleift man auch oben plan und bedeckt sie mit einem aufgelegten, unten plan, oben leicht konvex polierten Hilfsplättchen aus Quarz, dessen

Ausdehnung als Apparatkonstante bekannt ist. Das so vorbereitete Stück legt man, Konvexeite nach oben, auf ein Metalltischchen (Fig. 17), das dreifußartig von 3 durchgehenden Schrauben getragen und durchbrochen wird, welche es gestatten, eine auf ihren Spitzen lagernde, biplan geschliffene Glasplatte dem Versuchskörper gleichmäßig so weit zu nähern, daß sich zwischen der reflektierenden Objektoberfläche und der Unterfläche der Deckglasplatte jenes linsenförmige, aus Luft bestehende Plättchen bildet. Auf besagter Glasplatte sind gleichzeitig mehrere Fixpunkte (nach Fizeau 10, nach Benoit bis 25) angebracht, mittels derer die Lage der Ringe bei bekannter Temperatur bestimmt wird. Bei der nun folgenden möglichst gleichmäßigen Erwärmung dehnen sich Tragschrauben und Versuchskörper aus; und zwar wird die Ausdehnung der ersteren den Abstand der interferenzerzeugenden Flächen vergrößern, die Ausdehnung des letzteren dagegen ihn verkleinern. Die Anzahl f der Ringe, die also im Sinne der jeweils überwiegenden Wirkung zentrifugal bzw. zentripetal an den Fixpunkten vorbeiwandern werden, sind zu zählen, woraus sich die aus beiden Ausdehnungen resultierende Abstandsänderung, die „scheinbare Ausdehnung“ δl gemäß

¹⁾ $1 \mu\mu = 1$ Millionstel Millimeter, also $\lambda/2 = 0,0002944$ mm.

²⁾ $\lambda/2 = 0,0003351$ mm.

der Formel $\delta l = f\lambda/2$ ergibt, und die wirkliche Ausdehnung bzw. der Ausdehnungskoeffizient sich wie folgt berechnet. Bezeichnet man:

die Länge des Prüflings bei Anfangstemperatur t	l ,
die wirksame Schraubenlänge bei Anfangstemperatur t	E ,
den noch zu ermittelnden (s. w. u.) Ausdehnungskoeffizienten der Tragschrauben	β ,
die Anfangstemperatur	t ,
die Endtemperatur	T ,
die beobachtete Ringzahl	f ,
die Wellenlänge der angewandten Lichtart	λ ,

so ist der gesuchte Ausdehnungskoeffizient α :

$$\alpha = \frac{E\beta(T-t) - f\lambda/2}{l(T-t)}$$

Bei Anwendung des oben erwähnten Quarz-Hilfsplättchens von Dicke l_1 (für Temperatur t) und Ausdehnungskoeffizienten γ ist dieser Formel die Gestalt

$$\alpha = \frac{E\beta(T-t) - f\lambda/2 - l_1\gamma(T-t)}{l(T-t)}$$

zu geben.

Die wesentlichsten dieser Fizeauschen Methode anhaftenden Mängel, wie stundenlanges Beobachten und Irrtümer bedingendes Zählen der Ringe an den vielen markierten Zählstellen, unvollkommene Einfarbigkeit der Lichtwellen, daher etwas verlaufendes Interferenzbild, Auftreten von die vollkommene Schwärze der Interferenzlinien störenden Nebenreflexen beseitigt die Verbesserung von Abbe und Weitervervollkommnung von Pulfrich ¹⁾, welche zudem nur ein Planschleifen beider Endflächen des Prüfobjekts sowie des etwa benötigten Quarzhilfsplättchens erfordern. Fig. 18 zeigt das von der Firma Karl Zeiß in Jena verfertigte Abbe-Fizeausche Dilatometer neuesten Modells mit Dampfperiergefäß als Heizvorrichtung. Die drei Tragschrauben des beibehaltenen Fizeauschen Interferenztischchens (Fig. 17) besitzen eine Ganghöhe von 0,2 mm, während die Deckglasplatte mit einem Neigungswinkel von 20' keilförmig plan geschliffen ist, um störende Reflexe zu beseitigen und im Verein mit der ebenfalls plan zu schleifenden Oberfläche des Versuchsobjekts bzw. des Quarzhilfsplättchens möglichst äquidistante, parallele und gerade Interferenzstreifen zu erzeugen; auch kann somit die ungleichartige Ausdehnung der Tragschrauben während des Erwärmens durch vorheriges Justieren dahin ausgeglichen werden, daß sich die durch diese Ungleichartigkeit bedingte resultierende Gesamtwirkung nur in einer Verbreiterung des Streifenabstandes und nicht als Richtungsverdrehung äußert, wie sie der späteren Messung mit Fadenzkreuz entgegenstehen würde. Die Deckglasplatte trägt zu diesem Zweck am Rande einen parallel zur gedachten Durchdringungsgeraden (= brechenden Kante) der beiden Neigungsflächen eingezätzten Markierungs-

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, H. 10, 11 u. 12; ferner Stähler, Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie III, 1, S. 278 u. f.

strich, der die Orientierung während des Justierens erleichtert, dazu ferner auf der Unterseite ein aufgalvanisiertes kreisrundes und im Inter-

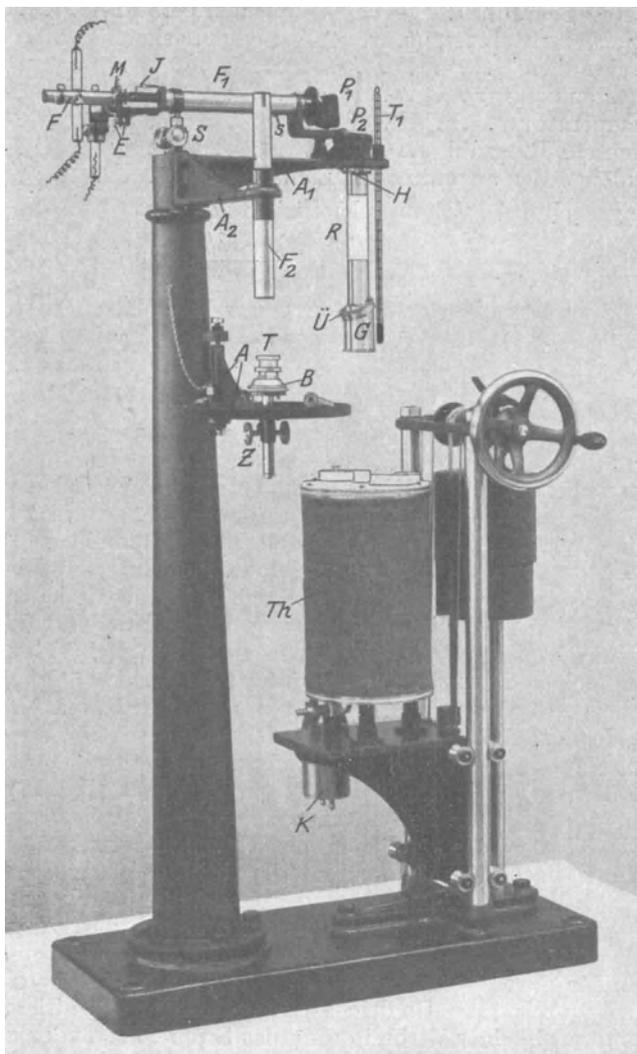


Fig. 18. Dilatometer nach Abbe-Fizeau.

ferenzbild als spiegelnde helle Fläche erscheinendes Silberscheibchen (siehe Fig. 19) von $\frac{3}{4}$ —1 mm \varnothing als Fixpunkt für die Lagebestimmung der Interferenzstreifen.

Um nun zunächst den Ausdehnungskoeffizienten der Tragschrauben zu bestimmen, legt man die Bodenplatte B des Messinggehäuses G (Fig. 18) auf die 3 mit abgerundeten Spitzen versehenen Stellschrauben des Justierrichtschens, das von einem zwischen 2 Anschlägen schwenkbaren Arm A getragen, unter das am festsitzenden Arm A_2 montierte Justierfernrohr F_2 gebracht und mit Vorstecker fixiert wird. Auf diese Bodenplatte stellt man das gestürzte objektlose Fizeausche Tischchen T so, daß dessen nur bis zur Intensität des Glasglanzes polierte Unterflache nach oben kommt und später mit der Deckplattenunterflache die Interferenzerscheinung bewirkt. Sodann wird die Glasplatte derart aufgelegt, daß erwähnter eingätzter Orientierungsrandschtrich rechts vom Beobachter am Justierrohr F_2 und etwa parallel zum Schwenkarm A verläuft, während man umgekehrt die brechende Kante des entstehenden Luftkeils durch Drehen des Fizeauschen Tischchens und eventuell durch Nachdrehen der Tragschrauben nach links und gleichfalls parallel zu Arm A justiert. Darauf ist auch der Fernrohrspalt durch Drehen von F_2 parallel zu A und der Interferenzschtrich mittels besagter Kreuzloch-Stellschrauben am Schwenkarmtischchen senkrecht zu Rohr F_2 zu richten, wodurch die unten beschriebenen 3 Reflexbilder in das Gesichtsfeld von F_2 kommen.

Bringt man nun vor den Lichtspalt von F_2 zunächst eine weiße Lichtquelle, so findet man die eine Hälfte des Gesichtsfeldes durch das Beleuchtungsprisma am Lichtschacht verdeckt und verdunkelt (Fig. 20); in der hellen Hälfte aber sieht man drei Rechtecke, die die Reflexbilder des dem Beleuchtungsprisma nachgeschalteten (punktirt angedeuteten) Lichtdurchtrittspaltes darstellen; und zwar wird Reflexbild a von der Objektoberflache, b von der Deckplattenunterflache und c von der Deckplattenoberflache erzeugt. Hiervon interessiert das an der Interferenz uneteiligte c nicht, während a und b teilweise zur Deckung gebracht werden müssen, um nachher bei monochromatischer Beleuchtung in ihrem gemeinsamen Bildteil die gewünschte Interferenz zu erzeugen; und zwar muß a zwischen b und c und auf gleiche Höhe mit diesen justiert werden. Hierbei läßt sich das abstandsveränderliche Bild a von den distanzfesten b und c durch vorsichtiges Anheben und Senken der Deckplatte leicht ermitteln. Will man, was meist entbehrlich, und mit schwacher Lichtquelle auf so große Gangunterschiede von ca. $2 \times 10 \text{ mm} = 34000 \text{ Na-Wellenlängen}$ (beim bedeutend günstigeren Hauptversuch mit eingelegtem Objekt beträgt derselbe etwa nur $2 \times 0,1 \text{ mm}$) schwer zu erreichen ist, bereits jetzt Interferenz hervorgerufen, um Richtung

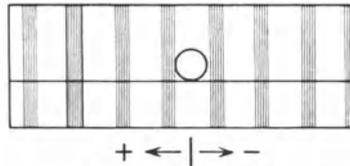


Fig. 19. Interferenzbild nach Abbe-Fizeau.

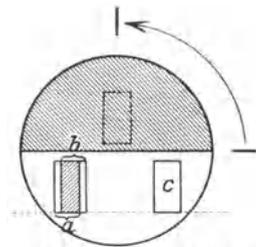


Fig. 20. Gesichtsfeld des Abbe-Fizeauschen Dilatometers.

und Breite (= Streifenabstand), welche letztere für großen Gangunterschied etwa einer Umdrehung oder 100 Trommelteilen der Mikrometerschraube M am Hauptfernrohr F_1 entsprechen soll, zu prüfen, so beleuchtet man den Lichtspalt mit dem Na-haltigen Licht einer Spektrollampe oder mittels einer Bunsenflamme, die durch ein zum Schmelzen erhitztes Glasstabende gelb gefärbt ist, und beobachtet bei entferntem Okular.

Nach Justierung wird bei abgehobener Deckplatte die Länge des unteren, jetzt zu oberst stehenden Stücks der Tragschrauben mit einem geeigneten Instrument, z. B. dem Abbeschen Dickenmesser (von 0,001 mm Genauigkeit), gemessen, und die Platte wieder in die alte nochmals zu kontrollierende Lage gebracht. Es folgt dann Lösen des Vorsteckers am Schwenkarm A , Einschwenken des letzteren bis zum Anschlag und verwackelungssicheres Einführen des Fizeauschen Tischchens samt Bodenteil in das Messinggehäuse G des Hauptapparates durch Drehen am Trieb Z , sowie Befestigung des Bodenstückes mittels Überwurfmutter U von oben her.

Man setzt nun die als Lichtquelle dienende Geißlersche Röhre links vom Fernrohr F_1 , die für Hg-Strahlen mit fächelnder Spiritusflamme anzuwärmen ist, durch ein kleines Induktorium in Tätigkeit, reguliert sie mittels Mikrometerschrauben derart, daß ihre Capillare von ca. 1 mm \varnothing longitudinal und optisch axial mit der folgenden Sammellinse zusammenfällt, und erzielt durch richtige Stellung des dortigen ausziehbaren Linsentubus' ein ca. 4 mal vergrößertes Bild der Lichtquelle auf dem Beleuchtungsprisma am Lichtspalt von F_1 . Dieses Beleuchtungsprisma deckt genau wie das von F_2 die Hälfte des Gesichtsfeldes und wirft das Licht durch einen Spalt und ferner durch eine Irisblende in der Richtung der Rohrachse dem Fernrohrobjektiv zu. Durch einen vor den Lichtspalt gehaltenen Papierschirm überzeugt man sich von der richtigen Stellung der Beleuchtungslinse, desgleichen auch durch volles Öffnen der Irisblende, Abnehmen des am Objektiv befindlichen Prismas P_1 und diesseitiges Hindurchsehen aus Reichweite nach dem Okular hin, wobei das Objektiv voll beleuchtet erscheinen muß. Man setzt nun an Stelle des Fernröhrchens F eine Lupe ein, öffnet darauf mittels des Hebels H und eines daran sitzenden, im Innern des Porzellanrohres R nach unten führenden Metallrohres einen das Messinggehäuse G gegen das Porzellanrohr hin abschließenden Schieber, der den Interferenztisch vor Strahlungsverlusten nach oben während des Erwärmens schützen soll und daher nur während des Beobachtens geöffnet wird. Es ist jetzt das Prisma P_1 bzw. P_2 , die das Licht spektral zerlegen, in der Fassung um die Achse von F_1 bzw. R wenig zu drehen, bis sich das im Reflexbild (Fig. 19) erscheinende Silberscheibchen nicht mehr oval, sondern kreisrund und, wenn das an Schraube s verstellbare Objektiv richtig eingestellt, völlig randscharf zeigt, wodurch das erwünschte Minimum der Ablenkung erreicht wird, d. h. die einfallenden Lichtstrahlen P_2 fast parallel zur Achse von R verlassen und die reflektierten von P_1 parallel zur Fernrohrachse ins Objektiv zurückkehren. Etwa bei falscher Prismastellung auftretende neue Nebenreflexbilder der gleichen Strahlen-

gattung stammen von einer im Messinggehäuse G zwischen Fizeau-tischen und erwähntem metallenen Strahlungsschutzschieber eingesetzten, der Deckplatte gestaltsgleichen Verschlussglasplatte, die sowohl das Gehäuse vor Wärmeverlust durch Luftzirkulation nach und von dem Porzellanrohr schützt, als auch die Ablenkung der Interferenzdeckplatte kompensiert. Letzteres ist nur dann vollkommen der Fall, wenn die brechenden Kanten beider Platten entgegengesetzt liegen; und zwar liegt die der Schutz- und Kompensationsplatte vom Beobachter an Rohr F_1 aus rechts, die der Interferenzplatte, welche sich beim Einschwenken in das Gehäuse G um 90° entgegen dem Uhrzeiger (in der Pfeilrichtung, Fig. 20) gedreht hat, nunmehr links. Auch das am Justierfernrohr F_2 beobachtete Bild (Fig. 20) erscheint natürlich jetzt in F_2 in gleichem Sinn gedreht, also: Dunkelfeld links und c über $a + b$. Durch weiteres geringes Drehen der Prismen P_1 und P_2 bringt man darauf das Doppelbild $a + b$ dem Feldmittelpunkt möglichst nahe, weil dort die geringste Ablenkung, die größte Abblendungsmöglichkeit und daher höchste Bildschärfe herrscht, und stellt die Irisblende J möglichst klein. Ersetzt man sodann die Okularlupe wieder durch das zu Anfang vertauschte Fernröhrchen F mit Doppelfadenkreuz, so erscheint endlich das Interferenzbild wie in Fig. 19. Der Horizontalfaden fixiert die richtige Höhenstellung des Fernröhrchens und wird durch die Justierschraube E am besten bis zur unteren Tangierung mit dem Silberscheibchen gebracht, während der Doppelfaden mittels der Meßschraube M horizontal über Interferenzstreifen und Silberscheibchen bewegt werden kann. Man stellt auf das Scheibchen derart ein, daß rechts und links des schmaler gehaltenen Doppelfadens symmetrisch gleiche Segmente verbleiben, ebenso symmetrisch auf die Interferenzstreifen (siehe Fig. 19). Sollten die Interferenzstreifen noch nicht genau parallel zu dem Doppelfaden verlaufen und das Silberscheibchen beim Drehen der Meßschraube M sich von dem tangierenden Horizontalfaden entfernen, so läßt sich die kleine Abweichung durch nachträgliches Drehen des Bodens am Messinggehäuse G regulieren.

Alsdann kann das Dampftemperiergefäß $\tilde{T}h$ mittels zugehörigen Hebewerks, auf dessen Plattform es gestellt ist, unter Beihilfe eines Gegengewichtes von unten her übergeschoben werden, und zwar so weit, daß das Gehäuse G allseits abstandsgleich und möglichst tief, doch ohne dem Boden zu nahe zu kommen, in den zentralen, zylindrischen Raum eintaucht, um ungleiche Wärmeverteilung durch Verlust nach oben oder ungleiche Strahlung von unten zu vermeiden. Der Wärmeverlust nach oben wird durch zwei isolierende Klappen, die nach Einführung dicht an das Porzellanrohr R herangeschwenkt werden und so die Erwärmungskammer abschließen, auf ein Minimum reduziert. Der Dampft thermostat besteht aus einem außen mit Filz isolierten Doppelmantel, in den der Dampf aus einem gesonderten (in der Figur nicht dargestellten) Dampftwickler von unten eintritt, während das Kondensationsgefäß K das Kondensat abscheidet. Bei Verwendung von spannungsfreiem (gesättigtem) Naßdampf erreicht man, je nach Barometerstand und Isolation der Dampfzuleitung bis 100°C , während Flüssigkeiten mit nied-

riger liegendem Siedepunkt (z. B. Äther) mittlere Temperaturen von guter Konstanz liefern. Als Temperatur im Messinggehäuse G gilt die von Thermometer T_1 angezeigte, und ist die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden in bekannter Weise anzubringen:

Zeigt das Thermometer aus Jenaer Normalglas, für das der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers (Differenz aus kubischem Ausdehnungskoeffizienten der Glascapillare und des Quecksilbers) $= 0,000154$ beträgt, $T^{\circ}C$, und besitzt die Mitte des um $N^{\circ}C$ herausragenden Fadens die mit einem zweiten Thermometer dort gemessene Temperatur t , so beträgt die zuzuschlagende Korrektur $= 0,000154 N (T - t)$.

Der Apparat, der erschütterungsfrei und in temperaturkonstantem Raum, am besten im Keller, aufgestellt wird, hat schon nach 1—2 Stunden Temperaturkonstanz, und daher das Interferenzbild den Ruhe-

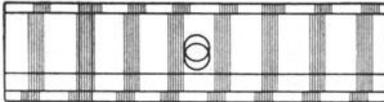


Fig. 21. Interferenzbild der gelben Hg-Doppellinie.

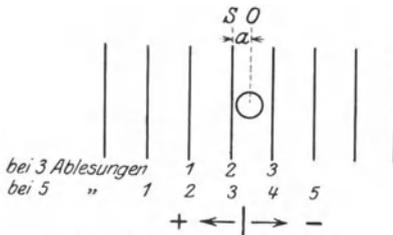


Fig. 22. Ableseschema.

stand erreicht, so daß die Ablesung erfolgen kann. Dies geschieht an der Trommelteilung der Meßschraube M , und zwar für das Silberscheibchen (Mitte) sowie eine um den nächst gelegenen Streifen als Symmetrie- und Schwerpunktsachse gelegene, daher im ganzen ungerade Anzahl benachbarter Streifen (meist 3—5), und zwar für 2—3 verschiedene Wellenlängen sowie für die 2 gewünschten und erreichten Temperaturgrenzen. Die Interferenzbilder der einzelnen Wellenlängen werden hierbei durch Heben bzw. Senken von Rohr F_1 mittels der Schraube S der Reihe nach ins Gesichtsfeld gebracht;

und zwar arbeitet man bei Geißlerröhren mit H- und Hg-Füllung mit der grünen Hg-Linie ($\lambda/2 = 0,2730 \mu$) und dem Mittel der gelben Hg-Doppellinie ($\lambda/2 = 0,2889 \mu$) oder mit He-Linien, welche (besonders die letzteren) auch auf große Gangunterschiede gut interferenzfähig sind, während die rote H-Linie ($\lambda/2 = 0,3281 \mu$) und die blaue H-Linie ($\lambda/2 = 0,2431 \mu$) nur für kurze Gangunterschiede, also bei eingelegetem Versuchsobjekt brauchbar sind. Will man die gelbe Hg-Doppellinie benützen, so müssen die Tragschrauben des Fizeautischchens schon während des Justierens mit Hilfe des Dickenmessers auf eine Länge abgestimmt werden, die ein Vielfaches von $0,07924$ mm (der Periodenzahl für größte Sichtbarkeit) beträgt. Das Silberscheibchen erscheint bei der gelben Hg-Doppellinie doppelt, nämlich für jede der beiden Wellenkomponenten einmal; auch sind am oberen und unteren Rand die Einzelstreifensysteme sichtbar (Fig. 21). Die Genauigkeit des resultierenden Streifensystems im Mittelfeld wird dadurch nicht beeinträchtigt. Bezeichnet man nun (Fig. 22):

die Mitte des Scheibchens O,
 die entsprechende Trommelablesung l_0 ,
 den nächst gelegenen Streifen S,
 die Trommelablesung für Mittestreifen 1—3 bzw. 1—5 l_1-l_5 ,
 so berechnet sich aus den Trommeleinstellungen auf die 3 bzw. 5 Streifen
 der mittlere Trommelwert für den scheidchennächsten Schwerpunkts-
 streifen $S = l_s$:

$$l_s = 1/3 (l_1 + l_2 + l_3)$$

für 3 Ablesungen bzw.:

$$= 2/10 (l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5)$$

für 5 Ablesungen und der Abstand SO:

$$SO = l_0 - l_s,$$

wobei SO positiv, wenn S links, und negativ, wenn S rechts von O
 liegt; ferner der mittlere Streifenabstand, die Streifenbreite b:

$$b = \frac{(l_3 - l_1)}{2}$$

für 3 Ablesungen bzw.:

$$= 1/2 \left(\frac{l_4 - l_1}{3} + \frac{l_5 - l_2}{3} \right) = 1/6 (l_4 + l_5 - (l_1 + l_2))$$

für 5 Ablesungen; also der Abstand SO, ausgedrückt in Bruchteilen
 der Streifenbreite $b = a$:

$$a = \frac{SO}{b} = \frac{l_0 - l_s}{1/2 \cdot (l_3 - l_1)} \text{ bzw. } \frac{l_0 - l_s}{1/6 (l_4 + l_5 - (l_1 + l_2))},$$

wobei das Vorzeichen von SO beizubehalten ist.

Man wird zweckmäßig diese Trommelablesungen nebst daraus sich
 ergebenden Rechnungsdaten nach folgendem für 5 Streifen aufgestellten
 Schema aufzeichnen und dabei die Werte für die Schwerpunktlinie durch
 Unterstreichen sowie die für Mitte Silberscheidchen durch Rechts-
 heraussetzen hervorheben. (Siehe Tabelle auf nächster Seite.)

Nimmt man nun Beobachtungsreihe 1 und 2 einerseits zusammen,
 während man andererseits Beobachtungsreihe 3 mit 2 vereint als einen
 nochmaligen Kontrollwärmungsversuch auffaßt und behandelt, so
 ist nun aus Reihe 1 + 2 (bzw. Reihe 3 + 2) der Wert a für die zwei
 Temperaturen t und T, und dies für zwei Wellenlängen, λ_1 und λ_2 , bekannt.
 Die Differenz zwischen a für t und a für T gibt also bezogen auf gleiche
 Wellenlänge die Bruchrestteile der beim Erwärmen vorbeigewanderten
 Streifen an, während die zu diesen Brüchen gehörigen Ganzen vorläufig
 unbekannt sind. Bezeichnet man:

diese Differenz für λ_1 δ_1 ,
 diese Differenz für λ_2 δ_2 ,
 die unbekannt zugehörigen Ganzen für λ_1 n_1
 und die unbekannt zugehörigen Ganzen für λ_2 n_2 ,

so ist die Anzahl f der vorbeigewanderten Streifen:

$$f = n_1 + \delta_1 \text{ bzw. } = n_2 + \delta_2$$

Tabellarische Aufzeichnungen der Beobachtungen.

Länge des Objekts $l = \dots$ ¹⁾
 Länge der Schrauben $E = \dots$
 daher Dicke der Luftschicht $d = \dots$

Bezeichnung	1. Beobachtungsreihe kalt $t_1 = \dots$ °C Baromstd. $B_1 = \dots$ mm		2. Beobachtungsreihe erwärmt $T = \dots$ °C Baromstd. $B_2 = \dots$ mm		3. Beobachtungsreihe abgekühlt $t_2 = \dots$ °C Baromstd. $B_3 = \dots$ mm	
	λ_1 Hg grün $\lambda/2 = 0,2730 \mu$	λ_2 Hg gelb $\lambda/2 = 0,2889 \mu$	λ_1 Hg grün $\lambda/2 = 0,2730 \mu$	λ_2 Hg gelb $\lambda/2 = 0,2889 \mu$	λ_1 Hg grün $\lambda/2 = 0,2730 \mu$	λ_2 Hg gelb $\lambda/2 = 0,2889 \mu$
l_1
l_2
l_3
l_4
l_5
l_6
OS
b
a

$$\delta_1 = a_T - a_t = \dots \quad \text{bzw.} = \dots \text{ } ^2)$$

(für λ_1)

$$\delta_2 = a_T - a_t = \dots \quad \text{bzw.} = \dots \text{ } ^2)$$

(für λ_2)

$$c = \delta_2 - \delta_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \dots \quad \text{bzw.} = \dots \text{ } ^2)$$

und ferner, da, wie bereits eingangs dieses Kapitels erwähnt, die Wärmeausdehnung $\delta l = f \cdot \lambda/2$:

$$\delta l = (n_1 + \delta_1) \frac{\lambda_1}{2} = (n_2 + \delta_2) \frac{\lambda_2}{2}$$

oder:

$$(n_1 + \delta_1) \frac{\lambda_1}{2} = r_2 + \delta_2 \quad n_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - n_2 = \delta_2 - \delta_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = c.$$

Die letzte Gleichung, deren bekannte rechte Seite man = c setzt, ist diophantisch; denn sie besitzt auf der linken Seite 2 Unbekannte (n_1 und n_2), und die Mehrlösigkeit wird nur durch die Bedingung eingeschränkt, daß n_1 und n_2 ganze Zahlen sein müssen. Da aber der Koeffizient von $n_2 = 1$ ist, wird obige Bedingung der diophantischen Regel

¹⁾ l, E und d sind in diesem Fall identisch.

²⁾ Erklärung von δ_1 , δ_2 und c siehe S. 685 bzw. unten.

gemäß stets erfüllt, wenn für n_1 jede beliebige ganze Zahl eingesetzt wird. Man gibt nun obiger Formel die Gestalt:

$$n_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = n_2 + c$$

und stellt eine Tabelle auf, in deren erster Kolumne n_1 laufend gleich $\dots - 3, - 2, - 1, \pm 0, + 1, + 2, + 3, + \dots$ gesetzt ist, während man die entsprechenden, durch Multiplikation mit $\frac{\lambda_1}{\lambda_0}$ sich ergebenden Produkte derart zerlegt, daß man die ganzen Stellen als n_2 -Werte anspricht und in Kolumne 2 notiert, die Dezimalen aber als c -Werte betrachtet und in Kolumne 3 stellt. Analog verfährt man mit je einer weiteren Strahlenkombination, deren Daten in Kolumne 4 und 5 bzw. 6 und 7 zu verzeichnen sind.

Da eine derartige Tabelle, einmal aufgestellt, für alle späteren Ermittlungen in gleicher Wellenkombination gebrauchsfähig ist, möge eine solche folgen, die sich auf 3 Wellenkombinationen erstreckt, nämlich:

1. Hg grün ($= \lambda_1$) + Hg gelb ($= \lambda_2$).
2. „ „ ($= \lambda_1$) + H rot ($= \lambda_3$).
3. „ „ ($= \lambda_1$) + H blau ($= \lambda_4$).

Tabelle für $n_1 \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = n_2 + c$.

Hg grün $\lambda_1 = 0,5460 \mu$	Hg grün + Hg gelb (λ_2) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0,9450 \mu$		Hg grün + H rot, C (λ_3) $\frac{\lambda_1}{\lambda_3} = 0,8322 \mu$		Hg grün + H blau, F (λ_4) $\frac{\lambda_1}{\lambda_4} = 1,1230 \mu$	
	n_2	c	n_2	c	n_2	c
— 30			— 25	0,034	— 34	0,310
— 29			— 25	0,866	— 33	0,433
— 28			— 24	0,698	— 32	0,556
— 27			— 23	0,531	— 31	0,679
— 26			— 22	0,363	— 30	0,802
— 25			— 21	0,195	— 29	0,925
— 24			— 20	0,027	— 27	0,048
— 23	Die Kombination Hg grün + Hg gelb wird meist nur bei Bestim- mung der Länge der Tragschrauben ge- braucht, wobei nega- tive Werte von n_1 und n_2 nicht vorkommen.		— 20	0,859	— 26	0,171
— 22			— 19	0,692	— 25	0,294
— 21			— 18	0,524	— 24	0,417
— 20			— 17	0,365	— 23	0,540
— 19			— 16	0,188	— 22	0,663
— 18		— 15	0,020	— 21	0,786	
— 17		— 15	0,853	— 20	0,909	
— 16		— 14	0,685	— 18	0,032	
— 15		— 13	0,517	— 17	0,155	
— 14		— 12	0,349	— 16	0,278	
— 13		— 11	0,181	— 15	0,401	
— 12		— 10	0,014	— 14	0,524	
— 11		— 10	0,846	— 13	0,647	

Hg grün $\lambda_1 = 0,5460 \mu$	Hg grün + Hg gelb (λ_2) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0,9450 \mu$		Hg grün + H rot, C (λ_3) $\frac{\lambda_1}{\lambda_3} = 0,8322 \mu$		Hg grün + H blau, F (λ_4) $\frac{\lambda_1}{\lambda_4} = 1,1230 \mu$		
	n_1	n_2	c	n_2	c	n_2	c
— 10	Die Kombination Hg grün + Hg gelb wird meist nur bei Bestim- mung der Länge der Tragschrauben ge- braucht, wobei nega- tive Werte von n_1 und n_2 nicht vorkommen.			— 9	0,678	— 12	0,770
— 9		— 8	0,510	— 11	0,893		
— 8		— 7	0,342	— 9	0,016		
— 7		— 6	0,175	— 8	0,139		
— 6		— 5	0,007	— 7	0,262		
— 5		— 5	0,839	— 6	0,385		
— 4		— 4	0,671	— 5	0,508		
— 3		— 3	0,503	— 4	0,631		
— 2		— 2	0,336	— 3	0,754		
— 1		— 1	0,168	— 2	0,877		
± 0	0,000	0,000	± 0	0,000	± 0	0,000	
1	0	0,945	0	0,832	1	0,123	
2	1	0,890	1	0,664	2	0,246	
3	2	0,835	2	0,497	3	0,369	
4	3	0,780	3	0,329	4	0,492	
5	4	0,725	4	0,161	5	0,615	
6	5	0,670	4	0,993	6	0,738	
7	6	0,615	5	0,825	7	0,861	
8	7	0,560	6	0,658	8	0,984	
9	8	0,505	7	0,490	10	0,107	
10	9	0,450	8	0,332	11	0,230	
11	10	0,395	9	0,154	12	0,353	
12	11	0,340	9	0,986	13	0,476	
13	12	0,285	10	0,819	14	0,599	
14	13	0,230	11	0,651	15	0,722	
15	14	0,175	12	0,483	16	0,845	
16	15	0,120	13	0,315	17	0,968	
17	16	0,065	14	0,147	19	0,091	
18	17	0,010	14	0,980	20	0,214	
19	17	0,955	15	0,812	21	0,337	
20	18	0,900	16	0,644	22	0,468	
21	19	0,845	17	0,476	23	0,583	
22	20	0,790	18	0,308	24	0,706	
23	21	0,735	19	0,141	25	0,829	
24	22	0,680	19	0,973	26	0,952	
25	23	0,625	20	0,805	28	0,075	
26	24	0,570	21	0,637	29	0,198	
27	25	0,515	22	0,469	30	0,321	
28	26	0,460	23	0,302	31	0,444	
29	27	0,405	24	0,134	32	0,567	
30	28	0,350	24	0,966	33	0,690	

Hg grün $\lambda_1 = 0,5460 \mu$	Hg grün + Hg gelb (λ_2) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0,9450 \mu$		Hg grün + H rot, C (λ_3) $\frac{\lambda_1}{\lambda_3} = 0,8322 \mu$		Hg grün + H blau, F (λ_4) $\frac{\lambda_1}{\lambda_4} = 1,1230 \mu$	
n_1	n_2	c	n_2	c	n_2	c
31	29	0,295				
32	30	0,240				
33	31	0,185				
34	32	0,130				
35	33	0,075				
36	34	0,020				
37	34	0,965				
38	35	0,910				
39	36	0,855				
40	37	0,800				
41	38	0,745				
42	39	0,690				
43	40	0,635				
44	41	0,580				
45	42	0,525				
46	43	0,470				
47	44	0,415				
48	45	0,360				
49	46	0,305				
50	47	0,250				

H α (C) und H β (F) sind für größere Gangunterschiede nicht interferenzfähig, daher nur für dünne Luftschichten, also für Bestimmungen mit eingelegtem Objekt zu benutzen, wobei die Ganzen der Ringzahl f 30 nicht überschreiten.

Man hat nun nur noch den Wert für c aus den Beobachtungsergebnissen gemäß $c = \delta_2 - \delta_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ zu berechnen und in obiger Tabelle denselben unter Zulassung einer Toleranz von $\pm 0,02$ (der Fehlergrenze) aufzusuchen; es lassen sich so die danebenstehenden Werte für n_1 und n_2 ablesen, die obiger diophantischer Gleichung genügen, und die in gleichen Abständen wiederkehren. Hat man, wie bei kleinen Gangunterschieden mit eingelegtem Objekt möglich, diese Werte für zwei und mehr Strahlenkombinationen ermittelt, so gelangt nur die wesentlich verringerte Anzahl derselben in engere Wahl, die allen Kombinationen entspricht. Den letzten Zweifel über die richtige Größe von n_1 bzw. n_2 behebt stets ein roher Überschlag über die Anzahl der vorbeigewanderten Ringe gemäß $f = \frac{\delta l}{\lambda/2}$ bzw. $\delta l = E \beta (T - t)$, also: $f = \frac{E \beta (T - t)}{\lambda/2}$, worin β nur annähernd bekannt zu sein braucht, da der Abstand der fraglichen Tabellen-n-Werte etwa 20 und n selbst (für Stahlschrauben) etwa = 30 ist.

Bei Berechnung obiger Tabelle wurde c stets als positiver Bruch angenommen, während der aus den Beobachtungen resultierende Wert zwischen $= \pm 2$ schwanken kann. Ist letzterer positiv und < 1 , so kann daher ohne weiteres n_1 und n_2 in besagter Weise aus obiger Tabelle

abgelesen werden; ist er aber ≥ 1 oder negativ, so ist er erst durch Addition oder Subtraktion einer ganzen Zahl (meist 1) in einen positiven Bruch zu verwandeln und dieser in der Tabelle unter c aufzusuchen. n_1 ergibt sich dann genau wie vorher direkt aus der Tabelle, während dem für n_2 abgelesenen Wert die zur Umformung von c verwandte Zahl mit gleichen Vorzeichen hinzuzufügen ist. Es wäre also z. B. (siehe Tabelle):

c aus Beob- achtung	c für Tabelle (Kolumne 3)	n_2 aus Tabelle (Kolumne 2)	n_2 für Berechnung	n_1 direkt aus Tabelle für Berechnung (Kolumne 1)
+ 0,7	+ 0,7	4 22 39	4 22 39	5 24 42
+ 1,7	+ 1,7 - 1 = + 0,7	4 22 39	4 - 1 = 3 22 - 1 = 21 39 - 1 = 38	5 24 42
- 0,7	- 0,7 + 1 = + 0,3	12 29 46	12 + 1 = 13 29 + 1 = 30 46 + 1 = 47	13 31 49
- 1,7	- 1,7 + 2 = + 0,3	12 29 46	12 + 2 = 14 29 + 2 = 31 46 + 2 = 48	13 31 49

Nachdem Ganze und Dezimalstellen von f jetzt bekannt sind, ist

$$\left. \begin{array}{l} f \text{ für } \lambda_1 = n_1 + \delta_1 \\ f \text{ für } \lambda_2 = n_2 + \delta_2; \\ f \text{ für } \lambda_1 = (n_2 + \delta_2): \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{daraus Mittel vom} \\ f \text{ für } \lambda_1 - \dots \end{array}$$

Dieser Mittelwert von f für λ_1 ist noch mit einer Korrektur für die Änderung des Brechungsindex der Luft während des Versuchs zu versehen. Bezeichnet man wieder:

- die Dicke der Luftschicht d,
 - die Anfangs- bzw. Endtemperatur t bzw. T,
 - den Barometerstand für t bzw. T B_t bzw. B_T ,
 - den Ausdehnungskoeffizienten der Luft $\alpha = 0,0367$,
 - den Brechungsindex der Luft bei 0°C, 760 mm n,
- so ist die Korrektur K_t für $T - t$:

$$K_t = -d (T - t) \cdot \frac{B_t}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{1}{1 + \alpha T} \left[2 \frac{(n - 1) \cdot \alpha}{\lambda} \right],$$

worin $\left[2 \frac{(n - 1) \alpha}{\lambda} \right] = 0,0039719 \text{ (log. = } 0,5990 - 3)$

und die Korrektur K_B für $B_T - B_t$:

$$K_B = d (B_T - B_t) \cdot \frac{1}{1 + \alpha T} \left[2 \frac{n-1}{\lambda} \cdot \frac{1}{760} \right],$$

worin $\left[2 \frac{n-1}{\lambda} \cdot \frac{1}{760} \right] = 0,001424$ ($\log. = 0,15351 - 3$).

Der korrigierte Mittelwert von f ist also $= f - (K_t + K_B)$.

Dieser reduzierte Wert von f für λ_1 liefert endlich β gemäß:

$$\beta = \frac{f \lambda / 2}{E (T - t)}$$

Da Stahlinterferenztischchen wegen der thermischen Nachwirkung Fehler bedingen, wie sie für genauere Messungen nachteilig sein können, empfiehlt Pulfrich einen Interferenzapparat aus Quarz, der aus Grundplatte G , Ring R und Deckplatte D besteht, und dessen Bau aus Fig. 23 ohne weiteres ersichtlich ist. In diesem Fall muß allerdings die Länge des Versuchsobjekts der Höhe des Quarzringes (ca. 10 mm) angepaßt werden.

Ist β bestimmt, so bildet es eine für jeden weiteren Bedarf bekannte Apparatkonstante.

Man beginnt dann in analoger Weise die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten α des Prüfungsobjektes selbst, indem man das Interferenztischchen, diesmal in nicht gestürzttem Zustand, und bei eingelegttem Probekörper justiert usw. Wegen der kürzeren Gangunterschiede kann man jetzt neben Hg grün auch $H\alpha$ - und $H\beta$ -Strahlen verwenden. Die Luftschichtdicke d justiert man diesmal zu etwa 0,05 mm. Da Hg gelb nicht erforderlich, fällt die Rücksicht auf dessen Periodenzahl weg. Auch die Korrektion für die optische Veränderung der Luftschicht durch Temperatur- und Barometerstandsänderung kann für gewöhnliche Bestimmungen zur Not unterbleiben oder in fast allen Fällen dahin vereinfacht werden, daß man bei K_t für den Ausdruck

$$\frac{B_t}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{1}{1 + \alpha T} \left[2 \frac{(n-1)\alpha}{\lambda} \right]$$

und ebenso bei K_B für den Ausdruck

$$\frac{1}{1 + \alpha T} \left[2 \frac{n-1}{\lambda} \cdot \frac{1}{760} \right]$$

sich mittels des örtlichen mittleren Barometerstandes und des mittleren Temperaturintervalles ($T - t$ etwa $= 95 - 15 = 80^\circ \text{C}$) je einen Faktor F_t bzw. F_B berechnet, der ein für allemal giltig ist, so daß $K_t = -d (T - t) \cdot F_t$ und $K_B = +d (B_T - B_t) \cdot F_B$ ist.

Zu beachten ist auch, daß diesmal beim Gebrauch obiger diophantischer Tabelle für die zu c gehörigen Werte von n_1 und n_2 sich negative Zahlen ergeben können. Da man jetzt mit 2 Wellenkombinationen, nämlich Hg grün + $H\alpha$ und Hg grün + $H\beta$ arbeiten kann, wird die

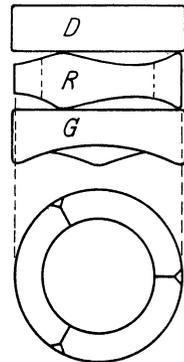


Fig. 23. Interferenzapparat nach Pulfrich.

endgültige Feststellung des richtigen Wertes für n_1 und n_2 bedeutend erleichtert, was bei etwaiger Hinzunahme der Kombination Hg grün + Hg gelb (Mittel) natürlich noch mehr der Fall ist.

Hat man auch hier die durch $-(K_t + K_B)$ reduzierte Streifenanzahl f berechnet, so ist der gesuchte Ausdehnungskoeffizient des Scherbenprüflings wieder:

$$\alpha = \frac{E\beta(T-t) - f\lambda/2}{l(T-t)}$$

resp. bei Verwendung eines Quarzhilfsplättchens:

$$\alpha = \frac{E\beta(T-t) - f\lambda/2 - l_1\gamma \cdot (T-t)}{l(T-t)}$$

Die Kosten und die Ansprüche an die Aufstellung des Apparates haben seine weitere Verbreitung bisher beschränkt.

Auf eine andere Methode von Coupeau (*Étude sur la dilatation des pâtes céramiques. Bulletin de la Soc. d'Encouragement 1898*) zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von Massen und Glasuren durch vergleichende Messungen mit der pâte dure von Sèvres als Vergleichswert sei hier nur hingewiesen.

Schließlich bleibt noch zu erwähnen, daß Winkelmann und Schott (*Annalen der Physik und Chemie. 51, 731; 1894*) an Gläsern auf experimentellem Wege mittels der Fizeauschen Methode gewisse Konstanten ermittelt, sowie Mayer und Havas (*Sprechsaal 1911, Nr. 13—15*) diese nach der Fueßschen Arbeitsweise für Emaillen nachgeprüft und ergänzt haben, welche nach einem additiven Verfahren die Berechnung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten (3α) auf Grund der chemischen Analyse gestatten. Es ist nämlich $3\alpha \cdot 10^7$ für 1°C nach fallenden Größen geordnet:

nach Winkelmann und Schott:

für Na_2O	= 10,0
K_2O	= 8,5
CaO	= 5,0
Al_2O_3	= 5,0
BaO	= 3,0
PbO	= 3,0 (gut gekühlt)
As_2O_5	= 2,0
Li_2O	= 2,0
P_2O_5	= 2,0
ZnO	= 1,8
SiO_2	= 0,8
MgO	= 0,1
B_2O_3	= 0,1

nach Mayer und Havas:

für Na_3AlF_6	= 7,4
NaF	= 7,4
ThO_2	= 6,3
Cr_2O_3	= 5,1
BeO	= 4,7
CoO	= 4,4
AlF_3	= 4,4
CeO_2	= 4,2
PbO	= 4,2 (ungekühlt)
TiO_2	= 4,1
Fe_2O_3	= 4,0
NiO	= 4,0
Sb_2O_5	= 3,6
CaF_2	= 2,5
MnO	= 2,2
CuO	= 2,2
ZrO_2	= 2,1
SnO_2	= 2,0

Durch Multiplikation des Prozentgehaltes der analytischen Komponenten mit der entsprechenden Konstanten und Addition dieser Produkte erhält man ohne weiteres den kubischen Ausdehnungskoeffizienten der analysierten Substanz. Zu beachten ist jedoch, daß glasierte keramische Waren einem langsameren Kühlprozeß unterliegen als Gläser und Glasuren, und daß die Konstantengröße eine wesentliche Funktion dieser Abkühlungsdauer ist (vgl. PbO-Konstanten). So hat Wolf (Sprechsaal 1911, Nr. 43) gezeigt, daß durch langsame Kühlung der Ausdehnungskoeffizient bleihaltiger Gläser kleiner wird, und dadurch die Differenz der Winkelmann-Schottschen und Mayer-Havaschen Werte für PbO erklärt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß diese empirischen Konstanten ihrer Herkunft nach nur auf die beschränkte Zahl glas- und emailähnlicher, d. h. SiO_2 - und Al_2O_3 -armer Glasuren angewandt werden können, wozu Porzellan Glasuren z. B. nicht zählen.

b) Spezifische Wärme.

Als Einheit der Wärmemenge dient die wissenschaftliche Gram-calorie oder auch die technische Kilogrammcallee, d. h. die Wärmemenge, welche 1 g bzw. 1 kg Wasser von 0°C auf 1°C erwärmen kann, während die spezifische Wärme bzw. Wärmekapazität die Anzahl Gramm- bzw. Kilogrammcalleen bedeutet, welche einem Körper die Temperaturerhöhung von 1°C erteilt. Die spezifische Wärme und die Wärmekapazität sind daher für Wasser = 1 und geben an, wievielmals mehr Wärme man einem Körper zuführen muß als der gleichen Menge Wasser, um bei beiden eine gleichgroße Temperaturerhöhung hervorzurufen. Sie sind ferner für begrenzte Intervalle und vorbehaltlich größerer Temperaturabstände von dem Temperaturgrad praktisch unabhängig, so daß man bis 100°C mit der mittleren spezifischen Wärme, d. h. $\frac{1}{100}$ der Wärmemenge auskommt, die 1 g eines Körpers von 0 auf 100°C bringt. Dieselbe wird meist nach dem Mischverfahren bestimmt. Die wasserfrei getrockneten keramischen Scherben werden hierzu zwecks schnelleren Wärmeausgleichs vorteilhaft in Form einer entstaubten Körnung verwendet, wie sie nach Passieren eines Siebes von 25 Maschen/qcm auf einem solchen von 36 Maschen/qcm zurückbleibt. Man gibt hiervon auf 3000 g Calorimeterwasser etwa 100—150 g, sonst eine entsprechend angepaßte Menge in ein trockenes, geräumiges Reagensglas, wobei man ein bereits eingeführtes gewöhnliches Thermometer möglichst tief und zentral einbettet, und verschließt mit einem Wattenbäusch. Das Reagensglas wird in dem nicht zu engen etwas schräg aufwärts gerichteten Hals einer Retorte aus Kupfer, Glas oder Steinzeug mittels eines Korkes befestigt, der in einer zweiten Bohrung eine kurze weite Glasröhre trägt. Letztere soll während des Siedens die Wasserdämpfe mittels Dampfschlauchs spannungsfrei nach einem Kühler mit druckfreiem Auslauf ableiten, um Reagensglas mit Wattenbäusch und Substanz vor Kondensfeuchtigkeit zu schützen. Man erhitzt dann langsam zum Sieden, bei Glas- oder Steinzeugapparatur mit untergelegtem Asbestdrahtnetz. Zeigt das Thermometer bei

Siedetemperatur anhaltende Konstanz, was dem mäßigen keramischen Wärmeleitvermögen entsprechend geraume Zeit erfordert, so entfernt man es samt Wattebausch und läßt unverzüglich durch geeignete Drehung der zweckmäßig eingeklemmten Retorte die Schamottekörner unter Vermeidung des Verschüttens möglichst schnell in das wegen Erwärmungsgefahr erst im letzten Moment herbeigeholte Calorimeter gleiten, wobei jedes Verspritzen des abgewogenen Calorimeterwassers ebenso vermieden werden muß, als seine Aufnahme von Strahlungswärme des auch während des Umleerens unter der Retorte verbleibenden Brenners. Auch darf hierbei kein Siedewasser aus der Retortenblase in den Hals und von da in das Calorimeter gelangen. Der Wasserwert des letzteren, d. h. die Menge Wasser in Gramm, die eine der Metallmasse des Calorimeters gleiche Wärmekapazität besitzt, und der daher durch gleiche Calorienmengen ein gleiches Wärmepotential erteilt wird, kann durch Eichung mit einer Substanz von bekannter spezifischer Wärme oder auch durch Berechnung aus dem festzustellenden Leergewicht (einschließlich Rührer) \times der annähernden, aus Tabelle zu entnehmenden spezifischen Wärme des betreffenden Materials ermittelt werden¹⁾. Ist man im Besitz einer calorimetrischen Bombe für Heizwertbestimmungen, so kann natürlich auch diese Apparatur, selbstverständlich mit eingestellter Bombe, d. h. in dem Zustand Verwendung finden, auf den sich die Eichung des Wasserwertes bezieht. Die ganze Apparatur läßt sich dadurch aus den gebräuchlichen Laboratoriumsutensilien leicht selbst zusammenstellen. Während man nun die Siedetemperatur in der Retorte und Substanz nach abzulesendem Barometerstand einer Tabelle entnimmt, wird die Anfangs- und Endtemperatur des Calorimeterwassers mit einem Beckmannschen Thermometer gemessen, das in $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$ geteilt ist, und mit Ableselupe noch $\frac{2}{1000}^{\circ}\text{C}$ zu schätzen gestattet. Hat man mittels der Hilfsteilung des dort befindlichen Vorratsgefäßes den Quecksilberfaden dem Nullpunkt so nahe gestellt, daß ersterer bei etwaiger geringer Abkühlung während der Vorbeobachtung gerade noch über 0°C bleibt, so hat er für die folgende Erwärmung den meist ausreichenden Spielraum von 6°C . Bei Überschreitung dieses Intervalls wähle man geringere Substanzeinwage oder mehr Calorimeterwasser. Die Beobachtung erstreckt sich auf minutliche Thermometerablesungen am Calorimeter, und zwar auf die 5 Minuten vor Eingabe der heißen Körner (Feststellung äußerer Wärmeeinflüsse), dann den plötzlichen und den langsamen Temperaturanstieg nach Körnereingabe, das Temperaturmaximum, den folgenden Temperatúrausgleich und das anschließende regelmäßige Temperaturgefälle, zusammen 15—20 Minuten. Wegen des toten Ganges, d. h. des ruckweisen Steigens des Quecksilbers klopft man dabei, falls die vom Rührer hervorgerufene Erschütterung nicht genügt, vor jeder Ablesung mit dem schlauchüberzogenen hinteren Ende des zur Aufzeichnung verwandten Bleistiftes leicht an das Thermometer.

Die an obiger Beobachtung noch anzubringende Korrektur für von außerhalb zukommende Erwärmung oder Abkühlung während des Ver-

¹⁾ Auch elektrothermische Eichung ist neuerdings gebräuchlich.

suchs bestimmt und berechnet sich nach der Regnault - Pfaundlerschen oder einfacher und genügend genau nach folgender gebräuchlichen Näherungsformel (s. a. Bd. I, S. 439):

Bezeichnet man

- die Zeit von der letzten minutlichen Thermometerablesung bis zur Eingabe der heißen Schamottekörner (meist $\frac{1}{2}$ Minute) t_1 ,
 - die von Körnereingabe bis Ende des plötzlichen Temperaturanstieges t_2 ,
 - die dann folgende des langsamen Temperaturanstieges bis zum Maximum t_3 ,
 - und die des Temperatenausgleichs nach dem Maximum, also bis zum regelmäßigen Temperaturgefälle t_4 ,
 - ferner die minutliche Temperaturdifferenz für die Zeit von der ersten Beobachtung bis zur Körnereingabe (Mittel aus 5 Ablesungen) V_1 ,
 - und diejenige für die Zeit (t_4) des Temperatenausgleichs, d. h. vom Maximum bis zum Beginn des regelmäßigen Temperaturgefälles V_2 ,
 - und endlich jene, die nach Eintritt des regelmäßigen Fallens selbst herrscht V_3 ,
- so gilt, wenn V_1 positiv, also bei äußerer Abkühlung die

$$\text{Korrektur} = t_1 \cdot V_1 + t_2 \frac{V_1 + V_3}{2} + t_3 \cdot V_3 + t_4 (V_3 - V_2)$$

und, wenn V_1 negativ, also bei äußerer Erwärmung die

$$\text{Korrektur} = - t_1 \cdot V_1 + t_2 \frac{V_3 - V_1}{2} + t_3 \cdot V_3 + t_4 (V_3 - V_2).$$

Durch Vergleich des bereits eingestellten Beckmannschen Thermometers mit einem in $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ geteilten Thermometer hat man unter Schätzung von $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$ vor Beginn des Versuchs den tatsächlichen Gradwert des ersteren festgestellt und kann daher das beobachtete Temperaturmaximum leicht in wirklichen Celsiusgraden ausdrücken. Die Differenz zwischen dem derart ausgewerteten Temperaturmaximum im Calorimeter und der nach (korrigiertem) Barometerstand aus Tabelle entnommenen Wassersiedetemperatur ist ebenfalls um obige Erwärmungs-Abkühlungskorrektur zu berichtigen und stellt das Temperaturgefälle der Schamottekörner dar. Bezeichnet man dieses mit Δ_T , und die Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers δ_t , ferner das Gewicht des Wassers im Calorimeter einschließlich des

- Wasserwertes der Apparatur W ,
 - und endlich das Gewicht der Körner G ,
- so ist die gesuchte spezifische Wärme c :

$$c = \frac{W \cdot \delta_t}{G \cdot \Delta_T}.$$

Scherben mit störenden Mengen löslicher Salze oder Kalk, die mit Wasser thermophysikalische Reaktionen oder chemische Wärmetönung hervorrufen, müssen in indifferenten Flüssigkeiten bekannter spezifischer Wärme oder im Kupfercalorimeter geprüft werden. Der Flüssigkeitswert des Calorimeters ist dann gleich dem bekannten Wasserwert, divi-

diert durch die spezifische Wärme der Flüssigkeit; ferner muß in diesem Fall der resultierende Wert für c durch Multiplikation mit der spezifischen Wärme der Flüssigkeit richtig gestellt werden. Auch das Verfahren von Kopp (Liebig Ann. Splbd. 3, 1, 289; 1864 und 1865), vervollkommenet von Wüllner (Pogg. Ann. 133, 293; 1868), ist in solchen Fällen verwendbar. Bemerkte sei noch, daß die spezifische Wärme von graphit- oder siliciumhaltigen keramischen Spezialscherben mit wachsender Temperatur stark zunimmt, wie auch quarzreiche Produkte erst über 400°C , wohl infolge allotroper Umwandlung des Quarzes einigermaßen konstante spezifische Wärme erreichen. Die spezifische Wärme besonders von feuerfesten Erzeugnissen mit meist hohen Gebrauchstemperaturen muß daher auch bei diesen Wärmegraden ermittelt werden.

Die Erwärmung geschieht dann in elektrischen Öfen, die Temperaturfeststellung mittels Thermoelementes oder durch Berechnung aus der gesondert bestimmten Calorienmenge, eines miterwärmten Vergleichskörpers bekannter spezifischer Wärme (Weber, Pogg. Ann. 154, 367; 1875).

Steger (Silicatzeitschrift 1914, 51 ff.) arbeitet bei höheren Temperaturen mit einem horizontalen elektrischen Widerstandsofen, der dann auf einer ca. 30 cm langen Schienenstrecke über ein Kupfercalorimeter gefahren, durch Vertikalstellung entleert und sofort wieder entfernt wird. Die Ofentemperatur wird thermoelektrisch festgestellt. Das Beckmann-Thermometer im Kupfercalorimeter ist zweimal rechtwinklig gebogen, um die Ofenentleerung nicht zu behindern, und steckt unten in einer besonderen Bohrung des über 2 kg schweren, in einem Dewar-Gefäß befindlichen Kupferklotzes. In eine zweite parallele Bohrung läßt ein 20 cm langes Trichterrohr die Prüfungssubstanz gleiten. Der Apparat wurde mit chemisch reinem Blei geeicht und die Korrektur für äußere Wärmeeinflüsse, die natürlich auch in gleicher Weise wie oben ermittelt und berechnet werden kann, nach der graphischen Methode (Roth, physikalische Übungen) ausgewertet.

Auf die Versuche Winkelmanns (Wied. Ann. 49, 401; 1893), dem es gelang, aus der analytischen Zusammensetzung mittels der bekannten spezifischen Wärme der analytischen Komponenten die spezifische Wärme von Gläsern bis auf 1% Differenz zu berechnen, sei hier nur hingewiesen.

Die Kenntnis der spezifischen Wärme ist zur Beurteilung solcher keramischen Produkte vonnöten, die als Wärmespeicher dienen sollen: also Wärmesteine, Ofenkacheln, Regeneratorgittersteine; sie dient namentlich dem Ofenkonstrukteur als Grundlage zur Berechnung des nötigen Kammeraussatzes, der Umsteuerungsperiode und des zu erwartenden Vorwärmungseffekts.

c) Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, Wärmeübergangszahl, Wärmedurchgangszahl und Wärmedurchlässigkeitszahl.

Wird einem kalten Körper gleichförmig am einen Ende Wärme zugeführt, am andern abgeführt, so entsteht in ihm zunächst ein veränderlicher Wärmestrom nach dem kälteren Ende. Die Temperatur in einem be-

liebigen Querschnitt wird also pro Zeiteinheit um ein bestimmtes, ziemlich konstantes Maß wachsen, das außer von der Temperaturdifferenz und Entfernung beider Enden von einer Materialkonstanten abhängt, die man Temperaturleitfähigkeit a^2 bezeichnet. Bei stetig fortgesetzter Wärmezufuhr bzw. -abfuhr stellt sich einmal ein Gleichgewicht, der stationäre Zustand, ein, bei welchem die Wärmeaufnahme und -abgabe der Enden gleich wird und jedem Querschnitt nur eine einzige und konstante Temperatur zukommt, die ebenso, wie die durch die Querschnittseinheit strömende sekundliche Wärmemenge durch eine andere Materialkonstante, die Wärmeleitfähigkeit λ (auch Wärmeleitzahl) mitbedingt ist; und zwar bedeutet λ die Wärmemenge, gemessen in Grammc calorien, welche sich bei Ausschaltung seitlichen Wärmefflusses pro Quadratcentimeter und Sekunde durch eine 1 cm dicke Platte von 1° C Temperaturgefälle an den Endflächen von einer zur andern fort-

pflanzt. Also:
$$= \frac{\text{cal}}{\text{Sek.} \cdot \text{qcm} \cdot \text{cm} \cdot \text{°C}}$$
 Diesen für wärmetechnische

Berechnungen namentlich bei hohen Temperaturen zu kleinen und un-
bequemen Wert ersetzt der Konstrukteur durch die große Leitfähigkeit Λ , das ist die Anzahl Wärmeeinheiten (W.E.) in Kilogrammc calorien, die pro Stunde und Quadratmeter den senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung stehenden Gegenflächen einer 1 m dicken Platte das Temperaturgefälle 1° C erteilt.
$$\left(\Lambda = \frac{\text{W.E.}}{\text{Std.} \cdot \text{qm} \cdot \text{m} \cdot \text{°C}} \right)$$
 Es ist also $\Lambda = 360 \lambda$.

Ferner besteht zwischen Temperaturleitfähigkeit a^2 und Wärmeleitfähigkeit λ die Beziehung $a^2 = \frac{\lambda}{r \cdot c}$, wenn r das Raumgewicht und c die spezifische Wärme bedeutet.

Während nun λ und Λ als innere Leitfähigkeitskonstanten sich auf die Vorgänge im Innern eines calorischen Mediums beziehen, gibt die äußere Leitfähigkeit h die sekundliche Wärmemenge in Grammc calorien an, die ein Quadratcentimeter Oberfläche eines festen Körpers in senkrechter Richtung an umgebende Luft oder Gase abgibt (bzw. von diesen aufnimmt), wenn der Temperaturunterschied zwischen Oberfläche und Umgebung (in beeinflussungsfreier Entfernung) 1° C beträgt; die analoge technische Größe, die Wärmeübergangszahl α bezieht sich wieder auf 1 qm, 1 Std., 1° C; daher: $\alpha = 36000 h$. Es ist ferner klar, daß die Werte von h und α nicht nur von der Oberflächengestaltung und dem Stoff des Körpers selbst, sondern auch sehr wesentlich, ja vorherrschend von der Beschaffenheit des umgebenden Mediums abhängen, so daß sich, besonders wenn Luftströmungen in Frage kommen und außerdem rückstrahlende oder absorbierende Körper in der Nähe sind, sehr komplizierte und selbst für Wärmesendung oder -empfang des Körpers unterschiedliche Verhältnisse ergeben, die nur von Fall zu Fall experimentell ermittelbar sind.

Der Wärmetechniker und Hygieniker bedient sich ferner noch der Wärmedurchgangszahl k (des Wärmedurchgangs- oder Wärme-transmissionskoeffizienten) und nach Knoblauch (Knoblauch,

Die Wärmedurchlässigkeit neuer Bauweisen, bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1919, 49/50)¹⁾ der Wärmedurchlässigkeitszahl Λ , die aber zum Unterschied von der technischen Wärmeleitfähigkeit hier K bezeichnet werden möge. Beide geben an, wie viele W.E. in 1 Stunde durch 1 qm Wand strömen, wenn für k die Luft beiderseits der Wand, dagegen für K die beiden Wandoberflächen ein Temperaturgefälle von 1° C besitzen. Hier kommt also jeder Wandstärke ein besonderer Wert für k oder K zu. So soll k nach Erlaß des preußischen Ministers der öffentlichen Arbeiten vom 24. März 1901 für volles Ziegelmauerwerk betragen:

Stärke in m	0,12	0,25	0,38	0,51	0,64	0,77	0,90	1,03	1,16
k	2,40	1,70	1,30	1,10	0,90	0,80	0,65	0,60	0,55

Bezeichnet man die Dicke der Mauer mit δ und die beiden oben definierten Wärmeübergangszahlen mit α_1 und α_2 , so ist

$$1/k = 1/\alpha_1 + \delta/\Lambda + 1/\alpha_2,$$

dagegen $K = \delta/\Lambda$ und die durch die Fläche F hindurch ausgetauschte Wärmemenge Q der Innen- und Außenluft von t_1 bzw. t_2 °C:

$Q = kF(t_1 - t_2)$ bzw. bei einer Maueroberflächentemperatur von ϑ_1 und ϑ_2 :

$$Q = KF(\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Zu seiner Arbeit benutzte Knoblauch Versuchshäuser von $2 \times 2 \times 0,8$ m Luftraum, der elektrisch geheizt und durch Ventilator innen auf gleichmäßiger Wärmeverteilung gehalten wurde. Die Temperaturmessungen geschahen mit Oberflächen-Thermoelementen. Boden, Decke, Vorder- und Hinterwand waren aus Korkplatten mit berechenbaren Wärmedurchgangsmengen gebildet. Die Differenz aus der vom elektrischen Heizkörper und Ventilator gelieferten und der durch den Korkbelag abgeflossenen Wärmemengen ergibt dann Q für die 2 restierenden aus dem Prüfungsmaterial errichteten gegenüber liegenden Seitenmauern, woraus sich K obiger Formel gemäß berechnet.

Will man jedoch die Wärmeleitfähigkeit, und zwar zunächst nur ganz roh und vergleichsweise bestimmen (z. B. von 2 gestaltgleichen Schamotteziegeln), so bohrt man in die 2 Versuchsziegel von der Läuferseite her in Abständen von 5 cm je 4 bis zur Längsachse reichende senkrechte Löcher zur Aufnahme von je einem Quecksilberthermometer und erwärmt die zusammengestoßenen Kopfseiten der auf Asbestisolation hochkant gelagerten Ziegel durch einen symmetrisch darunterstehenden Bunsenbrenner (Fig. 24); ein Vergleich der beiden Temperatur-Zeitkurven, wie sie sich aus minutlichen Ablesungen an den 8 zuvor justierten Thermometern ergibt, liefert dann einen gewissen relativen Wert. Wesent-

¹⁾ Mitteilungen aus dem Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München.

lich ist hierbei die Ausschaltung ungleichartiger Abkühlungsverhältnisse durch zweckentsprechende örtliche Aufstellung.

Nach einem anderen Verfahren (Fig. 25) wird eine größere mit Blech ausgeschlagene, luftdichte und mit Siebzwiseboden versehene Kiste mit heißer Luft beheizt, die ein durch einen Kokskorb laufendes, nach abwärts mündendes Rohr von einem Gebläse oder Blasebalg aus gegen die Mitte des Kistenbodens leitet. Ein von der Seite her in den oberen Kistenraum eingeführtes Thermometer stellt die Heißlufttemperatur fest, während die 10 Ausschnitte des Kistendeckels durch je ein flach übereinander gemauertes Prüflingspaar abgedeckt werden. Zehn in ausgesparten bis zur Steinmitte reichenden Kanälen der Mörtelfugen steckende Thermometer gestatten einen rohen Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten bei der vom Kastenthermometer angezeigten Temperatur. Die Kistendecke ist durch eine gleichmäßig zwischen den Ziegeln und dem erhöhten Deckelrand ausgebreitete Sandschicht isoliert. Das durch

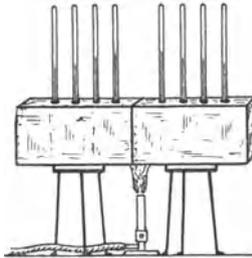


Fig. 24.

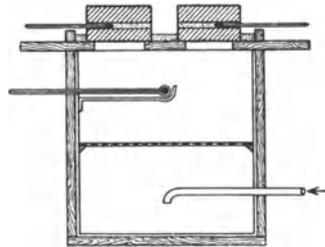


Fig. 25.

Fig. 24 u. 25. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

die ungleiche Durchlässigkeit der Probeziegel für die unter Überdruck stehende erwärmte Luft getrübt Ergebnis ließe sich durch Verwendung eines elektrischen Heizkörpers nebst Ventilators als Wärmeverteiler verbessern.

Genauere und zahlenmäßige, aber unterschiedliche Werte der Wärmeleitfähigkeit feuerfester Materialien wurden unter anderen festgestellt 1. von Wologdine¹⁾, modifiziert nach Péclet, vervollkommenet von Goerens mit Gilles²⁾, nicht ganz erreicht von Dougall mit Hodsmann und Cobb³⁾, 2. von Nusselt⁴⁾, ausgebaut

¹⁾ Wologdine, *Revue de Metallurgie* **1909**, 767 ff.; *Stahl und Eisen* **1909**, 1222; *Sprechsaal* **42**, Nr. 42/43, 1909.

²⁾ Goerens, 34. *Versammlungsber. d. Ver. Deutsch. Fabrikanten feuerfester Produkte* **1914**, 92, 134, 144; Goerens und Gilles, *Ferrum* **1914**, 1, 17.

³⁾ Dougall, Hodsmann, Cobb, *The Iron and Coal Trades Review* **1915**, 889; *Stahl und Eisen* **1915**, 834, **1918**, 1205.

⁴⁾ Nusselt, *Mitteilungen über Forschungsarbeiten* **1908**, 906, **1909**, H. 63/64, 25; *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure* **52**, Nr. 23; 1908; *technologische Mitteilungen d. bayr. Gewerbe-Museums Nürnberg* **1906**.

von van Rinsum¹⁾, fortgesetzt von Henky, 3. von Heyn mit Bauer und Wetzel²⁾.

Die Autoren zu 1) und 2) arbeiten beim stationären Zustand, zu 1) unter calorimetrischer Messung der Wärmemenge auf der Kühlungsseite, zu 2) unter Berechnung der von elektrischen Heizkörpern ausgesandten Wärmemenge, während die Ermittlung zu 3) bei veränderlichem Wärmestrom stattfindet und sich auf Auswertung der Temperaturleitfähigkeit a^2 erstreckt, woraus sich λ wie oben berechnet.

Wologdine und Goerens messen die Temperatur mit in verschiedenen tiefe, möglichst zentrale Bohrlöcher eingelassenen Thermoelementen; während aber ersterer besonders hergerichteter Versuchskörper bedarf, bildet letzterer aus zwei läuferseits zusammenstoßenden und zwei eben-solchen darüber gelegten Normalsteinen eine Versuchsplatte von $25 \times 25 \times 12$ cm. Eine Mariottesche Flasche sorgt für konstanten Wasserzufluß zum daraufsetzenden Calorimeter, dessen minutliche Wasserdurchflußmenge P (in Kubikzentimeter) von Zeit zu Zeit am Abfluß durch Meßzylinder kontrolliert wird, wie auch zwei Thermometer die Wasserein- und -austrittstemperatur t_1 bzw. t_2 anzeigen; die durch eine dem Calorimeterboden entsprechende Fläche S (in Quadratzentimeter) des Prüflings geströmte sekundliche Wärmemenge Q (in Grammcalthorien) ist dann:

$$Q = \frac{P(t_2 - t_1)}{60}.$$

Ist ferner l (in Zentimetern) die wärmedurchlaufene Strecke, T_0 bzw. T_n die von den Thermoelementen an der Unterfläche bzw. in den Bohrlöchern nach Eintritt des stationären Zustandes angezeigte Temperatur³⁾, so ist die Wärmeleitfähigkeit λ :

$$\lambda = \frac{Ql}{S(T_n - T_0)}.$$

Die ganze Vorrichtung setzt Goerens samt elektrischer Heizplatte in eine mit Kieselgur isolierte Kiste. Wie Heyn nachwies, tritt jedoch der stationäre Zustand gar nicht oder erst nach sehr langer Zeit ein, da keramische Produkte sich selbst bei niedrigeren Versuchstemperaturen als dem ursprünglichen Brenngrad infolge Nachbrennens während des Versuchs sehr beharrlich ändern.

Die Heynsche Versuchsanordnung⁴⁾ ist aus Fig. 26 ersichtlich. 25 Normalsteine aus dem zu prüfenden Material werden gleichlaufend

¹⁾ van Rinsum, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure 1918, 601ff. Derselbe, Die Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Steinen bei hohen Temperaturen, sowie von Dampfschutzrohren und Mauerwerk, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, H. 228.

²⁾ Heyn, Bauer, Wetzel, Mitteilungen des Materialprüfungsamtes Berlin-Lichterfelde-West 1914, H. 2 u. 3, S. 89/198; Tonindustrie-Zeitung 38, Nr. 128; 1914; Sprechsaal 52, Nr. 51; 1919; Silicat-Zeitschr. 1914, Nr. 11, S. 216; s. a. Zeitschrift d. V. Deutsch. Ingenieure 63, 69, 118, 435, 1042; 1919; ferner: Mitteilungen d. Materialprüfungsamtes Berlin-Lichterfelde-West, 1919, H. 3/4, S. 266; H. 5/6, S. 335.

³⁾ Die Lufttemperatur, gemessen an den Klemmen, ist bekanntlich entweder zuzuschlagen oder durch entsprechende Verschiebung der Galvanometerskala zu berücksichtigen.

⁴⁾ Vgl. auch: Simonis, Beitrag zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schamotteziegeln. Sprechsaal 41, Nr. 40; 1908.

in 5 Hochkantschichten zu einem Steinbündel zusammengebaut, und meist durch ein gleiches Bündel verlängert¹⁾; die Steine der mittleren Schicht sind zwecks Durchführung von Thermoelementen in Höhe der Längsachse X, X, von der Flachseite her mit durch den ganzen Block hindurchgehenden Bohrlöchern versehen, die von der vorderen Kopfseite x_0 um $x = 1,5$, $x = 3$, $x = 5$, $x = 7$, $x = 10$ und $x = 15$ cm entfernt sind. Die Lötstellen kommen genau in die Längsachse (X-Achse) des mittleren und eigentlichen Versuchssteins zu liegen. In die vordere Kopf-

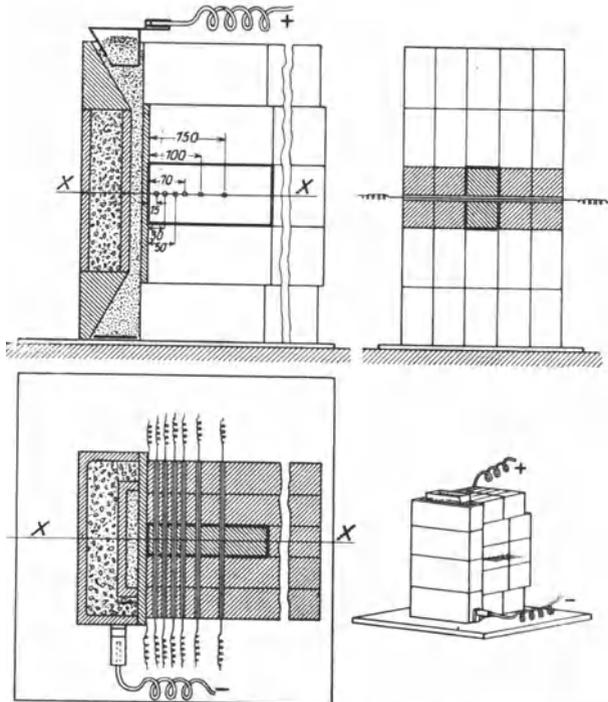


Fig. 26. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

seite des Steinbündels ist eine Heizplatte aus feuerfestem keramischem Werkstoff bündig eingesetzt. Auch zwischen dieser und dem Kopf (also bei x_0) befindet sich in der X-Achsen Spur ein Thermoelement. Eine nach rückwärts feuerfest verwahrte und entsprechend isolierte Kohlen-grieß-Heizschicht von 20 cm Stärke umspült in ihrem erweiterten oberen Teil die positive Kupferelektrode von der Form eines rechteckigen Trichters, in welchen nach Bedarf Kohlen-grieß nachgegeben werden kann, während in den ebenso erweiterten unteren Raum die negative, als Platte ausgebildete Kupfergegenelektrode eingebettet ist. Der Strombedarf ist bis 45 Ampere bei 220 Volt und wird durch einen Widerstand reguliert.

¹⁾ Es genügt, wenn die den eigentlichen Versuchsstein umgebenden Nachbarsteine aus demselben, die übrigen aber aus ähnlichem Material sind.

Zur Beobachtung gelangen lediglich die minutlichen Temperaturangaben u der Thermoelemente¹⁾, die zu einer für jedes Element konstruierten Temperatur-Zeitkurve mit den gemeinsamen Koordinaten u (Temperatur) und t (Zeit) vereinigt werden;

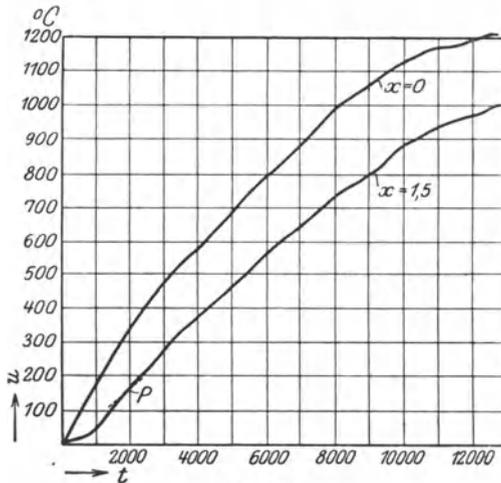


Fig. 27.

— t - u -Linien beobachtet.
- - t - u'' -Linie, berechnet für $a^2 = 0,0030$.

und zwar genügen die Daten für $x = 0$ und $x = 1,5$ cm bereits zur Auswertung des Kurvenbildes (Fig. 27) der nach ihren Elementen benannten u - t -Linien.

Gleichzeitig wird für $x = 1,5$ cm auch eine u - t -Kurve rechnerisch ermittelt, indem man umgekehrt für a^2 einen geschätzten Näherungswert (etwa 0,0030) als gegeben einsetzt und die der zugehörigen Zeit t entsprechenden u'' -Werte als gesucht berechnet. Die Kurvenelemente t und u'' liefern dann Punkte, deren Verbindung die berechnete

Temperaturzeitkurve darstellt. Ein Vergleich der experimentellen mit der rechnerisch ermittelten Kurve zeigt, welcher Wert von a^2 der richtige ist, und an welchem Punkt ersterer im Falle von variablem a^2 in einen anderen überwechselt. Diese Ermittlung der rechnerisch-konstruktionsmäßigen u - t -Linie erfolgt nach einem mit graphischen Methoden kombinierten Verfahren auf Grund der in den „Mitteilungen“ (a. a. O.) genauer belegten Formel:

$$u'' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} \varphi \left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2} \right) e^{-\mu^2} d\mu$$

Hierin bedeutet u'' die unter der Voraussetzung $a^2 = \text{konstant}$ zu berechnende Temperatur, φ eine graphisch zu ermittelnde Funktion des Klammerausdrucks, μ^2 eine Variable vom Mindestwert $\frac{x^2}{4a^2t}$ und e die natürliche Zahl ($= 2,71828\dots$). Aus obiger Gleichung wird u'' mittels besagter graphischer Methode ausgewertet.

Man beginnt mit Berechnung des konstanten Teils der Klammer: $\frac{x^2}{4a^2}$, der für angenommenes $a^2 = 0,0030$ bei $x = 1,5$ cm hier =

¹⁾ Klementemperatur berücksichtigen!

$\frac{1,5^2}{4 \cdot 0,0030} = 187,5$ beträgt; ferner ermittelt man den Mindestwert von $\mu^2 = \frac{x^2}{4a^2 t}$, wobei man sich einstweilen auf $t = 1500$, $t = 2000$ und $t = 2500$ Sek. beschränkt und nur dann auf größere oder kleinere t -Werte übergeht, wenn die auf dieser Grundlage berechneten u' -t-Kurven keinen Schnittpunkt mit der experimentellen u -t-Linie liefern, die Konvergierungsrichtung aber einen solchen erwarten läßt. Es wäre demnach $\mu^2 = 0,125$ für $t = 1500$ Sek. bzw. $= 0,09375$ für $t = 2000$ Sek. und endlich $= 0,075$ für $t = 2500$ Sek. Beginnend mit dem kleinsten dieser Werte für μ^2 , nämlich $0,075$ und in stufenweise vergrößerten Abständen bis 100 aufsteigend, setzt man nun die Werte für μ^2 in die erste Kolonne einer Tabelle; daneben sodann die daraus errechneten Werte für $\frac{x^2}{4a^2\mu^2}$ und $e^{-\mu^2}$, den Faktor nach der Klammer. Da eine solche Tabelle, einmal aufgestellt, dauernd, d. h. für jedwede Wärmeleitfähigkeitsbestimmung mit $a^2 = 0,0030$ Gültigkeit hat, so möge diese nebst einiger weiteren, den „Mitteilungen“ (a. a. O., S. 140) entnommen folgen¹⁾.

Tabelle I.

Tabelle zur Berechnung der u -t-Linien für $a^2 = 0,0030$; $x = 1,50$ cm.

$$\frac{x^2}{4a^2} = 187,5.$$

$\mu^2_{\min} = \frac{x^2}{4a^2 t} =$		t = 1500 Sek.		t = 2000 Sek.		t = 2500 Sek.	
		0,125		0,09375		0,075	
μ^2	μ	$\frac{x^2}{4a^2\mu^2}$	$e^{-\mu^2}$	μ^2	μ	$\frac{x^2}{4a^2\mu^2}$	$e^{-\mu^2}$
0,075	0,274	2500	0,928	0,220	0,469	852	0,803
0,080	0,283	2344	0,923	0,250	0,490	750	0,779
0,085	0,291	2206	0,918	0,275	0,524	682	0,760
0,090	0,300	2083	0,914	0,300	0,548	625	0,741
0,09375	0,306	2000	0,910	0,350	0,592	536	0,705
0,095	0,308	1974	0,909	0,400	0,632	469	0,670
0,100	0,316	1875	0,905	0,500	0,707	375	0,607
0,105	0,323	1786	0,904	0,600	0,775	312	0,549
0,110	0,332	1705	0,896	0,800	0,894	234	0,449
0,115	0,339	1630	0,895	1,00	1,000	187	0,368
0,120	0,346	1562	0,887	1,21	1,100	155	0,298
0,125	0,353	1500	0,883	1,44	1,200	130	0,237
0,130	0,361	1442	0,878	2,00	1,414	94	0,135
0,135	0,367	1389	0,874	3,00	1,732	62	0,050
0,140	0,374	1339	0,869	4,00	2,000	47	0,018
0,150	0,387	1250	0,861	5,00	2,236	37	0,007
0,160	0,400	1172	0,852	6,67	2,600	28	0,001
0,170	0,412	1103	0,844	8,00	2,828	23	0,00003
0,180	0,424	1042	0,835	50	7,071	4	0
0,190	0,436	987	0,827	100	10,000	2	0
0,200	0,447	937	0,819				

¹⁾ Für jedes andere a^2 sind besondere Tabellen zu berechnen.

Tabelle II. Werte von $t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}$ in Sek.

μ^2	für t = 1500 Sek.	für t = 2000 Sek.	für t = 2500 Sek.	μ^2	für t = 1500 Sek.	für t = 2000 Sek.	für t = 2500 Sek.
0,075	—	—	0	0,220	648	1148	1648
0,080	—	—	156	0,250	750	1250	1750
0,085	—	—	294	0,275	818	1318	1818
0,090	—	—	417	0,300	875	1375	1875
0,09375	—	0	500	0,350	964	1464	1964
0,095	—	26	526	0,400	1031	1531	2031
0,100	—	125	625	0,500	1125	1625	2125
0,105	—	214	714	0,600	1188	1688	2188
0,110	—	296	796	0,800	1266	1766	2266
0,115	—	370	870	1,000	1312	1812	2312
0,120	—	438	938	1,210	1345	1845	2345
0,125	0	500	1000	1,440	1370	1870	2370
0,130	58	558	1058	2,000	1406	1906	2406
0,135	111	611	1111	3,000	1438	1938	2438
0,140	161	661	1161	4,000	1453	1953	2453
0,150	250	750	1250	5,000	1463	1963	2463
0,160	328	828	1328	6,760	1472	1972	2472
0,170	397	897	1397	8,000	1477	1977	2477
0,180	458	958	1458	50	1496	1996	2496
0,190	513	1013	1513	100	1498	1998	2498
0,200	562	1062	1562				

Obige Tabelle II enthält die Werte für den Klammerausdruck. In einer weiteren Tabelle III stellt man die Werte von $\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)$ in °C für, wie in Tabelle I und II steigendes μ^2 zusammen. Da φ vom Verlauf der experimentellen t-u-Linie für $x = 0$ abhängig ist, bis jetzt aber aus technischer Unzulänglichkeit der Heizvorrichtung ein für alle Versuche gleiches Steigen dieser Kurve nicht zu erzielen ist, muß diese Tabelle auf Grund einfacher Messungen von Fall zu Fall angelegt werden, weshalb nur der Kopf zu Tabelle III, wie folgt, wiedergegeben sei:

Kopf zu Tabelle III. Werte von $\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)$ in °C.

μ^2	für t = 1500 Sek.	für t = 2000 Sek.	für t = 2500 Sek.
0,075	—	—	0
⋮	—	—	⋮
0,09375	—	0	⋮
⋮	—	—	⋮
0,125	0	⋮	⋮
0,130	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮

Die in Tabelle III einzusetzenden Werte erhält man aus der in möglichst großem Maßstab zu zeichnenden Fig. 27, indem man die entsprechenden aus Tabelle II entnommenen Größen für den Klammersausdruck als Längen auffaßt und diese im Maßstab der Fig. 27 dort als Abszisse aufträgt; die zugehörige Ordinate des senkrecht darüberliegenden Punktes der experimentellen u-t-Linie für $x = 0$ ist der jeweils gesuchte Wert für $\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)$ in $^{\circ}\text{C}$.

In einer Tabelle IV ordnet man darauf die Produkte $\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)e^{-\mu^2}$, die man durch Multiplikation der korrespondierenden Größen für gleiches μ^2 aus Tabelle I ($e^{-\mu^2}$) und III ($\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)$) erhält, trägt aber in die erste Kolumne statt μ^2 das diesem entsprechende μ selbst ein, welches für den weiteren Rechengang benötigt wird.

Kopf zu Tabelle IV.

Werte von $\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2}\right)e^{-\mu^2}$

μ	für $t = 1500$ Sek.	für $t = 2000$ Sek.	für $t = 2500$ Sek.
0,274	—	—	0
·	—	·	·
0,306	—	0	·
·	—	·	·
0,353	0	·	·
0,361	·	·	·
·	·	·	·
·	·	·	·

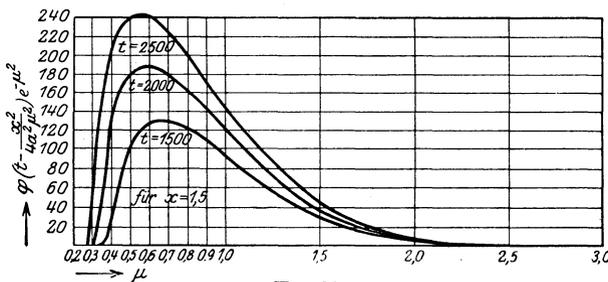


Fig 28.

Auf Grund des Zahlenmaterials der Tabelle IV entwirft man danach auf Millimeterpapier in gemeinsamem Koordinatensystem für $t = 1500$,

$t = 2000$, $t = 2500$, je eine Kurve, indem man für die Abszisse den Maßstab $1 \text{ mm} = 0,01 \mu$ und die Ordinate $1 \text{ mm} = 2^\circ \text{ C}$

$$\left(\text{also} = 2\varphi \left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2} \right) e^{-\mu^2} \right)$$

wählt, wodurch das überhöhte Kurvenbild eine vorteilhaftere Gestalt gewinnt. Mißt man jetzt (Fig. 28) die von der Abszissenachse und je einer dieser Kurven eingeschlossene Fläche mittels Planimeters oder durch Auszählen der Quadratmillimeter und rechnet den Inhalt dem angewandten Maßstab gemäß durch Multiplikation mit $0,01 \cdot 2 = 0,02$ in die tatsächliche Größe um, so erhält man den Wert des eingangs angeführten Integrals:

$$\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi \left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2} \right) e^{-\mu^2} d\mu$$

und durch Multiplikation desselben mit $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ endlich u'' für $t = 1500$ Sek., $t = 2000$ Sek., $t = 2500$ Sek. In einer Tabelle V wird auch dieser Vorgang übersichtlich geordnet verzeichnet:

Tabelle V¹⁾.

$$\text{für Fläche } F = \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi \left(t - \frac{x^2}{4a^2\mu^2} \right) e^{-\mu^2} d\mu$$

	$t = 1500$ Sek.	$t = 2000$ Sek.	$t = 2500$ Sek.
F, gemessen	5041 qmm	7378 qmm	9757 qmm
F · 0,02 (tatsächl. Größe).	100,8	147,5	195,1
$u'' = F \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}$	113,5° C	1,663° C	220° C

Mittels dieser 3 Werte von u'' lassen sich 3 Punkte im Koordinatennetz (Fig. 27 bzw. 29) festlegen, deren Verbindung die gesuchte u'' -t-Linie darstellt. Besagte berechnete Kurve liefert mit der experimentellen u-t-Linie meist einen Schnittpunkt P. Legt man in diesem Punkt an beide Kurven die Tangente, so ist (Fig. 29) der Schnittwinkel derselben mit der Abszissenachse für $u''-t = \omega''$ und für $u-t = \omega$ und der korrigierte, verbesserte Wert von a^2 gleich dem Näherungs- $a^2 \cdot \frac{\text{tg } \omega}{\text{tg } \omega''}$; da

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich auf die u'' -t-Kurve in Fig. 27 u. 29.

aber $\operatorname{tg} \omega = \frac{u}{t}$ bzw. $\operatorname{tg} \omega'' = \frac{u}{t'}$, so wird $\frac{\operatorname{tg} \omega}{\operatorname{tg} \omega''} = \frac{x \cdot t'}{t \cdot x}$ und folglich $a^2_{\text{korrig.}} = \frac{a^2_{\text{Näherw.}} \cdot t'}{t}$, also nach Fig. 29 = $0,0030 \frac{1420}{1250} = 0,0035$.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen angenommenem und tatsächlichem a^2 sind nun 3 Fälle möglich: Ist 1. a^2 tatsächlich konstant und zufällig genau der Annahme gleich, so werden sich experimentelle und berechnete u-t-Linie decken; wenn aber 2. zwar für a^2 Konstanz besteht, jedoch das in Rechnung gestellte a^2 größer oder kleiner ist als der experimentelle Wert dafür, so wird die berechnete parallel zur beobachteten t-u-Linie verlaufen, und kann das tatsächliche a^2 aus 2 solcher Parallellinien durch Inter- oder Extrapolation, wie unten angeführt, bestimmt werden; insofern aber 3. a^2 der Temperatur und dem eventuellen Nachbrand entsprechend variabel ist, kreuzen sich, wie in obigem Beispiel, die beiden Kurven, und das wie oben ermittelte und verbesserte a^2 gilt nur als Mittelwert für die Temperatur des Schnittpunktes. Man setzt dann ein jeweils etwas verändertes a^2 und eine andere Temperaturgruppe in die Berechnung ein, die nach Maßgabe des verlangten Genauigkeitsgrades ein- oder mehr-

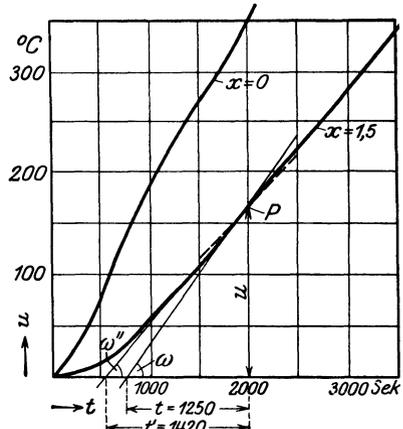
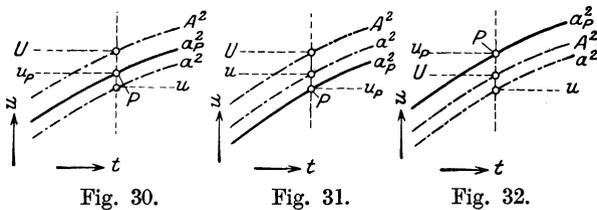


Fig. 29.

— t-u-Linien, beobachtet.
 t-u''-Linie, berechnet für $a^2 = 0,0030$.



mals zu wiederholen ist, und so auch für andere Temperaturintervalle ein mittleres a^2 liefert.

Bezeichnet man zwecks Inter- bzw. Extrapolation (für Fall 2) die berechnete höhere bzw. tiefere Temperaturleitfähigkeitszahl: A^2 bzw. a^2 und die gesuchte für Punkt P (s. Fig. 30, 31, 32) mit a^2_p , endlich die diesen Dreien entsprechenden Temperaturen mit U, u, und u_p , so ist die gesuchte Temperaturleitfähigkeit a^2_p für die einzelnen in Fig. 30–32 vergegenwärtigten Situationen:

nach Fig. 30:

$$a^2_{\text{P}} = a^2 + \frac{(A^2 - a^2) \cdot (u_{\text{P}} - u)}{(U - u)},$$

nach Fig. 31:

$$a^2_{\text{P}} = a^2 - \frac{(A^2 - a^2) \cdot (u - u_{\text{P}})}{(U - u)}$$

und nach Fig. 32:

$$a^2_{\text{P}} = A^2 + \frac{(A^2 - a^2) \cdot (u_{\text{P}} - U)}{(U - u)}.$$

Sobald aber einmal a^2 auf irgendeine Weise bekannt ist, ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit λ aus der Seite 697 angeführten Beziehung:

$$a^2 = \frac{\lambda}{r \cdot c}, \text{ also } \lambda = a^2 r c^1).$$

d) Schmelzpunkt und Feuerfestigkeit.

Während chemisch einheitliche Körper, besonders Metalle einen ziemlich markanten Temperaturpunkt aufweisen, an dem sie beim Erwärmen vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen, und der als Knick in der Temperatur-Zeitkurve zum Ausdruck kommt, besitzen die als feste Lösungen anzusehenden Glasuren, wie die Gläser nur ein bald engeres, bald weiteres Schmelzintervall, indes keramische Scherben sogar häufig nur eine ihrer Komponenten aus einem zurückbleibenden, noch widerstandsfähigen Gerippe ausfließen lassen. Ferner ist der Schmelzzustand keramischer Körper nicht eine Funktion der Temperatur allein, sondern auch der Schnelligkeit des Temperaturanstiegs²⁾, also der Zeit sowie der (oxydierenden, reduzierenden oder neutralen) Ofenatmosphäre, der Korngröße und des Mischungsgrades der Bestandteile. Auf Grund dieser Überlegung sieht man darum auch bei Charakterisierung der gesamten Brennstadien, wie Sinterung, Dichtbrand, Erweichungspunkt, Schmelzpunkt, praktisch von einer genauen Temperaturangabe nach Celsiusgraden ab und bezieht die Beobachtungen auf Vergleichskörper, auf die die äußeren Schmelzeinflüsse tunlichst ähnlich reagieren wie auf die Prüflinge. Die zu diesem Zweck von Bischof einst eingeführten 7 Normaltone, die übrigens nur das unten noch näher definierte „feuerfeste“ Gebiet umfaßten und als Naturprodukte zwar den Vorteil innigster Mischung der einzelnen Schicht, dagegen den Nachteil der Ungleichartigkeit von Schicht zu Schicht und daher der Unsicherheit nach Erschöpfung gewisser Lagen besaßen, sind jetzt durchweg durch die jedermann zugänglichen, aus nahezu gleichmäßig reinen und unerschöpflichen Rohmaterialien in der Chemisch-Technischen Versuchsanstalt der Berliner Porzellanmanufaktur hergestellten und stets kontrollierten „Segerkegel“ (S.K.) ersetzt (vgl. Bd. I, S. 248).

¹⁾ r = Raumbgewicht, c = spez. Wärme.

²⁾ R. Rothe, Ber. d. Ver. Deutsch. Fabr. feuerf. Prod. 27, 60; 1907; Hoffmann, ebenda 29, 45; 1909; 31, 53; 1911.

Von diesen Segerkegeln, die nicht nur im Laboratoriumsofen, sondern auch bei Kontrolle der Betriebsöfen zum Verfolgen und Erkennen der einzelnen Brennstadien und des Feuerfortschritts dienen, setzt man eine zweckmäßige Anzahl und Reihenfolge lotrecht nebeneinanderstehend in die Ofen ein und beobachtet den Moment, in dem der maßgebende, sich neigende Kegel mit der gekrümmten Spitze den Boden berührt, d. h. „gefallen“ ist. Die niedrigeren Nummern sind alsdann mehr oder weniger niedergeschmolzen oder breit ausgelaufen — ganz niedere Nummern unter anfänglicher Aufblähung —, während die nächst höhere an der Spitze leicht gekrümmt erscheinen darf (Fig. 33). Natürlich muß ungleiche Wärmeverteilung im Brennraum durch Stichflammen oder einseitige Strahlung vermieden werden.

Zwecks Bestimmung des Schmelzpunktes oder richtiger: des Widerstands gegen Schmelzwirkung schlägt oder sägt man aus dem zu untersuchenden Scherben Splitter heraus, die man mittels Beißzange oder durch Behauen und Schleifen den Maßen der Segerkegel möglichst ähnlich gestaltet. Manchmal werden auch die Scherben gepulvert und mit Bindemitteln wie Stärke, Dextrin, Tragant u. dgl. in entsprechenden Formen zu Kegelkörpern verarbeitet; doch ist das letztere nur zu gewissen Vergleichszwecken statthaft, weil Korngröße und Mischungsgrad der Bestandteile dadurch verändert werden. Wie der Ausschuß „Feuerfest“ des Vereins

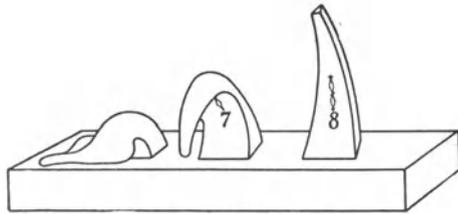


Fig. 33. Segerkegel.

deutscher Fabriken feuerfester Produkte vorschlägt, soll denn auch der Schmelzpunkt eines nur nach ersterem Verfahren erhaltenen Probekörpers als überschritten gelten, sobald letzterer, sei es im ganzen, sei es auch nur in einzelnen, gleichmäßig im Scherben verteilten Bestandteilen zu schmelzen beginnt, oder ausseigert; und zwar ist nicht nur die Beschaffenheit der Oberfläche, sondern auch die der Bruchfläche zur Beurteilung heranzuziehen und der Gang des bereits heißen Ofens so zu leiten, daß in 30 Minuten der Schmelzpunkt erreicht ist. Der so erhaltene Schmelzpunkt wird zahlenmäßig ausgedrückt durch die Nummer des Kegels, der in diesem Augenblick nicht nur Schmelzerscheinung aufweist, sondern auch tatsächlich gefallen ist, d. h. mit der Spitze den Boden berührt hat oder ihn berührt hätte, wenn er nicht durch Zufall an der Tiegelwand angeschmolzen wäre. (Letzteres kommt häufig bei Verwendung des unten angeführten Devilleschen Gebläseofens vor.) Zur Vermeidung von Trugschlüssen ist die Anfertigung von mehreren einwandfreien Kontrollbestimmungen stets ratsam.

Obwohl der Begriff „feuerfest“ nur ein relativer sein kann, so hat man doch nach Maßgabe obiger Methode den S.K. 26 als unterste Grenze der Feuerfestigkeit festgesetzt, da Temperaturen und Schmelzbean-

spruchungen von solcher Höhe nicht zu häufig von großtechnischen Feuerungsanlagen überschritten werden.

Die Schmelzpunktbestimmung kann für niedere und mäßig hohe Temperaturen in einem beliebigen Laboratoriumsofen vorgenommen werden, der durch Verwendung von Muffeln oder Kapseln sowie seine konstruktive Eigenart eine allseits gleichmäßige Wärmeverteilung im Prüfungsraum garantiert. So erreicht man z. B. im Segerofen (Fig. 34) mit Leuchtgas von 5000 W.E. ca. S.K. 15, im ähnlichen Heineckeofen (Bd. I, S. 49) ohne Preßluft ca. S.K. 20 und mit Preßluft ca. S.K. 30. Ungünstig, besonders in etwas höheren Temperaturen, ist bei diesen Spielarten die nur von oben mögliche Beobachtung des Brennraumes. Leichter arbeitet man daher mit dem Heinecke-

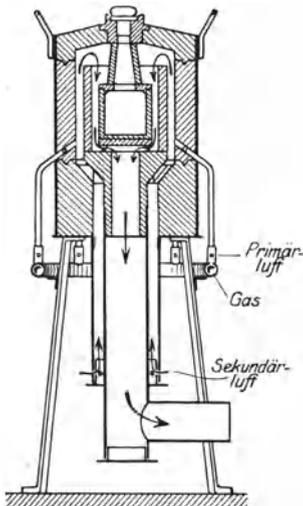


Fig. 34. Segerofen.

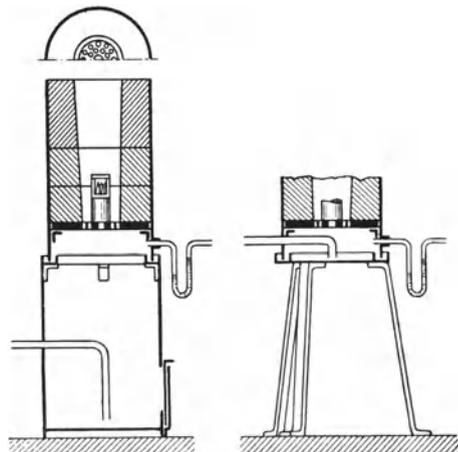


Fig. 35. Devillescher Ofen.

Muffelofen des Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin, oder denen von Issem, Berlin-Pankow, von Dujardin, Düsseldorf (mit Mékerbrennern), von Barthel, sowie von der Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M. Diese Ausführungen gestatten den Einsatz von vorne zu überblicken. Für hohe Temperaturen aber, also besonders für das feuerfeste Gebiet ist der Deville- und auch der elektrische Ofen, wie ihn Ricke und Simonis entwickelten, im Gebrauch. Namentlich auf ersteren beziehen sich denn auch in erster Linie die oben angeführten Vorschläge des Ausschusses „Feuerfest“ über die Erhitzungsdauer. Dieser Devillesche Ofen (Fig. 35) stellt im wesentlichen einen Gebläseschachtofen von ca. 35 cm Höhe dar, dessen Brennraum sich nach unten konisch verjüngt. Der zylindrische Blechmantel wird durch eine starke schmiedeeiserne Siebplatte in einen kleineren unteren und einen größeren oberen

Teil getrennt. Der obere ist in der heißesten Zone, am Schachtgrunde, mit zwei hydraulisch gepreßten Magnesitringen gefüttert und der Rest mit Magnesiastampfmasse (90 Teile bis zur Sinterung gebrannter Magnesit + 10 Teile Zettlitzer Kaolin) oder für höhere Temperaturen von S.K. 36—39 mit Dynamidon¹⁾ unter Verwendung eines Holzkernes ausgestampft. Der untere Teil trägt einen Stutzen als Windeinlaß und einen anderen für den Druckmesser, eine mit Wasser oder besser mit Glycerin beschickte gläserne U-Röhre. Der Ofen wird durch Verschmieren mit einem mageren, schwindungsarmen Ton gegen den Dreifußteller hin abgedichtet, auf dem er ruht, und gegen dessen Mittelpunkt der Wind durch ein entsprechend nach unten gebogenes Knierohr geblasen wird, so daß er mehrfach gebrochen, in erforderlichem konzentrisch gleichmäßigem Strom die Siebplatte passiert. Als Winderzeuger dient ein Treibblasebalg oder besser ein elektrisch getriebenes einstufiges Gebläse bzw., wenn vorhanden, Preßluft aus der Leitung. Es empfiehlt sich, als Windpuffer einen Windkessel vorzuschalten, der dann gleichzeitig auch den Ofen und den Windeinlaß mit Knierohr tragen kann. Für Arbeiten mit kleinen Segerkegeln wählt man Öfen von 10 cm, bei Verwendung großer Kegeln solche von 13 cm mittlerem lichten \varnothing , sowie entsprechende zylindrische Tiegel von 4,5 cm \varnothing und 5 cm Höhe bzw. 6,5 cm \varnothing und 8 cm Höhe. Wenn man auch durchschnittlich mit dem kleineren Format auszukommen pflegt, so bedient man sich doch gern für Prüfung von Schamottesteinen des größeren und erleichtert sich dabei das Anfertigen der Probekörper durch Wahl einer prismatischen Form von $1 \times 1 \times 6$ cm für die Letzteren.

Die Tiegelmasse ist aus Aluminiumoxyd + Zettlitzer Kaolin 1:1 zu Schamotte gebrannt und mit einem verformungsbedingtem Kaolinminimum verarbeitet oder besteht aus Magnesia bzw. neuerdings aus Dynamidon. Magnesiatiegel sind vor Gebrauch innen mit Aluminiumoxyd oder Kaolin auszukleiden, um die Flußmittelwirkung der in hohen Temperaturen zerstäubenden Magnesia auf den berührenden Inhalt zu vermeiden.

Die Probestücke setzt man mit den mutmaßlichen Kegelnummern und vorteilhaft mit einem zur Orientierung dienenden hochfeuerfesten Markierungskörper in bunter Reihe derart in den etwa 6 mm hoch mit Aluminiumoxyd bzw. diesem + Zettlitzer Kaolin als Bettungsmasse beschickten Tiegel, daß, was sehr wesentlich ist, Proben und Kegel von der Tiegelwand gleichen Abstand haben. Man drückt sie dabei, wenn nötig, unter Zuhilfenahme einer Pinzette sacht in die Einbettungsmasse, verschließt dann das zum Durchwerfen der Brennmaterialrückstände nach dem Brande vorgesehene große Zentralloch in der Siebplatte des Ofens unter Benutzung einer langschenkligen Tiegelzange mit einem massiven, hochfeuerfesten Schamotteuntersatz von tiegelähnlicher Außenform und Abmessung, setzt vorsichtig und verwackelungsfrei den beschickten Tiegel genau zentral darauf und verschließt mit einem zugehörigen scheibenförmigen Deckel. Für hohe Temperaturen wird auch

¹⁾ Dynamidon-G. m. b. H., Mannheim-Waldhof.

empfohlen, die ganze Montierung auf dem Deckel oder Untersatz vorzunehmen und den Tiegel dann darüber zu stülpen. Dadurch wird wohl die Arbeit des Aufbaus und meist auch des Öffnens nach dem Brennen erleichtert sowie die Sicherheit gegen Schlacken- und Ascheeindringen erhöht, aber die Kontrolle über den allseits gleichen Abstand von der Tiegelfwand und die endgültige Vergewisserung, daß kein Kegel beim Tigelsetzen umgestoßen ist, unmöglich.

Der Ofen wird hierauf, sofern er kalt ist, mit etwa 30 g entzündetem Papier beschickt, der Blasebalg mit etwa 25 Hub/Minuten bzw. die Preßluft von 0,5 auf 5 cm W.S. allmählich steigend in Tätigkeit gesetzt, während 200 g Holzkohle von Haselnußgröße in einem ausgewogenen Raummaß abgeteilt und aufgegeben werden. (Statt dessen kann man auch 100 g Holzkohle mit 100 g anderweitig zum Glühen gebrachter eingeben.) Sobald diese brennt, wird (für S.K. 26) 900 g Retortengraphit von Größe der Holzkohlen (etwa 600 Stück = 1 kg) gleichmäßig verteilt nachgegeben (Vorsicht für den Tigeldeckel!) und der Blasebalg auf etwa 50 Hub/Minuten bzw. die Preßluft auf 5–7 cm W.S. gebracht. Die Gase der bläulichen, stark SO_2 -haltigen Flamme werden, falls der Ofen nicht im Freien steht, durch einen Abzugstrichter abgeführt. Nach 30 Minuten soll der Tiegel aus dem zusammensinkenden, zwischen Tiegel und Schachtwand gleichförmig heruntergleitenden Brennstoff zum Vorschein kommen. Der dann herauszunehmende Tiegel darf äußerlich keine einseitig stärkere oder schwächere Feuerwirkung durch Verfärbung oder Schmelzung verraten oder durch Sprünge, sowie einen geworfenen bzw. verschobenen Deckel ein übermäßiges Eindringen von Reduktionsgasen oder gar von Kohle und Flußwirkung erzeugender Asche aufweisen, widrigenfalls der Versuch auszuschneiden und zu wiederholen ist. Vor der zweiten Beschickung des jetzt warmen Ofens werden alle Kohlenrückstände durch obenbesagte Zentralöffnung in den unteren Raum befördert, von wo sie von Zeit zu Zeit durch Abheben des Ofens oder besser durch einen besonders anzubringenden winddichten Schieber entfernt werden, um den Wind nicht zu hemmen und keine unnötigen Flugaschemengen in den Brennraum zu befördern. Der Ofen wird darauf in analoger Weise gesetzt und mit Brennstoff bedient; doch entzündet sich die Holzkohle meist gleich an dem noch glühenden Ofeninnern. An Retortengraphit ist, der Vorwärmung entsprechend, um 200–300 g abzubereiten, dagegen für jeden folgenden gesteigerten Schmelzversuch um 25–50 g pro S.K. zuzulegen und die Windpressung derart anzupassen, daß in abermals 30 Minuten der Tiegel erscheint.

Den Nachteil, den Einsatz während des Brennens nicht beobachten zu können, die unsaubere Hantierung mit Kohle, die Schlackeneinwirkung auf den Tiegel sowie die Belästigung durch Flugasche und hustenreizende Abgase vermeidet der elektrische Kohlengrieß-Widerstandsofen, der zudem genauer regulierbar und nicht von Zufallsmomenten wie dem richtigen Treffen der Kohlen- und Windmengen abhängig ist. Dank der dauernden Beobachtungsmöglichkeit können mit diesem Ofen mehrere Bestimmungen in einem Brand gleichzeitig ausgeführt werden. Allerdings herrscht auch hier in der Brennzone noch

immer eine Reduktionsatmosphäre, die den Schmelzpunkt stets etwas herabdrückt. Der Brennraum des in Fig. 36 dargestellten Ofens wird von einem 6 cm weiten und 53 cm langen Schamotterrohr umschlossen, dessen Schmelzpunkt über S.K. 40 liegt. Es steckt konzentrisch in einem aus zwei Teilen bestehenden dickwandigen und blechummantelten Schamottehohlzylinder, dessen lichte Weite von 25 cm sich 15 cm von beiden Enden einwärts auf 15 cm verengt. Diese 20 cm lange Verengung bildet die eigentliche Heizzone, während die weiteren und daher kälter bleibenden Teile an beiden Enden die zwei gestaltsgleichen, als Kegelstumpfmäntel ausgebildeten Eisenblechelektroden aufnehmen. Die untere derselben ruht auf einer kreisringförmigen Schamotteplatte, die den Hohlraum zwischen äußerem Ofenfutter und innerem Schamotterrohr, mit Freilassung der Öffnung des letzteren, nach unten abschließt und von einer asbestgefütterten Eisenplatte getragen wird; die obere aber lagert auf einem 5 cm hohen und 2 cm starken Graphitkohlering. Der ganze Hohlraum ist mit entstaubtem $\frac{1}{2}$ –1 mm großem Graphitkohlengrieß als Widerstandsheizmasse satt ausgefüllt und oben in gleicher Weise wie unten durch eine Schamotteringplatte verschlossen. Die Stromzuführung ist aus der Figur ersichtlich. Die unter dem Ofen befindliche Einführvorrichtung kann durch Bajonettverschluß in Arbeitsstellung fixiert werden. Auf das Tischchen dieser Handhabungsvorrichtung bringt man die Probekörper und Segerkegel, der Brennzone entsprechend, in drei- bis vierfacher Devilletiegelhöhe und in gleicher, genau konzentrischer Anordnung, wie für den Devilleofen, doch ohne Einkapselung. Statt der oben angeführten Bettungsmassen kann hier auch feiner, feuchter Carborund Verwendung finden. Die leichte Luftzirkulation drückt die Reduktionswirkung auf ein Minimum herab. Ein unter 45° geneigter Spiegel über dem Ofen soll die Beobachtung des Brennraumes erleichtern; auch direkte Beobachtung durch ein weißes oder gefärbtes Schauglas¹⁾ ist zu empfehlen. Der Ofen braucht 70–80 Volt und 100–130 Ampere und kann für Gleich- wie für ein- oder mehrphasigen Wechselstrom, z. B. Drehstrom, hergerichtet werden. Auch bei diesem Ofen ist eine 30 minütige Schmelzdauer anzustreben.

Zahlreich sind die Versuche, den Schmelzpunkt bzw. den Feuerfestigkeitsgrad aus der chemischen Analyse zu berechnen, ohne daß eine überall anwendbare untrügliche Formel gefunden worden wäre, da eben auch der Mischungsgrad sowie die Gruppierung und nicht die Anzahl der Moleküle allein maßgebend ist. Es seien daher hier nur einige Methoden angeführt.

Bischof (Bischof, Die feuerfesten Tone, 1904, 62 ff.) dividiert die aus der chemischen Analyse (allerdings nur von feuerfesten Tonen)

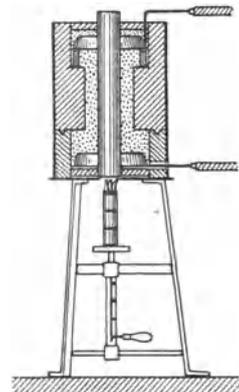


Fig. 36. Elektrischer Kohlengrieß-Widerstandsofen.

¹⁾ Kobaltglas.

resultierenden Prozentzahlen durch das Molekulargewicht der entsprechenden Komponenten und erhält so zunächst das Molekularverhältnis, setzt dann die Anzahl der Moleküle von $\text{Al}_2\text{O}_3 = a$, von $\text{SiO}_2 = b$ und der Flußmittel zusammen $= c$; der alte Bischofsche Feuerfestigkeitsquotient (F.Q.) ist dann: $\text{F.Q.} = \frac{a^2}{b \cdot c}$. Seger setzt dafür $\frac{a^2}{b \cdot c} + \frac{a}{c}$,

oder wenn $c = 1$, $= (a + b) \frac{a}{b}$. Wie schon Seger und sehr treffend auch

Th. Ludwig nachwies, sind diese Quotienten nur für sehr reine feuerfeste Tone von mittlerem, chemischen und physikalischen Charakter anwendbar, dagegen für Ziegeltonen und Massen oder Scherben mit körnigem Quarzzusatz durchaus nicht brauchbar, woran auch Bischofs neuer Feuerfestigkeitsquotient von zudem etwas unklarer Definition nichts ändert.

Zutreffender ist die Methode von Th. Ludwig (Ludwig, Vortrag

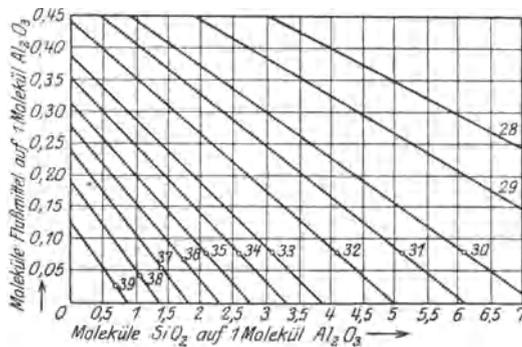


Fig. 37. Schmelzbarkeitskurven nach Th. Ludwig.

auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Fabrikanten feuerfester Produkte; Tonindustrie-Ztg. 1904, Nr. 63; auch Sonderdruck): Das wie bei Bischof sich ergebende Molekularverhältnis, wobei Eisen als FeO in Rechnung zu stellen ist, führt der Autor in die nach ihm benannte „Ludwigsche Summenformel“ über, indem er jede Molekularzahl durch die des Al_2O_3

dividiert, also $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ setzt, wodurch dieses als Konstante ausscheiden kann. Er trägt alsdann auf der Horizontalachse eines rechtwinkligen Koordinatensystems (Fig. 37) die Moleküle des SiO_2 in Abständen von 0,5, dagegen auf der Vertikalen die Flußmittelsumme in Abständen von 0,05, aber in 10 mal vergrößertem Maßstabe auf und markiert die den Segerkegeln 28–39 nach besagter Summenformel in diesem System zukommenden Punkte. Aus Schmelzpunktbestimmungen einer Mischungsreihe von 1 Molekül reinen Kaolins mit 0,05, 0,10, 0,15 . . . Molekülen Flußmittel erhält er für jeden Segerkegel eine Masse gleicher Schmelzbarkeit, der er ebenfalls den zukommenden Punkt im Koordinatennetz zuweist. Da dieser mit dem des Segerkegels geometrisch nicht zusammenfällt, liefert die Verbindung pyrometrisch zusammengehöriger Punktpaare eine Schar nach unten etwas divergierender, gerade gestreckter Kurven, deren Distanz von S.K. 39 nach S.K. 28 hin stetig wächst. Mit Hilfe dieses Graphikons läßt sich der Schmelzpunkt eines feuerfesten Tones oder quarzfreien und nicht zu grobkörnigen Schamottesteines bestimmen, indem man die chemische Analyse in die Ludwigsche Summenformel umwertet und

den zugehörigen Punkt im Kurvenbild aufsucht. Der Schmelzpunkt liegt dann zwischen den Segerkegeln, die den beiden benachbarten Kurven entsprechen, und, wenn er gegen die experimentelle Bestimmung etwas abweicht, stets höher als diese Berechnung ergibt.

Endlich hat Simonis (Sprechsaal 1907, Nr. 29–30) auf empirisch-experimentellem Weg „Schmelzbarkeitszahlen“ (S.Z.) von Kaolin-, Quarz-Feldspatgemischen ermittelt, die einen Schluß auf die zu erwartende Schmelzbarkeit nach Segerkegeln zulassen. Er bezeichnet die prozentuale Menge des Zettlitzer Kaolins = z , des Quarzes = q , endlich des Feldspates = f und leitet bei tonreichen Massen, also für $z > \frac{q}{3}$ die Schmelzbarkeitszahl S.Z. = $z - \frac{q}{3} - f + 60$, bzw., da $z + q + f = 100$, nach Eliminierung von f , S.Z. = $\frac{6z - 2q}{3} - 40$, dagegen bei sandigen Massen also für $\frac{q}{3} > z$ die Schmelzbarkeitszahl S.Z. = $\frac{q/3 - z}{2} - f + 60$ bzw. = $\frac{3q - z}{2} - 40$ ab. Er kann danach für Mischungen mit weniger als 60–70% Feldspat voraussagen, welchem Segerkegel (S.K.) sich der Schmelzpunkt bei Verschiebung des prozentualen Komponentenverhältnisses zubewegt. Es entsprechen nämlich die wie oben berechneten Simonischen Schmelzbarkeitszahlen folgenden Segerkegeln.

S.Z.	17,5	22,6	28,0	33,7	39,2	44,6	50,0	57,6
S.K.	14	15	16	17	18	19	20	21
S.Z.	65	72	80	89	102	114	127	141
S.K.	27	28	29	30	31	32	33	34

e) Erweichungspunkt.

Erweichungspunkt ist die Temperatur, gemessen in Segerkegeln, bei welcher ein Scherben zu deformieren beginnt, also seine Standfestigkeit im Feuer verliert. Der Erweichungspunkt liegt oft bedeutend tiefer als der Schmelzpunkt, z. B. bei Porzellan- und Korundmassen, und ist, wie dieser, keine ausschließliche Funktion der Temperatur allein. Ein Maß für die Erweichungstemperatur gewinnt man, wenn man nach Cramer (Fig. 38) Stäbchen von $1 \times 2 \times 25$ cm flach und mit genau 23 cm freitragender Länge auf zwei parallelen Kanten lagert, die von zwei im Querschnitt gleichseitig-dreieckigen, auf einer Platte befestigten Schamotteprismen gebildet werden. Die

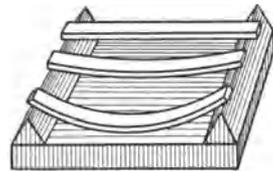


Fig. 38. Bestimmung des Erweichungspunktes.

beginnende Durchbiegung beim nun folgenden Brande ist zu beobachten und kann durch Bestimmung der Sehnenhöhe des Senkungsbogens für die beobachtete Temperatur genauer definiert werden.

Rieke (Rieke, Die Eigenschaften des technischen Porzellans der Berliner Porzellanmanufaktur, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, Aufsatzl., Bd. I, 375; 1915) spannt einen 6 mm dicken Porzellanstab mit 80 cm freitragender Länge einseitig ein und schiebt ihn derart durch einen Heraeus-Horizontalofen, daß er auf etwa 20 cm in der Erhitzungszone liegt und sein freies, 50 cm herausragendes Ende an einer dahinterstehenden Millimeterskala die Senkung beim Erhitzen anzeigt.

Die Erweichung von Glasuren kann man durch Bestimmung der Temperatur feststellen, bei der sie durch Berührung zusammenzukleben beginnen, was der Zschimmerschen Glaskonstanten, dem Kohäsionspunkt, entspricht.

Die Standfestigkeit feuerfester Steine bei der Praxis angepaßten Temperaturen und unter Druck stellt Endell (Endell, Über den Stand unserer Kenntnis von der Konstitution feuerfester Baustoffe, Vortrag,

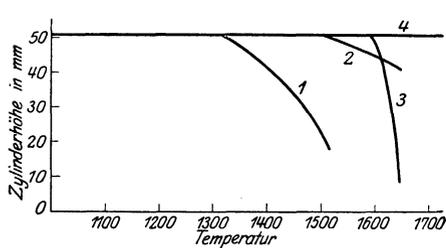


Fig. 38a.

gehalten auf der Hauptversammlung 1920 des Vereins Deutscher Chemiker in Hannover¹⁾ im Eisenhüttenmännischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg fest:

Er schneidet mit dem Diamantbohrer aus den feuerfesten Steinen zylindrische Probekörper von 50 × 50 mm,

schleift sie an den Endflächen planparallel und setzt sie in einem Tamman-Kurzschlußofen von 120 mm lichtigem \varnothing einem Druck von meist 20 kg = 1 kg/qcm aus, den er durch Gewichtsaufgabe auf die Schale eines austarierten 5fach übersetzenden, sehr kräftigen Wagebalkens erzeugt und mittels Elektrodenkohle-Druckstempels von 20 qcm Druckfläche auf den Prüfling überträgt, der auf einer ähnlichen Elektrodenkohle lagert. Die Temperaturmessung wird mit angeführter Genauigkeit von $\pm 10^\circ \text{C}$ mittels Holborn-Kurlbaumschen optischen Pyrometers durch ein seitliches, sonst verschlossenes Loch in Mitte Ofenmantel ausgeführt. Als Erweichungspunkt gilt der Umkehrpunkt eines am Wagebalken angebrachten Zeigers, der über einer Millimeterskala spielt, und zunächst im Maße und Sinne der Wärmeausdehnung von Prüfling + Kohle ausschlägt, im Augenblick der Erweichung aber umkehrt. Das verschiedene Verhalten der untersuchten 4 Typen feuerfester Scherben: 1. Schamottestein, 2. Magnesiastein, 3. Silicastein, 4. Kohlenstoffstein ist von Endell in den Kurven der Fig. 38a vergegenwärtigt.

¹⁾ Für das gütigst zur Verfügung gestellte diesbezügliche Manuskript sei Herrn Dozent Dr. Endell auch an dieser Stelle gedankt; ausführliche Beschreibung siehe „Stahl und Eisen“ 1921, S. 1.

f) Sinterungspunkt.

Sinterung ist das Eintreten einer Verdichtung des Scherbens unter Schließung der offenen Poren; da meist nur ein Teil derselben beim Sintern völlig von der Masse verdrängt wird, enthalten gesinterte Scherben fast durchgängig noch allseits geschlossene Poren, die, soweit sie nicht schon aus dem Rohmaterial stammen, beim Sinterungsprozeß aus den sich schließenden offenen Poren oder auch durch sich entwickelnde Gase entstehen. Die Sinterung erstreckt sich ebenso wie das Erweichen und Schmelzen auf eine längere Zeitdauer; durch Brennen einer Anzahl Probescherben bei verschiedenen Temperaturen mit darauffolgender Feststellung der Wasseraufnahmefähigkeit wird das allmähliche Fortschreiten der Verdichtung verfolgt und die Nummer desjenigen Segerkegels als Punkt der völligen Sinterung bezeichnet, der beim Eintritt der praktischen Dichte gefallen ist. Gesintertes Porzellan wird also weder an der Zunge kleben, noch einen Tintenstrich unter Auslaufen der Ränder einsaugen; dagegen wird die Spur des Tintenstrichs wie auch die einer zur Prüfung von Porzellanisolatoren häufig verwendeten aufgetropften Fuchsinlösung nach dem Abspülen meist als schwacher Hauch in den durch die Bruchfläche getroffenen und daher geöffneten, sonst geschlossenen Poren festgehalten werden, so daß bei festgestellter Abwesenheit offener Poren aus der Intensität des Hauches gewisse Schlüsse auf die Menge der vorhandenen geschlossenen Poren möglich sind. Gesinterte Waren, namentlich Baustoffe, wie Ziegel und Fußbodenplatten, die außerdem auch eine höhere mechanische Festigkeit (siehe S. 759) besitzen müssen, bezeichnet man als Klinker. Wesentlich ist für solche das weite Auseinanderliegen von Sinterungs- und Schmelzpunkt.

g) Temperaturbeständigkeit und thermischer Widerstandskoeffizient.

Temperaturbeständigkeit eines keramischen Scherbens ist der Widerstand gegen Springen oder Abplatzen bei schroffem Temperaturwechsel. Diese Eigenschaft wird sehr wesentlich von der Gestalt und der mehr oder weniger spannungserzeugenden Herstellungsart — Auftreten mehrerer ungleicher Schwindungszentren — des Gegenstands beeinflusst, derart, daß z. B. solche mit großen oder ungleichen Wandstärken sowie mit scharfen Kanten und Ecken empfindlicher sind, als dünne Scherben von allseits gleichwandigen und abgerundeten Formen. Soweit diese Resistenz aber von dem Werkstoff selbst abhängt, ist sie bedingt durch eine Anzahl sonstiger Körperkonstanten:

Die Zugfestigkeit P,	die Wärmeleitfähigkeit . . . λ,
den Elastizitätsmodul E,	die spezifische Wärme . . . c,
den Ausdehnungskoeffizienten α,	und das spezifische Gewicht . s.

Aus diesen Konstanten errechnen Winkelmann und Schott (Wied. Ann. 51, 730; 1894) den thermischen Widerstand F eines gedachten Körpers von der Größe des halben unendlichen Raums zu:

$$F = \frac{P\sqrt{\lambda}}{E\alpha\sqrt{sc}}$$

Prüfungsvergleiche über Temperaturbeständigkeit können also nur mit gestaltsgleichen Probekörpern angestellt werden und lassen sich durch schnelles Erwärmen oder jähes Abschrecken ausführen. So kann man Tiegel oder Schalen plötzlich einseitig oder örtlich begrenzt der variierbar scharfen Flamme eines Bunsenbrenners oder Gebläses aussetzen oder die schnell gesteigerte Glut eines darübergewickelten elektrischen Heizdrahtes einwirken lassen. Auch das einseitige Aufblasen bzw. Durchleiten von Dampf bei kalten oder von kalter Preßluft bei warmen, eventuell glühenden Probegefäßen wird Vergleichswerte zeitigen¹⁾. Beliebte, besonders zur Demonstration „feuerfesten“, soll heißen „temperaturbeständigen“ Kochgeschirrs ist das in solchen ausgeführte Schmelzen von Metallen mit niederem Schmelzpunkt wie Blei-Zinnlegierungen über freier Flamme eines Gas-

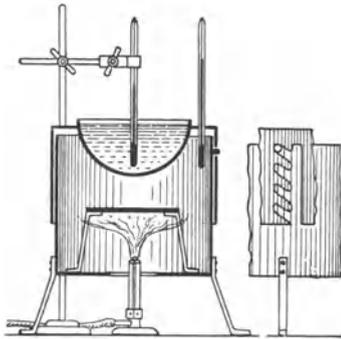


Fig. 39. Prüfung auf Temperaturbeständigkeit.

Abschrecken des zuvor entleerten Geschirrs. Auch das plötzliche Ausgießen und Erkaltenlassen metallischer oder Salzschnmelzflüsse auf dem Prüfling ist gebräuchlich. Speziell zur Prüfung von Isolationsporzellan stellt Petersen (E. O. Meyer, Zerstörungerscheinungen an Hochspannungsisolatoren, Elektrotechn. Zeitschr. 40, 190; 1919) Porzellan-Vollkugeln von 80–120 mm \varnothing her, die er mehrfach wiederholten Temperaturstürzen von 75°, 50°, 30° und 25° C auf 0° C aussetzt. Auch bringt er ganze Isolatoren auf 80° C und schreckt sie auf 70° C vorgekühlt, mit unter 45° C einfallendem Brauseregen auf 15° C ab.

Aus dem mechanischen Ausdehnungskoeffizienten²⁾ α , dem thermischen β und dem Temperatursturz τ berechnet er die Beanspruchung σ der äußeren Faser zu:
$$\sigma = \frac{\beta \tau}{\alpha}.$$

Steinzeuggefäße (Kessel) prüft man, indem man Salz- und Alkalilauge oder hochsiedende Säuren bei verschiedenem Füllungsgrad in jenen kocht, dies entweder mit eingehängter Dampfheizschlange oder in einem Öl- bzw. Sandbade stehend (nicht auf direktem Feuer!). Für laboratoriumsmäßige Prüfung werden in der Deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld i. Bd. halbrunde Konzentrationschalen von 30 cm \varnothing und 15 cm Höhe mit 5 mm Wandstärke angefertigt und in ein großes Luftbad so tief eingesetzt, daß der Rand nur noch ca. 1 cm hervorsteht. (Fig. 39.) Eine Prellscheibe, gegen die die untergestellten Bunsenflammen schlagen, schirmt die Schale vor direkter Berührung mit diesen. Im Heißluftstrom wie in der Schale befindet

¹⁾ Siehe auch S. 637.

²⁾ Der mechanische Ausdehnungskoeffizient gibt als Analogon zum thermischen an, um den wievielten Teil seiner Ursprungslänge sich ein Körper durch Zugbelastung mit 1 kg/qcm ausdehnt.

sich ein Thermometer zur Feststellung des Temperaturgefälles. Die Schale ist zu Beginn mit 2 l Wasser gefüllt, das bei einer Lufttemperatur von 320–330° C in $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden gebracht wird; nach dem völligen Verdampfen wird ohne vom Bad zu nehmen und bei unveränderter Flamme mit 1 l Wasser plötzlich in einem Guß abgeschreckt; dabei ist der Strahl gegen den Boden zu richten, um zwischen den unter und über dem Wasserspiegel liegenden Schalenteilen Spannungen hervorzurufen. Springt die Schale während des ersten Erwärmens, so liefert die erreichte Wassertemperatur einen Vergleichswert, beim Abdampfen aber die noch vorhandene Wassermenge und die Abdampfzeit des bereits verdampften Wassers. Das Springen macht sich meist durch einen scharfen Laut oder durch leises Knistern bemerkbar. Sprünge unter Wasser kennzeichnet vielfach eine Luftbläschenkette, während ober Wasser der Sprung zwischen trockenen Rändern naß erscheint oder bei ganz trockenen Schalen in dem Kalkansatz abgezeichnet ist. Häufig werden aber Sprünge erst deutlich sichtbar, wenn die wieder mit Wasser gefüllten Schalen beim Erkaltenlassen an den Sprüngen feucht durchschlagen. Fast immer ist an den Stücken auch das schnarrende Geräusch beim Anschlagen mit einem hölzernen Gegenstand zu vernehmen¹⁾.

Auf Temperaturbeständigkeit bereits beanspruchte Ziegel und Schamottesteine lassen sich durch Feststellung der Abnahme ihrer mechanischen Festigkeit nachprüfen.

h) Widerstand gegen pyrochemische Einflüsse.

Als Stoffe, die in der Wärme durch chemische Zersetzung, verbunden mit mechanischen Einflüssen, die von ihnen berührten keramischen Scherben zerstören, kommen hauptsächlich Schlacken, wie sie von anorganischen Rückständen der Heizstoffe in Kessel- und anderen industriellen Feuerungen oder aus den Flußmittelzuschlägen nebst quarzhaltigen Gangarten bei Erzverhüttungsprozessen entstehen, ferner Glasschmelzen, namentlich während der Schmelz- und Läuterungsperiode, sowie sonstige schmelzflüssige alkalische oder saure Stoffe der chemischen Industrie, endlich auch reduzierende Gase und Salzdämpfe in meist dissoziiertem Zustand in Betracht.

Diese Einwirkung ist keine rein chemische, sondern sehr von der physikalischen Beschaffenheit sowohl des Scherbens wie des Zersetzungsmittels und der hinzukommenden mechanischen Beanspruchung, z. B. Reibung des heruntergleitenden Beschickungsgutes an der Wand eines Schachtofens, Bearbeitung mit Schüreisen und anderen Stocherwerkzeugen, Rühren usw., dem Wellenschlag in Bewegung versetzter oder kochender Schmelzflüsse sowie dem Druck der Flüssigkeitssäule und dem etwaigen schroffen, Sprünge veranlassenden Temperaturwechsel abhängig. Der Scherben selbst kann durch seine Porosität sowie durch die Menge, Größe, Gestalt und allotrope Form eines vorhandenen treibenden und zerklüftenden Quarzzusatzes das Eindringen des zerstörenden Agens' begünstigen, während bei den Schlacken usw. ein niedriger Schmelz-

¹⁾ Durch Anwendung dickerer Wandstärken kann die Prüfung verschärft werden.

punkt und hohe Viscosität (Dünnflüssigkeit, geringer Reibungskoeffizient) die zerfressende Wirkung schnell in die Tiefe des Körpers vordringen lassen.

Die mancherorts angewandte Prüfungsart: Pulverisierung des Scherbens und Verformung dieses Mehles mit bestimmten Zusatzmengen der Prüfungsschlacke unter Zuhilfenahme von organischen Klebemitteln ist daher zu verwerfen. Es empfiehlt sich vielmehr, kleine stereometrisch genaue und gleich große Tetraeder unter organischem Klebemittelzusatz aus den auf gleichen Feinheitsgrad zerriebenen Schlacken usw. einmal auf die unversehrte Oberfläche, dann auch auf eine ebengeschliffene Bruchfläche der Prüflingsscherben aufzusetzen und möglichst in ein und demselben Brand bei bestimmten Segerkegeln unter langsamer Temperatursteigerung reagieren zu lassen. Eine Besichtigung der Oberfläche und des frischen Bruchs, eventuell unter Benutzung der Lupe oder eines Mikroskopes (für Querdünnschliffe) liefert dann einen guten Vergleich der Widerstandskraft der zu prüfenden Sorten. Auch die gleichzeitige Bestimmung von Temperaturbeständigkeit und Porosität einerseits, wie des Schmelzpunktes der Schlacke andererseits, wird sich hierbei als zweckmäßig erweisen und kann, wo nötig, durch Prüfung der herabgeminderten mechanischen Festigkeit noch zahlenmäßig ergänzt werden.

Die gleichen Beobachtungen können natürlich auch die Einwirkung von Gasen und Salzdämpfen auf die entsprechend behandelten Prüflinge vergleichend feststellen. Im allgemeinen wird man den Verhältnissen der Praxis gemäß, Steine sauren Charakters mit sauren und solche basischer Natur mit basischen Schlackenflüssen behandeln.

V. Elektrizität.

a) Diaphragmen-Prüfung (Widerstand gegen elektrolytischen Stromdurchgang).

Wie schon S. 665/66 erwähnt, soll ein gutes Diaphragma so feinporig sein, daß durch dasselbe in stromlosem Zustand zwischen Kathoden- und Anodenraum kein Herüber- oder Hinüberwandern des Elektrolyten oder dessen Ionen in größerem Maße stattfinden kann; dagegen ist durch die Anzahl der feinen Poren eine so große Summe des freien, vom Elektrolyten angefüllten Porenquerschnitts zu gewährleisten, daß der elektrolytische Diaphragmenwiderstand und der damit verbundene erhöhte Stromverbrauch auf ein Minimum reduziert wird¹⁾.

Auch die mechanische Festigkeit des Scherbens muß trotz des Porenreichtums ein genügendes Maß erlangen, und darf weder die Festigkeit durch die elektrochemische Einwirkung des Stromes bzw. die elektropositiven oder -negativen Ionen des Elektrolyten schnell ab-, noch der elektrische Widerstand zu sehr zunehmen.

In der Praxis werden Diaphragmen zeitweise durch elektrolytische Bäder bis fast 100° C beansprucht, weil allgemein der Badwiderstand mit steigender Temperatur fällt. Die vorkommende Konzentration kann bei

¹⁾ Nach Le Blanc ist der elektrische Widerstand (einschließlich Capillaren) dem Querschnitt umgekehrt proportional, während nach dem Poisseuilleschen Gesetz die sekundlichen Durchflüßmengen dem Quadrat des Capillarquerschnitts proportional sind.

Säuren, wie H_2SO_4 , bis 90% und mehr betragen, ist aber durchschnittlich niedriger und meist auch durch die Güte des Diaphragmenmaterials nach oben begrenzt; Laugen werden mangels geeigneten Diaphragmenmaterials selten über 10% Alkali enthalten. Die übliche Stromdichte für Chloralkali-Elektrolyse ist 1–2 Amp./qdm Flüssigkeitsquerschnitt bei 3,5–4,5 Volt und geht anderweitig kaum über 6–8 Ampere und maximal 6 Volt hinaus.

Dementsprechend wird man den Leitungswiderstand bzw. die Spannung des Bades einmal ohne und dann mit eingeschobenem Diaphragma prüfen; dadurch sollte sich bei 5 mm Wandstärke z. B. für 20% H_2SO_4 von 20° C und einer Stromdichte von 0,15–0,20 Amp./qcm Diaphragmenfläche ein erhöhter Leitungswiderstand bzw. ein Spannungsmehrbedarf von maximal 0,15–0,20 Volt ergeben. Da Diaphragmen altern, d. h. nach längerem Gebrauch ihren Leitungswiderstand oft sehr vergrößern und auch namentlich in Alkalilaugen ihre mechanische Festigkeit allmählich einbüßen, so sind die Prüfungen nicht nur an frischem Material, sondern auch an solchem anzustellen, das einer stufenweise gesteigerten Vorbehandlung durch Tränken und eventuell Kochen mit den sauren bzw. alkalischen Agenzien unter Variierung der Konzentration, der Temperatur und Reaktionszeit ausgesetzt war. Die prozentuale Steigerung des Leitungswiderstandes sowie der Grad der Festigkeitseinbuße geben dann ein gutes Kriterium für die Lebensdauer und die elektrolytische Bewertung.

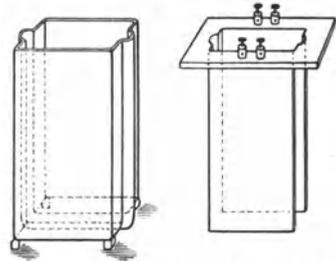


Fig. 40. Diaphragmenprüfung.
(Elektrolytgefäß.)

Zwecks Erreichens schneller Konstanz beim folgenden Meßverfahren führt man die Bestimmung der Stromdurchlässigkeit in der schon zu besagter Vorbehandlung verwandten Lösung als Elektrolyten aus; ferner arbeitet man vorteilhaft mit Wechselstrom, um eine gleichzeitige chemische Wirkung zu vermeiden (Förster, Elektrochemie S. 75 in Bredig, Handbuch der physikalischen Chemie I), wie sie bei Gleichstrom auftreten und sich der einzig interessierenden reinen Arbeitsleistung beigesellen würde, die zur Überwindung des Leitungswiderstandes allein erforderlich ist.

Nach der im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Karlsruhe in Anlehnung an die Kohlrauschsche Methode ausgearbeiteten Prüfungsweise nimmt ein Glaskasten von 12 × 12 × 20 cm (Fig. 40) den Elektrolyten von markiertem Flüssigkeitsstand auf. Das zu prüfende Diaphragma kann mittels um seine Kanten gelegten evakuierten Gummischlauchs in die über Mitte Seitenwand und Boden der Zelle verlaufende Schieber-*rille* schnell und doch nach Aufheben des Vakuums hinreichend dicht eingesetzt werden. An einem aufgesetzten Holzrahmen sind die beiden 2 mm starken und 8 × 19 cm großen, parallelen Elektrodenbleche in einem fixen Abstand von 7,5 cm befestigt. Sie füllen also fast die ganze

Gefäßbreite aus und bestehen für Laugebäder aus Eisen, für CuSO_4 als geeignetstem sauer wirkenden Elektrolyt — H_2SO_4 mit Pb-Elektroden neigt zu Störungen — aus Kupfer, das bei Verwendung dünner Bleche auch auf Glasplatten distanzfest und verwerfungssicher aufgekittet ist. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 41 ersichtlich.

Nachdem der Flüssigkeitsstand an der Markierung kontrolliert und die Temperatur festgestellt ist, wird vor jeder Messung zunächst der Primärstrom des Induktoriums durch Lösen des Stromschlüssels *S*

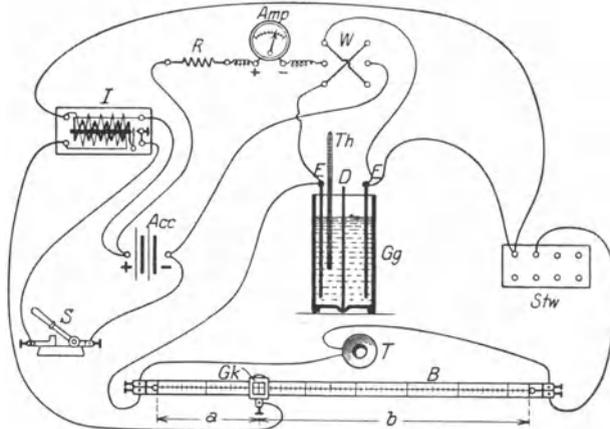


Fig. 41. Diaphragmenprüfung (Stromdurchlässigkeit).

Hierin bedeutet:

Acc = Akkumulator,
 Amp = Amperemeter,
 B = Brücke nach Kohlrausch,
 D = Diaphragma,
 E = Elektroden,
 Gg = Glasgefäß,
 Gk = Gleitkontakt,
 I = Induktorium,
 R = Regulierwiderstand,
 S = Stromschlüssel,

Stw = Stöpselwiderstand,
 T = Telefon,
 Th = Thermometer,
 W = Wippe,
 a und b = die durch den Gleitkontakt bei eingetretenem Minimum des Telephongerausches abgeteilten Stücke des Brückenmeßdrahtes.

unterbrochen und durch Auflegen der Wippe¹⁾ etwa 3 Sekunden lang ein polarisierender Gleichstrom von 2—3 Ampere und 8—10 Volt durch den Elektrolyten gesendet, wodurch man sofort nach dem folgenden Umschalten auf Wechselstrom ein 3 Minuten anhaltendes und daher ausreichendes sehr reines Minimum des Telephongerausches im Moment richtiger Meßdrahtteilung (Stellung des Gleitkontaktes) erzielt²⁾. Ein Abheben der Wippe unterbricht dann den Gleich-

¹⁾ Es ist gleich in welcher Lage die Wippe steht, nur sollte bei öfter wiederholten Kontrollversuchen durch Umlegen derselben in die andere Stellung zeitweise die Stromrichtung gewechselt werden.

²⁾ Höller, Diplomarbeit, Karlsruhe, S.-S. 1908; Hesse, Diplomarbeit, Karlsruhe, W.-S. 1909.

strom für das Prüfungsbad, während durch Schließen von S derselbe durch die Primärspule von I geleitet wird. Der den Polen der Sekundärspule entnommene Wechselstrom läuft in verzweigtem Stromkreis einerseits durch die Elektrolytzelle Gg , andererseits durch einen bekannten Stöpselwiderstand Stw . In dessen einer Klemme liegt der eine Verzweigungspunkt, der andere aber im Gleitkontakt Gk der Meßbrücke, so daß der Zellenstromzweig den Teil a , der Widerstandszweig aber den Teil b des Brückenmeßdrahtes passieren muß. Durch Verschieben des Gleitkontakts gelingt es leicht, den bereits in Stw roh abgestimmten Widerstand beider Verzweigungen genau auszugleichen, in welchem Falle das an die Endklemmen des Meßdrahtes parallel zu diesem angeschlossene Telephon T nahezu stromlos ist und in besagter dreiminütiger Frist ein Minimum des vom Wechselstrom erzeugten Geräusches aufweist. Das Induktorium soll jedoch zur Vermeidung von Täuschungen mindestens 1 m vom Telephon entfernt stehen. Bei schlecht erkennbarem Minimum stellt man auf zwei Punkte ein, an welchen das Telephon noch erkennbar und gleichstark anspricht und halbiert die Strecke.

Diese Bestimmung wird zuerst ohne und dann mit Diaphragma (bei gleichem Flüssigkeitsstand und gleicher Temperatur) ausgeführt. Es verhalten sich dann die Widerstände $Gg:Stw = a:b$ und es ist daher

$$\text{Widerstand } Gg = \frac{Stw \cdot a}{b}$$

oder, wenn man den Widerstand von Gg ohne Diaphragma W_0 und mit demselben W_d bezeichnet und Stw beide Male $= 1$ wählt:

$$W_0 = \frac{a}{b} \quad (\text{für Versuch 1}), \quad W_d = \frac{a}{b} \quad (\text{für Versuch 2}).$$

Bezeichnet man nun mit Höller (a. a. O.):

die zu messende mittlere Wandstärke des Diaphragmas (als etwas zu kleinen Annäherungswert für die Länge der Porenkanäle) l ,
den Elektrodenabstand L ,
den wie oben ermittelten Widerstand ohne Diaphragma W_0 ,
denselben mit Diaphragma W_d ,
so ist die als Materialkonstante aufzufassende Stromdurchlässigkeit d :

$$d = \frac{l}{\frac{W_d}{W_0} L - (L - l)}$$

Das Einsetzen der Größe l , nämlich der Diaphragmenwandstärke an Stelle der nicht meßbaren wahren Länge der Porenkanäle enthält einmal die Ungenauigkeit, daß l stets etwas größer ist als der in Rechnung gestellte Wert, und übergeht ferner die Tatsache, daß keramische Scherben an der Oberfläche dichter sind als im Innern, weshalb man eigentlich nur zwischen Scherben gleicher Dicke Vergleiche anstellen sollte; denn ein Scherben von z. B. doppelter Dicke besitzt bei gleicher Herstellungsweise einen etwas kleineren als zweifachen Widerstand, da ja der dichtere Balg in beiden Fällen gleich stark ist.

Zur mit der Stromdurchlässigkeitsprüfung verbundenen Feststellung der Wasserdurchlässigkeit (s. a. S. 660) dient die in Fig. 42 dargestellte Apparatur, eine Modifizierung der Kardy- und Guyeschen.

Die zugerichteten runden Probestplatten von 11,5 cm Durchmesser und 0,5–0,8 cm Dicke werden zwischen zwei gleich große Flanschtrichter, eventuell unter Zwischenlage von Gummi-Dichtungsringen, eingeklemmt (vgl. Fig. 2, S. 659; Fig. 7, S. 662; Fig. 9, S. 664) und mit einer Schmelzmischung aus 2–3 Teilen Kolophonium + 1 Teil Bienenwachs äußerlich flüssigkeitsdicht verkittet und vergossen. Der eine Trichter ist dann luftblasenfrei mit angesäuertem Wasser zu füllen

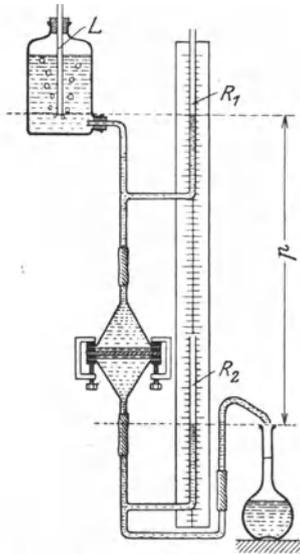


Fig. 42. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit.

und nach vorsichtigem Stürzen mit dem gleichfalls angefüllten unteren Rohrsystem zu verbinden. Es folgt darauf Füllen des oberen Trichters samt anzuschließender Oberleitung zuzüglich der Mariotteschen Flasche *M*, welche gleichbleibenden Druck garantiert¹⁾. Rohr 1 zeigt die wirksame obere Wasserspiegelhöhe der drückenden Flüssigkeitssäule an²⁾, die der unteren Mündung des Lüftungsrohres *L* entspricht³⁾ und durch Verschieben desselben beliebig eingestellt werden kann; Rohr 2 aber markiert den wirksamen unteren Wasserspiegel der saugenden Wassersäule, der in Mündungshöhe des Ausflußrohres liegt und daher durch Höhenverschiebung des letzteren sich ebenfalls dem Versuchszweck anpaßt. Da sich Wasserdruck und -zug addieren und *R*₁ mit *R*₂ in einer Vertikalen liegt, läßt sich die Gesamtwirkung als Druck *p* auffassen und unter Vernachlässigung des Reibungsverlustes an einer hinter *R*₁ und *R*₂ liegenden Skala als Differenz von Ober- und Unterwasserstand

ausdrücken; ferner ist der am Versuch beteiligte Diaphragmenquerschnitt *q*, die Plattenstärke *l* sowie die Zeit *t* für eine gemessene Ausflußmenge *m* zu bestimmen. Letzteres geschieht am zweckmäßigsten mittels Stoppuhr, durch Messen der Zeit vom Einfallen des ersten Tropfens bis zum Durchgang des steigenden Meniscus' durch die Marke eines kleinen Meßkolbens. Die Materialkonstante *C* für die Durchflußgeschwindigkeit bei Druck *l* und Wandstärke *l* ergibt sich dann aus:

¹⁾ Man verwende überall angesäuertes Wasser, um die Verhältnisse des arbeitenden Diaphragmas notdürftig nachzuahmen.

²⁾ Rohr und Stopfen der Flasche müssen hierzu absolut dicht eingepaßt, eventuell mit Paraffin vergossen werden.

³⁾ Tatsächlich entspricht sie dem pendelnden Meniscus im Druckstellrohr *L* der Flasche, also dem Mittel aus den Pendelgrenzen.

$$C = \frac{lm}{qpt}$$

Auch hier könnte aus oben besagten Gründen die Plattendicke l als Verallgemeinerungs- und Vereinheitlichungsfaktor aus der Rechnung ausscheiden und sollte richtiger nur zwischen Platten gleicher Dicke ein Vergleich angestellt werden. Mit Säuren oder Laugen vorbehandelte Platten sind erst nach ausreichendem Wässern zum Versuch einzubauen. Die Porosität nach Volumenprozent und die Härte werden in bekannter Weise (s. S. 648 bzw. 637) ermittelt. Festigkeitsprüfungen siehe mechanische Prüfungsmethoden (S. 760).

b) Oberflächenwiderstand.

Oberflächenwiderstand ist der Widerstand, den die Oberfläche einem über sie kriechenden elektrischen Strom entgegensetzt. Er wird wesentlich von Temperatur und Feuchtigkeit des Scherbens wie auch der umgebenden Luft beeinflusst, weshalb die Beschaffenheit der Luft festzustellen und dem Befund beizufügen ist. Als keramischer Werkstoff kommt hier vorwiegend Porzellan in meist glasiertem, doch manchmal auch unglasiertem Zustand in Betracht. Zur Prüfung werden 4 mal je drei Scherben von $200 \times 50 \times 10$ mm ausgearbeitet. Davon prüft man drei in vorliegendem Zustand (Gruppe 1), während je drei weitere einer dreifach verschiedenen Vorbehandlung zu unterwerfen sind. Diese besteht für die 2. Gruppe in 24stündiger Sättigung mit kaltem Wasser, Abreiben mit einem Tuch und 2stündigem Trocknen in vertikaler Stellung bei ruhiger Luft, für Gruppe 3 in 3wöchigem Belassen in 25%iger H_2SO_4 , einminütigem Abspülen in fließendem Wasser und Vollendung des Verfahrens wie unter 2, endlich für die 4. Gruppe in 3wöchigem Verbringen in geschlossene Glasgefäße, deren Luft mit dem Dampf alle drei Tage nachzufüllenden Ammoniaks gesättigt ist, und Abreiben mit einem trockenen Tuch.

Sowohl diese wie die folgenden Prüfungsmethoden arbeiten vorwiegend mit lebensgefährlicher Hochspannung, weshalb dieselben in besonderen mit den vorgeschriebenen Sicherheitsvorrichtungen ausgestatteten Prüffeldern ausgeführt werden. (Beschreibung der Einrichtung solcher Prüffelder siehe Schwaiger, Lehrbuch der elektrischen Festigkeit der Isoliermaterialien, S. 137 ff., ferner Demuth, Die Materialprüfung der Isolierstoffe der Elektrotechnik, S. 53 ff. und auch Friese, Das Porzellan als Isolier- und Konstruktionsmaterial in der Elektrotechnik, S. 32 ff.)

Der zur Prüfung des Oberflächenwiderstands dienende Normalapparat besteht im wesentlichen aus 2 parallelen, mit Gummi und Stanniol gepolsterten Schneidenelektroden, die je eine Anschlußklemme für die Stromführung und eine weitere auf ihrer isolierenden Verbindungsbrücke zwecks Erdung der letzteren tragen. Der Schneidenabstand beträgt 1 cm, die Schneidenlänge 10 cm, was einer Prüfungsfläche von 1×10 qcm entspricht. Diese ist mit 1000 Volt Gleichspannung zu belasten.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 43 ersichtlich. Der negative Pol einer positiv geerdeten 1000-Volt-Gleichspannung ist über einen Schalter und einen 10 000-Ohm-Schutzwiderstand mit einem wiederum einseitig geerdeten, d. h. statischen Voltmeter verbunden. Kurz vor diesem zweigt die über einen zweiten Schalter führende Verbindung nach der negativen Schneidenelektrode ab, während die positive über ein Galvanometer mit Nebenschluß hinweg geerdet ist. Zwecks Beseitigung von Kriechströmen ist die isolierende Brücke des Oberflächenapparates, die Umhüllung der Leitung von diesem nach dem Nebenschluß und Galvanometer, sowie die Unterlage der letzten beiden ebenfalls zu erden. Mittels des Nebenschlusses kann das Galvanometer auf verschiedene Empfindlichkeitsstufen eingestellt bzw. auch völlig kurz geschlossen werden.

Bei geschlossenem oberen und geöffnetem unteren Schalter (siehe Fig. 43) wird das statische Voltmeter auf 1000 Volt gebracht, sodann

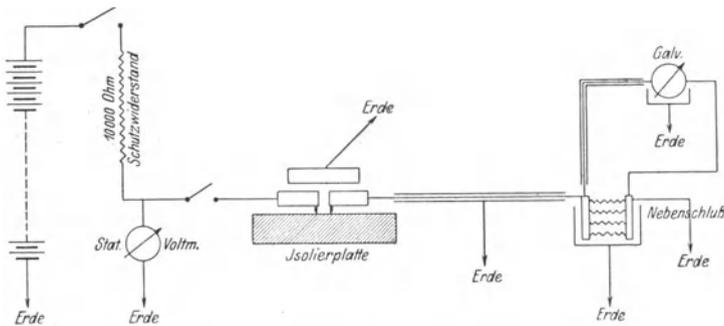


Fig. 43. Bestimmung des Oberflächenwiderstandes.

vorsichtshalber das Galvanometer zunächst kurz geschlossen und darauf der untere Schalter eingerückt. Ein Voltmeterausschlag < 500 entspricht einem Oberflächenwiderstand < 10000 Ohm. Erst bei Spannungen > 800 Volt kann durch Lösen des Kurzschlußkontakts am Nebenschluß das Galvanometer unbeschadet in Tätigkeit gesetzt und der Widerstand dort abgelesen werden. Bei zu kleinem Ausschlag kann die Empfindlichkeit — man beginnt mit der geringsten — durch entsprechende Regulierung des Nebenschlusses von $1/10000$ — $1/10$ in dekadischen Stufen gesteigert, also der Ausschlag jeweils verzehnfacht werden. Dieser wird nach einminütiger Spannungsbeanspruchung abgelesen und bezeichnet mit der

Vergleichszahl:	für Oberflächenwiderstand von:	
0	$< 1/100$	Megohm
1	$1 - 1/100$	„
2	$100 - 1$	„
3	$10\ 000 - 100$	„
4	$1\ 000\ 000 - 10\ 000$	„
5	$> 1\ 000\ 000$	„

Der Wert ist für jede Platte als Mittel aus 3 Bestimmungen, nämlich an 3 verschiedenen Stellen festzustellen, so daß eine vollständige Prüfung $12 \times 3 = 36$ Messungen aufweist.

Schwachstrom-Isolatoren prüft man nach Fig. 44. In einen mit Bleiblech ausgeschlagenen Kasten werden die Schwachstrom-Isolatoren kopfüber eingestellt, sodann Kasten und Isolator, sowohl Hülsenrinne als inneres, bis einige Zentimeter unter den Rand niveaugleich¹⁾ mit angesäuertem Wasser gefüllt. Der eine Pol einer Batterie *B* ist mit dem Bleibelag verbunden, der andere, über ein Galvanoskop *G* laufende, endet in einem Draht. Wird dieser der Reihe nach in die Kernbohrung der Prüflinge getaucht, so wird ein empfindliches Instrument dem Oberflächenwiderstand entsprechend einen von Füllhöhe und Luftverhältnissen abhängigen Ausschlag aufweisen, während fehlerhafte Stücke durch besonders starke Ausschläge sich bemerkbar machen.

Das Telegrapheningenieur-bureau des Reichspostamts (Mitteilungen aus dem Telegrapheningenieur-bureau des Reichspostamts, Bd. II) prüft Telegraphenglocken nach den natürlichen Verhältnissen angepaßten Bedingungen und befestigt die Isolatoren für Ortsleitungen an geraden Stützen auf eisernen Querträgern, für Landlinien auf Hakenstützen an kurzen hölzernen Stangenabschnitten, die in einem innen zinkbeschlagenen Holzkasten mit dachförmig schräger Decke von 134 cm Länge, 96/86 cm Höhe und 54 cm Breite aufmontiert sind. Ein 85-l-Behälter mit Siebboden und Zuflußrohr gestattet diesen Regenschrank

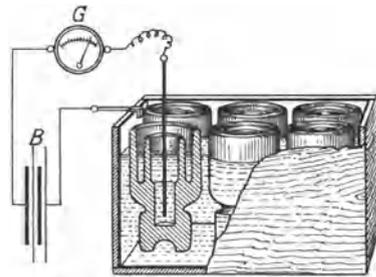


Fig. 44. Isolatorenprüfung.
(Schwachstrom.)

mit regulierbaren Wassermengen zu berieseln, die ein Abflußrohr am Schrankboden abführt. Auch die Verdunstungszeit und Lufttemperatur kann durch Beobachtungs- und Ventilationsfenster an den Längsseiten variiert werden. Die Isolationsglocken tragen mittels der üblichen Bindungen befestigte kurze Drahtstücke, an welche die isolierte Stromzuleitung angelegt ist; die Ableitung aber geschieht durch die geredeten Stützen. Die Meßanordnung unter Verwendung eines empfindlichen Spiegelgalvanometers bei einpoliger Erdung der Stromquelle bietet keine Sonderheiten.

c) Durchgangswiderstand.

Durchgangs(Isolations-)widerstand, als reziproker Wert der elektrischen Leitfähigkeit, ist der Widerstand gegen elektrischen Stromfluß quer durch den Isolatorscherben unter Ausschaltung der Oberflächenleitung, also nach dem Ohmschen Gesetz: $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}} (= E/J)$.

¹⁾ Mittels eingehängter kleiner U-förmiger Heberöhrchen leicht zu erreichen.

Die Apparatuszusammenstellung geht aus Fig. 45 hervor. Das Versuchsobjekt P von ca. 30 cm \varnothing ist zwischen die scheibenförmige negative Elektrode e_2 von ca. 16 cm \varnothing und die gestaltsgleiche positive e_1 von rund 8 cm $\varnothing = 50$ qcm gebracht. Oberflächenströme werden von einem geerdeten Schutzring R abgefangen und abgeführt.

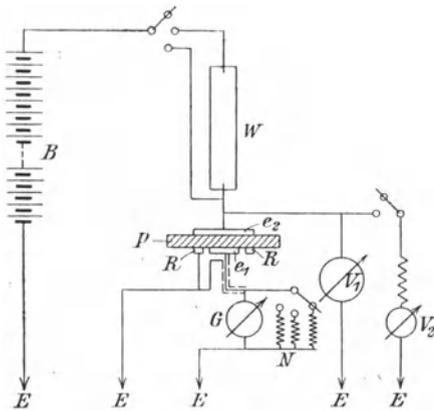


Fig. 45. Bestimmung des Durchgangswiderstandes.

nach $G + N$ vernichtet. G und N sind diesmal gut isoliert aufzustellen. Es ist wieder bei 1000 Volt (angezeigt durch V_1) zu prüfen und nach einminütiger Spannungsbelastung G abzulesen. Die festzustellende Dicke des Scherbens ist anzugeben; dagegen ist auch hier die rechnerische Reduktion auf 1 cm Dicke aus mehrfach angeführten Gründen unstatthaft.

d) Durchschlagsfestigkeit.

Die Durchschlagsfestigkeit ist gleich der Spannung, der ein zwischen 2 Elektroden gebrachtes Isolierungsmaterial gerade noch standhält, ohne durchschlagen zu werden, was mit mechanischer Zerstörung des Stoffes und Bildung einer freien Funkenstrecke bzw. eines Lichtbogens quer durch das Prüfobjekt, meist unter Schall- und Lichterscheinungen, verbunden ist. Obwohl diese Eigenschaft als elektrostatische Festigkeit unter die technisch-mechanischen Untersuchungsmethoden einzureihen wäre, soll sie zugunsten eines geschlossenen Bildes der elektrischen Prüfungsgruppe schon hier angeführt werden. Die Einrichtung des Prüffeldes wird sich danach richten, ob mit Gleich- oder mit Wechselhochspannung, eventuell auch mit Hochfrequenz, geprüft werden soll und ob hierzu Gleich- oder Wechselstromquellen zur Verfügung stehen. Was die ausführliche Beschreibung derartiger kompletter Einrichtungen anbelangt, so sei hier auf die unter b) (Oberflächenwiderstand) angeführte Literatur verwiesen. (Kleine behelfsmäßige Apparaturen sind auch in Heinke, Handbuch der Elektrotechnik II (Meßtechnik) S. 313 angegeben.)

Da möglichst alle Kraftlinien im Prüfungsscherben verlaufen sollen, müssen die letzteren bedeutend größer sein als die Elektroden. Man verwendet daher Platten des zu prüfenden Scherbens von 150×150 mm und am Rande abgerundete Scheibenelektroden von 30 mm unter Zwischenlage von Stanniol, welches beim Stromdurchgang sich fest an die Versuchsplatte ansaugt und so schädliche Nebeneinflüsse nach Möglichkeit beseitigt. Schwaiger (a. a. O.) verwirft wegen der starken Randerscheinungen Plattenelektroden überhaupt und empfiehlt das System Kugel gegen Platte, wobei dann gewisse wohldefinierte Stufen von Vorentladungserscheinungen auftreten. Am liebsten arbeitet er zwecks Erzielung noch größerer Genauigkeit unter Paraffin- oder anderem Öl von der Probe tunlichst gleicher Dielektrizitätskonstanten. Nicht zu bestreiten ist dann allerdings der Nachteil des im Vergleich zum Ganzen sehr kleinen Beanspruchungsfeldes, der nur durch eine verhältnismäßig große Vermehrung der Einzelversuche mit besserer Aussicht ausgeglichen werden kann, zufällige Fehler eines doch stets elektrisch inhomogenen Materials auch zu treffen. Mit Plattenelektroden führt man je 3 parallele Messungen an etwa 10 Platten verschiedener Stärke aus, da für die Unabhängigkeit von Dicke und Durchschlagsfestigkeit ebenfalls das schon andernorts Gesagte gilt. Schwaiger (a. a. O., S. 116—117) erhärtet zwar die Proportionalität von Durchschlagsfestigkeit und Plattendicke und setzt:

$$\text{Durchschlagsfestigkeit} = \frac{\text{Durchbruchsspannung}}{\text{Plattendicke}}.$$

Das Verhältnis von Durchschlagsfestigkeit zur Plattendicke läßt sich jedoch annähernd in der Kurve eines Koordinatensystems vergegenwärtigen, das aus den Achsen „durchschlagene Dicke“ und „effektive Volt“ besteht.

Die untere der meist horizontal liegenden Elektroden lagert auf gut isolierender Unterlage; die obere muß genau konzentrisch über der ersteren auf die trennende, beiderseits stanniolbelegte Probepatte aufgelegt und kann durch Gewichte entsprechend belastet werden. Darauf ist der Raum zu verdunkeln und die Spannung einzuschalten, was nur von außerhalb der Sicherheitsschranken möglich ist. Die Spannung wird bis zum Durchschlag allmählich und gleichförmig gesteigert und für diesen wie die einzelnen Stadien der Vorentladung der jeweilige Voltmeterstand abgelesen, aus welchem sich je nach Versuchsanordnung die tatsächliche Spannung berechnet. Schwaiger (a. a. O.) zieht die sprungweise Steigerung um 200 oder 300 Volt nach je einer, zwei oder drei Minuten vor und verwendet der Genauigkeit halber automatische Schalteinrichtungen.

Die zu beobachtenden Daten sind: 1. Dunkelentladung (Knistern und Rauschen), 2. Glimmentladung (phosphoreszierendes Leuchten, besonders der Kanten und Ecken), 3. Randstrahlungen (Büschelentladung), 4. Gleitfunkenentladung (über die Oberfläche kriechender Funkenüberschlag), 5. Durchschlag (Lichtbogenentladung durch die zerstörte Durchschlagsstelle); bei Eintritt des letzten Stadiums brennen die Sicherungen durch, und es erfolgt automatische Ausschaltung. Auch ein plötzlicher Spannungsabfall kennzeichnet den erfolgten Durchschlag, falls die betroffene Stelle nicht sofort sichtbar sein sollte.

Zur Prüfung großer Massen versandbestimmter Porzellanisolatoren wird in den Porzellanfabriken, wie der Hermsdorfer, der eine Pol der Stromquelle mit einer isoliert aufgestellten Wanne aus Eisen oder aus mit Blei ausgeschlagenen Holzbohlen verbunden, während der andere nach einem darüber verzweigten Röhrensystem als Stromverteiler führt. Die zu prüfenden Isolatoren werden reihenweise kopfüber in entsprechend gelochte Handhabungsbretter gehängt und diese so tief in die mit angesäuertem Wasser gefüllte Wanne eingesenkt, daß die Bundrille völlig unter Wasser ist; jedes Gewindeloch ist dann dem Badspiegel niveaugleich¹⁾ ebenfalls mit Säurewasser zu beschicken und mittels eingehängten Ketchens die Verbindung nach dem oberen Verteilernetz herzustellen. Kleine Hochspannungsisolatoren belastet man mit der dreifachen Betriebsspannung, größere nur mit der doppelten, und pflegt die Belastungsprobe auf 15 Minuten, so oft jedoch in dieser Frist ein unzulängliches Stück durchschlagen wird, — nach Entfernung des betreffenden Zuleitungsketchens bei Stromunterbrechung und folgender Wiedereinschaltung —, auf je eine weitere Viertelstunde auszudehnen. Auch bei dieser Prüfungsweise achtet man auf die Spannungen, die im Augenblick des beginnenden Leuchtens, der von Zischen begleiteten Büschelentladung und namentlich der durch Übergang klatschender Funken gekennzeichneten Randentladungen herrschen.

An guten Isolatoren wird die Randentladung stets auftreten, ehe, ja ohne daß es zum Durchschlag kommt, weshalb gerade die dieser entsprechende Spannung zur Beurteilung der auch von der Formgebung und den äußeren Witterungseinflüssen abhängigen Isolationskraft heranzuziehen ist. Zu diesem Zweck werden die Isolatoren aufrecht auf Stützen stehend und unter künstlicher Nachahmung der Atmosphärien geprüft. Regen wird durch Brausenberieselung von zu messender Niederschlagsmenge unter verschiedenen Einfallswinkeln (90° und 45°) und bei festzustellender Temperatur erzeugt, Schneewetter durch Bestreuen mit Sägemehl und etwa 0,1 mm Regenhöhe (Einfallswinkel z. B. 45°), Eiszapfen aus destilliertem Wasser, wasserdampfgesättigte Luft durch etwa 0,1 mm Regenhöhe. Der Funkenüberschlag wird natürlich bei Regen eher eintreten als im trockenen Zustand, da die am Traufrand abfallenden Tropfen von der entgegengesetzt geladenen Stütze angezogen werden und so den Überschlag einleiten, eine Tatsache, die zur Konstruktion der Hermsdorfer Deltaglocken geführt hat. Bezeichnet man nun die Überschlagsspannung trocken = E_t , dieselbe in Regen = E_R , das Verhältnis beider, die „Randziffer“ = α , so ist $\alpha = \frac{E_R}{E_t}$ und um so besser, je näher α dem Wert 1 kommt. Ferner ergibt sich aus dem Verhältnis von E_R zum Isolatorgewicht G die „Gewichtsziffer“ β ; $\beta = \frac{E_R}{G}$; doch wird hier β durch die Form der Spannungskurve (meist sinusförmige²⁾) sowie von Stärke,

¹⁾ Siehe S. 727, Fußnote 1).

²⁾ $i = i_m \sin(\omega t + \varphi)$; i_m = Amplitude (Scheitelwert), φ = Phase, ω = Kreisfrequenz, i = Augenblickswert.

Richtung und Dauer des Regens beeinflußt. Als Regenhöhe kann man 40 mm/Min., ein Vielfaches des natürlich vorkommenden Maximums, als Richtung die Senkrechte wählen. Das Produkt $\alpha \cdot \beta = g$ liefert dann nach Friese eine „Güteziffer“ g , die jedoch nur unter Isolatoren mit gleicher Randentladungsspannung als Vergleichswert dienen kann. Friese (a. a. O.) schlägt einen bestimmten Faktor vor, um den E_R eines Isolators größer sein soll, als die zu erwartende Betriebsspannung e und gelangt zu: $E_R = 1,2-1,6 \cdot e$, daraus: $e = 0,6-0,8 E_R$.

e) Erwärmung bei Stromdauerbelastung.

Die bei Stromdauerbelastung entstehende Wärme kann nach Schaltungsart der Durchschlagsprüfung an Platten, und zwar für verschiedene Scherbenstärke ermittelt werden, wenn man dazu dünne, wärmeisolierte Elektroden wählt, deren Temperatur nach Eintritt des stationären Wärmezustands mit Thermometer oder besser mit Thermoelement ermittelt wird. Die so gefundenen Werte lassen sich für jede Plattendicke zu einer gesonderten Kurve eines aus Temperatur- und Spannungsachse gebildeten Koordinatensystems zusammensetzen, so daß auch Zwischenwerte für andere Scherbenstärken interpoliert werden können.

f) Dielektrizitätskonstante.

Die Dielektrizitätskonstante ε eines Stoffes gibt als Verhältniszahl an, um wievielmals kleiner die Anziehung zweier Körper, z. B. zweier Kondensatorplatten von entgegengesetzt gleicher elektrischer Ladung durch eine trennende Zwischenschicht des betreffenden, Dielektrikum genannten Stoffes ist, als in einem aus Luft bestehenden dielektrischen Zwischenmedium. Für Luft ist also $\varepsilon = 1$ (oder, wenn man für wissenschaftliche Arbeiten, und namentlich für solche mit Gasen, das Vakuum = 1 setzt, ε für Luft = 1,0006).

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten beruht auf der Tatsache, daß die Kapazität¹⁾ genannten Kondensators in Luft = C_0 gegen dieselbe bei anderem Dielektrikum = C gemäß: $\varepsilon = \frac{C}{C_0}$ verändert wird. Andere Methoden wie die Nernstsche, namentlich für leitfähigere Dielektrika und die nach Drude, welche auf Maxwells elektrodynamischer Grundgleichung: $\varepsilon = n^2$ ²⁾ beruht, finden sich: Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 622; 1894; auch Starke, Wied. Ann. 60, 629; 1897 bzw. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 267; 1897; 40, 636; 1902; Ann. d. Phys. 8, 336; 1902; 16, 116; 1905.

Bei Ausführung der Kondensatormeßmethode kann man verschiedene Wege einschlagen:

a) Man belegt möglichst planparallele Platten oder, wenn vorhanden, auch genau gleichwandige Zylinder des zu prüfenden keramischen Stoffes beiderseits mit wesentlich kleineren scheiben- bzw. zylinderförmigen

¹⁾ Kapazität = $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Spannung}}$; $C = Q/E$; Farad = $\frac{\text{Colomb}}{\text{Volt}}$.

²⁾ n = Brechungsexponent unendlich langer elektrischer (Herzscher) Wellen.

Stanniolbelegen und bestimmt die Kapazität dieses Versuchskondensators nach Fig. 46. Hierin bedeutet C_x den Versuchskondensator, C_n den Normalkondensator, AB die Meßbrücke mit den Meßdrahtstücken x und y , G den Gleitkontakt, T das Telephon, I das Induktorium, Bt die Batterie.

Nachdem das Induktorium durch Schließen des Primärstromkreises in Tätigkeit gesetzt ist, wird, wie unter Va (Diaphragmenprüfung, S. 723) beschrieben, durch Verschieben des Gleitkontaktes G das Telephonminimum aufgesucht. Die Kapazität von C_n ist als Apparatkonstante bekannt, und es gilt daher wieder analog Va die Beziehung $C_x \cdot x = C_n \cdot y$, also: $C_x = \frac{C_n \cdot y}{x}$; ferner berechnet man aus den Abmessungen des Versuchskondensators die entsprechende Kapazität für Luft C_0 ; diese ist für scheibenförmigen Stanniolbelag von Fläche F und Belagabstand a

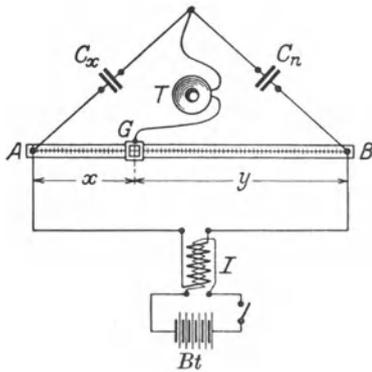


Fig. 46. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

parallel abstandsveränderliche Metallelektrode des Versuchskondensators und stellt so C_x , wie unter α dargelegt, fest. Entfernt man darauf die keramische Platte vorsichtig, ohne den Abstand der selbstverständlich gegeneinander isolierten Elektroden zu verändern, so läßt sich diesmal C_0 in gleicher Weise wie C_x durch Verschiebung von G ermitteln. Es ist dann $\epsilon = C_x/C_0 = \frac{C_n y \cdot x_0}{x \cdot C_n y_0}$, worin x_0 und y_0 die analogen Meßdrahtstücke im Augenblick des Telephonminimums für Luftdielektrikum des Versuchskondensators bedeuten.

γ) Verwendet man einen Kohlrauschschen Kondensator, dessen parallele Plattenabstandsänderung meßbar ist, so stellt man zunächst auch für C_0 das Telephonminimum ein, liest aber die Elektrodenstellung ab; nach Einführen des keramischen Dielektrikums von Dicke d wird das Telephonminimum bei unveränderter Stellung von G diesmal durch Verschieben der Elektrode wieder hergestellt und diese Verschiebung δ gemessen; es ist dann: $\epsilon = d(d - \delta)$. Bezüglich der zweckmäßigsten Versuchsbedingungen sei noch erwähnt, daß nicht ganz sinusförmiger

(= Scherbendicke): $C_0 = \frac{F}{4\pi a}$, dagegen für konzentrische Stanniolzylinder von Länge l und Radius R für den äußeren, sowie r für den inneren Beleg:

$$C_0 = \frac{l}{2 \log \text{nat.} \frac{R}{r}}$$

nach oben angeführter Formel ist dann $\epsilon = \frac{C_x}{C_0} = \frac{C_n y}{x \cdot C_0}$.

β) Nach einer Modifikation bringt man die nicht belegte Versuchsplatte zwischen eine feststehende und eine

Wechselstrom sich am besten eignet. Man erhält einen solchen z. B. mit einem schnarrend, nicht rein summend eingestellten Saitenunterbrecher.

VI. Optische Untersuchungsmethoden.

a) Mikroskopische Untersuchungen.

Die mikroskopische Untersuchung erstreckt sich, sofern man sich ihrer bedient, auf die für Mineral- und Gesteinsuntersuchung allgemein üblichen Methoden¹⁾, wobei man sowohl den Scherben als Ganzes, planiert oder poliert, bei auffallendem als auch als Dünnschliff bei durchfallendem Licht oder als Pulver bei beiden Beleuchtungsarten sowie im polarisierten Licht durchmustert. Dabei kann Isolation oder Anätzung mittels Flußsäure verschiedener Konzentration mit und ohne Salz- oder Schwefelsäurezusatz bzw. mittels konzentrierter Natronlauge bei verschiedener Temperatur einzelne Komponenten deutlicher hervorheben, was durch eine, zur Zeit allerdings noch beschränkte Anzahl Farbstoffe unterstützt wird. Eine Isolierung oder Anhäufung einzelner Bestandteile kann ferner durch Schwebeanalyse des gepulverten Scherbens stattfinden, wobei die einzelnen Schwebefractionen sich im Maß des spezifischen Gewichtes bzw. der Benetzbarkeit aus Lösungen verschiedenen spezifischen Gewichtes wie Touletsche Lösung (1,24 Teile Quecksilberjodid + 1 Teil Jodkalium + n Teile H₂O = 1,10 – 3,196 spezifisches Gewicht) ausscheiden. Sogenannte Reliefschliffe auf elastischer (Gummi-) Scheibe, wie sie die Metallographie anzuwenden pflegt, lassen namentlich Härte- und Strukturdifferenzen hervortreten. Bei Hartporzellan wird man vor allem die Anwesenheit und Menge von Sillimanitkrystallen (Al₂O₃ · SiO₂, Brechungsexponent n = 1,66) feststellen, welche sich nach Zöllner (Sprechsaal 1908, Nr. 35–39) im Porzellanofen nicht unter S.K. 11–12 bilden. Wie bereits S. 654 angeführt, wird auch die Gestalt und Größe der Poren im mikroskopischen Bild offenbart. Wertvolle Aufschlüsse, zumal für Forschungsarbeiten wird außerdem das Erhitzungsmikroskop geben²⁾.

b) Farbe.

Hinsichtlich der Farbe gilt das unter A I a und b Gesagte³⁾. Bei der Glühhitze ausgesetztem technischem Laboratoriumsporzellan ist auf dauernde oder vorübergehende Verfärbung (Gelbwerden) im warmen Zustand zu achten; für die Wahl von Innendekorationsgegenständen, die vorwiegend unter künstlicher Beleuchtung stehen, ist die Farb-

¹⁾ Siehe Rosenbusch und Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigsten Mineralien, 1. (Stuttgart 1914); s. ferner auch Endel, Über den Gebrauch des Polarisationsmikroskops bei der Untersuchung keramischer Produkte. Keram. Zentralbl. 2, H. 1 u. 2; 1912.

²⁾ Nacken, Über die Bedeutung des Erhitzungsmikroskops bei Zementforschungsarbeiten. Zeitschr. Zement 8, Nr. 11 u. 13; 1919.

³⁾ Die Bezeichnung der Farbe nach dem Ostwaldschen Farbkreis wird neuerdings auch für keramische Farben angestrebt.

wirkung in diesem Licht ausschlaggebend, während der Witterung, dem Sonnenlicht und der chemischen Wirkung der Atmosphäre preisgegebene Außenbekleidungsware auf Farbenechtheit bei solcher Beanspruchung zu prüfen ist. Im letzten Falle wird häufig Nachdunkeln, Verblassen, Auftreten irisierender Verfärbung durch Ammoniak (Pferdeställe) oder Seeluft, sowie graue Ausscheidung an Bleiglasuren durch Schwefelwasserstoffeinwirkung in Erscheinung treten (siehe auch chemische Prüfungsmethoden).

c) Transparenz.

Die Transparenz, d. h. die Fähigkeit, Licht zerstreut durch dünne oder durch die Kanten dickerer Scherben scheinen zu lassen, ist bei Bewertung von Porzellanen für Kunst- und bessere Gebrauchsgegenstände sowie von Feldspatfritten für künstliche Zähne von Bedeutung. Sie wird sich am genauesten durch photometrischen Vergleich mit dem Verdunklungsgrad einer Polarisationsvorrichtung feststellen lassen. Watts (Ber. der amerik. Gesellschaft 16, 212; 1914) formt zwecks vergleichender Messung der Transparenz Keile von 1×3 Zoll (= $2,54 \times 7,62$ cm), die er bei S.K. 6, 8 und 10 brennt und in einem Behälter einer 3 Zoll (= $7,62$ cm) entfernten elektrischen Glühlampe von 16 Normalkerzen aussetzt. Den Grad der Transparenz drückt er durch die Dicke, gemessen in Zentimeter aus, durch die ein Draht Nr. 20 gerade noch wahrnehmbar ist.

B. Chemische Untersuchungsmethoden.

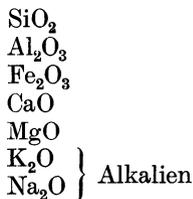
I. Chemische Analyse.

Wie bei allen chemischen und physikalischen Untersuchungen, die mit einer im Verhältnis zum Ganzen sehr geringen Menge Substanz ausgeführt werden, ist die Entnahme und Vorbereitung der Durchschnittsprobe von ausschlaggebender Bedeutung. Man muß sich daher von vornherein klar sein, ob man sein Material mit oder ohne Glasur bzw. im Scherbenkern oder an der inneren und äußeren Oberfläche, schließlich auch bei größeren Gegenständen aus allen oder nur aus bestimmten Teilen zu entnehmen hat und dementsprechend die Stücke heraus schlagen. Scherben wird man durch Abschlagen, Abschleifen oder (doch nur bei dichten Scherben) durch Ätzen und sorgfältiges Nachwaschen, eventuell auch durch Sandstrahl von der Glasur bzw. Engobe befreien, während man die letzteren selbst meist nur mühsam durch Abspalten, Abwickeln, manchmal wohl auch durch vorsichtiges Abschleifen und nachfolgendes sorgfältiges Sortieren und Reinigen bzw. Abschlämmen des Schleifstaubes oder Trennen desselben vom Schleifmittel mittels Schwebeanalyse isolieren kann. Bleiglasuren lassen sich vielfach durch stärkere Salzsäure in Lösung bringen, ohne den Scherben in der betreffenden Zeit erheblich anzugreifen. Metallische Dekorationen aus Glanz- oder Polier-Edelmetallen, wie Pt, Ir, Au können mittels Königs-

wassers ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) vom Scherben abgelöst werden, während für metallisches Ag schon HNO_3 allein genügt. Größere Scherbenstücke zerschlägt man mit einem Hammer, kleinere und härtere nach Hillebrand auf einem polierten Stahlamboß von $10 \times 10 \times 5$ cm nebst 2 cm hohem Schutzing als Splitterfänger; nur für härteste und stark spritzende Materialien verwendet man den Diamantstahlmörser, der jedoch im Maße seiner Abnutzung leicht zu Verunreinigungen des Zerkleinerungsgutes Anlaß gibt. Die Weiterzerkleinerung erfolgt in der Reibschale aus Porzellan und zum Schluß aus Achat. Es ist selbstverständlich, daß gröbere und widerstandsfähigere Bestandteile nicht durch Aussieben oder das zu verwerfende Durchbeuteln entfernt werden dürfen. Die so vorbereitete, eventuell verjüngte Probe wird in der Achatreibschale so fein gepulvert, daß sie auf den Zähnen kein knirschendes Geräusch mehr hervorruft, und in einem dichtverschlossenen Wägegöläschen möglichst noch unter Glasglocke oder in einem unbeschiedten Exsiccator aufbewahrt. Diese Aufbewahrung in lufttrockenem Zustand bewährt sich der Konstanz des Feuchtigkeitsgrades halber besser als die einer bis Gewichtskonstanz getrockneten Substanz, die jedoch auch mancherorts üblich ist.

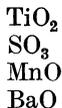
Die qualitative Untersuchung bietet keine Sonderheiten und verläuft nach den in den analytischen Lehrbüchern von Treadwell, Fresenius, Autenrieth und anderen angeführten (meist Kalium-Natriumcarbonat-) Aufschlüssen und nachfolgenden Trennungsgängen für Silikatanalysen.

Die häufigsten Bestandteile des qualitativen Befundes keramischer Scherben sind:



Glühverlust (meist C, seltener CO_2 oder Reste von Konstitutionswasser).

Dazu treten zeitweise:



und bei Glasuren: PbO , B_2O_3 , sowie die verschiedenen Farboxyde bzw. Krystallisations- und Trübungsmittel wie CuO , NiO , Cr_2O_3 , UO_2 , ZnO , MoO_2 , WO_3 , SnO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_5 . Farboxyde können auch bei in der Masse gefärbten Scherben (z. B. Steinzeug und Bodenplatten) vorkommen, ebenso P_2O_5 in Knochenporzellan. Der quantitative Arbeitsgang von Glasuranalysen richtet sich ganz nach Menge und Art der vorhandenen Metalle und Säuren, und lassen sich deshalb keine allgemeinen Regeln

aufstellen. Es sei diesbezüglich auf Spezialwerke, wie Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie verwiesen ¹⁾.

Wie gesagt, verwendet man zweckmäßig lufttrockene Substanz zur quantitativen Analyse. Man bestimmt zunächst in einem Teil derselben von annähernd 1 g durch Trocknen im Trockenschrank bei 120° C bis Gewichtskonstanz den Trockenverlust und berechnet daraus proportional, wieviel lufttrockene Substanz einzuwiegen ist, um 1 g trockene zu erhalten. Diese Menge wiegt man alsdann an Stelle von 1 g trockenem Scherbenpulver in einem Platintiegel ein, vermischt sie unter ausgiebigem Umrühren mittels Platinstabs oder -spatels nach und nach mit der geschätzten 4–5fachen Menge calcinierten Natrium-Kaliumcarbonats ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$) und überdeckt mit etwas zum Nachspülen des Rührgeräts verwendeten Carbonats. Da, wie jeder Glashüttenmann weiß, ein lockeres Gemenge leichter schmilzt als ein zu dicht gelagertes, erwärmt man das durch möglichst wenig Rütteln etwas geebnete Schmelzgut, indem man mit der Bunsenflamme, der Entwässerung halber anfangs vorsichtig und langsam außen um den Tiegelrand herumgehend, die Schmelzung zur Vermeidung plötzlich unter Schäumen und Spritzen nachbrechender Decken von oben und der Seite her einleitet. Ist alles geschmolzen, so stellt man den Brenner mit voller Flamme (Reduktionsflamme ist des Platintiegels wegen streng zu vermeiden) unter den zu bedeckenden Tiegel, stülpt eventuell noch einen Schamotteschornstein (bodenlose poröse Zelle oder Korundzylinder) darüber und überläßt die Schmelze 15–20 Minuten dem bald eintretenden ruhigen Fluß. Gebläse oder überlanges Schmelzen ist wegen Bildung schwerlöslicher Silicatverbindungen zu vermeiden. Man schreckt darauf den Tiegel durch mehrmaliges rasches Eintauchen (doch nicht bis zum Überlaufen) in destilliertem Wasser ab und erreicht durch das Arbeiten des Tiegelmessers ein glattes Herauslösen des meist gesprungenen Schmelzkuchens, zumal wenn man die Schmelze durch Schwenken becherförmig erstarren läßt und den kalten Tiegel in den Händen rollt. Selten muß man mit etwas destilliertem Wasser aufweichend nachhelfen. In einer mit Uhrglas dicht bedeckten Berliner Porzellanschale flachen Formats (Platinschale ist nur zu ganz genauen Analysen erforderlich) weicht man den exzentrisch liegenden Schmelzkuchen etwas mit destilliertem Wasser auf und gibt allmählich HCl, sowie die salzsauren Spülwässer des Tiegels am entgegengesetzten Rande vorsichtig nach, bis alles gelöst ²⁾ und Säureüberschuß vorhanden ist. Bedeckt mit dem gut abgespülten und auf einem später zwischen geschobenen Glasdreieck ruhenden Uhrglas wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und dreimal mit konzentrierter HCl abgeraucht, wobei die Salze mittels Glasstabs vom Rande nach unten zu stoßen und möglichst feinkörnig zu zerkleinern und verrühren sind. Die gut trockenen Salze ³⁾ sind dann mit konzentrierter HCl nochmals leicht anzufeuchten, nach viertelstündigem Stehen

¹⁾ Siehe auch Abschnitt Glas, Glasanalyse.

²⁾ Unvollständiger Aufschluß mit sandigen Rückständen ist zu vermeiden.

³⁾ Bei zu scharfem Trocknen verflüchtigt etwas FeCl_3 , bei zu geringem geht lösliches SiO_2 ins Filtrat und erscheint im Aluminium-Eisenniederschlag.

mit etwa 100 ccm kochend heißen, destillierten Wassers in ein Becherglas von $\frac{1}{4}$ l zu spülen und kurz aufzukochen. Der abgesetzte Niederschlag wird durch Filtration und Auswaschen mit heißem Wasser bis zur Chlorjonfreiheit isoliert, das Filtrat zweckmäßig nochmals eingedampft und die obige Behandlung wiederholt. Der getrennt gesammelte Rückstand beider Filter ist, in dieselben eingewickelt, als Kieselsäure im Platintiegel naß zu veraschen und nach dem Glühen vor dem Gebläse bis Gewichtskonstanz als SiO_2 zur Wage zu bringen. Durch Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure kann die Kieselsäure auf Reinheit geprüft werden; ein verbleibender Rückstand ist als Al_2O_3 der Tonerde zuzuschlagen.

Das salzsaure, dem Eisengehalt entsprechend gelbgefärbte Filtrat wird im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil (meist 100 oder 200 ccm) in ein $\frac{1}{4}$ -l-Becherglas niedrigen Formats abpipettiert. Unter Aufkochen oxydiert man mittels etwas konzentrierter eisenfreier Salpetersäure, sonst auch durch Zusatz einer Prise Kaliumchlorat, oder einiger Tropfen Bromwasser und Verjagen des Chlor- bzw. Bromgeruchs, fügt, des Aufschäumens wegen vorsichtig, etwas festes Chlorammoniumsalz bei und fällt in der Hitze mit einem möglichst geringen Überschuß von annähernd doppeltnormalem kohlenstofffreiem Ammoniak die Summe von Aluminium + Eisen, die nach kurzem Aufkochen¹⁾ filtriert und mit ammoniumnitrathaltigem heißem Wasser ausgewaschen werden. Ein nochmaliges Fällen des in verdünnter HCl zu lösenden Niederschlags beseitigt fremde Einschlüsse. Der durch aufwirbelndes Auswaschen in der Filterspitze gesammelte, nicht zu feuchte Niederschlag wird ebenfalls, in das Filter eingeschlagen, im Platintiegel vorsichtig getrocknet, verascht und geglüht. Die Auswage ergibt der angewandten Lösungsteilung entsprechend mit 5 bzw. $\frac{5}{2}$ und 100 multipliziert den Prozentgehalt an $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ und nach Abzug des wie unten bestimmten Fe_2O_3 -Gehaltes auch Al_2O_3 . Etwa vorhandene Kieselsäure wird durch Befuchten und Abrauchen mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ beseitigt und der Gewichtsverlust nach dem Glühen dem SiO_2 zuzuschlagen.

Das Eisen bestimmt man in einer besonderen Probe von 100 oder 200 ccm durch Titration mit Kaliumpermanganat; auch die jodometrische Methode nach Mohr, welche den Vorzug hat, in (abgestumpfter) salzsaure Lösung und ohne vorherige Reduktion zu arbeiten, wird neuerdings wieder empfohlen, während die colorimetrische nur für sehr eisenarme Massen in Frage kommt. Für die Kaliumpermanganat-titration nach Margueritte führt man die salzsaure Lösung in schwefelsaure über, indem man entweder zur Trockne eindampft und mit konzentrierter H_2SO_4 abraucht²⁾, oder Aluminium + Eisen wie oben fällt und in H_2SO_4 löst. Mitunter zieht man auch vor, die Auswage obiger Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ durch 2–4stündiges Schmelzen mit der 12–15fachen Menge Kaliumpyrosulfats ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) aufzuschließen³⁾, was

¹⁾ Langes Kochen macht die Hydroxyde schleimig und schwer filtrierbar.

²⁾ Bezüglich Verhaltens von Ferrichlorid siehe auch S. 736, Fußnote ³⁾.

³⁾ Siehe auch S. 615.

jedoch außer großem Zeitbedarf den Nachteil hat, die Beseitigung gelösten Platins durch Einleiten von H_2S zu bedingen, obschon hierbei gleichzeitig Eisen bereits reduziert wird.

Auch die Reduktion des Eisens kann auf verschiedene Art ausgeführt werden. Die bequemste und handlichste durch eisenfreie Zinkgranalien (oft in Berührung mit eingeworfenen Platinstückchen) in schwefelsaurer Lösung und im schräg gestellten Erlenmeyerkolben mit Bunsenventil ist nicht immer ratsam und bei Anwesenheit von Titan unmöglich. Eine andere durch Schwefeldioxyd in mit Natriumcarbonat neutralisierter Lösung mit folgendem Verjagen des SO_2 unter Durchleiten von CO_2 ist etwas umständlich und bei unvollständigem Vertreiben fehlerbedingend; ähnlich verhält es sich mit der Reduktion unter Hindurchleiten von H_2S -Gas und Entfernen des Schwefelwasserstoffs mittels CO_2 in Siedehitze, da H_2S namentlich von Gummischlauchverbindung und Gummistopfen hartnäckig festgehalten wird, und daher der dem Bunsenventil entströmende Dampf auf Bleipapier sehr lange reagiert. Trotzdem ist die Schwefelwasserstoffreduktion wohl die genaueste und namentlich bei Titangehenwart die gangbarste. Die auf eine der obigen Arbeitsweisen reduzierte schwefelsaure Lösung wird in üblicher Weise mit etwa $n/10$ -Lösung von KMnO_4 bekannten Titors titriert und nach Maßgabe der Lösungsteilung in Prozent Fe_2O_3 , seltener FeO berechnet.

Um auch in salzsaurer Lösung titrieren zu können, reduziert man nach Zimmermann-Reinhardt mit sehr energisch wirkender Zinnchlorürlösung, die man zur Vermeidung eines zu starken Überschusses vorteilhaft aus einer ausgezogenen Capillare tropfenweise in die siedende salzsaure, sich schnell entfärbende Lösung gibt, beseitigt den Überschuß durch Zugabe von etwas Quecksilberchlorid bis zum Entstehen einer weißen, seidenartig glänzenden Fällung, verdünnt stark mit H_2O und titriert mit KMnO_4 nach Zusatz von Mangansulfatlösung, bestehend aus 67 g krystallisiertem Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) in $\frac{1}{2}$ l H_2O + 138 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 + 130 ccm konzentrierter H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1,82, alles aufgefüllt zum Liter.

Nach Knecht und Hibbert kann man auch das Eisen in salzsaurer Lösung mit Titanochlorid (TiCl_3) bekannten Titors bestimmen, wenn man dieses in der hergestellten indifferenten Kohlendioxydatmosphäre eines bedeckten Becherglases¹⁾ zur Eisenlösung fast bis zur Entfärbung zutropfen läßt und das Ende der Titration nach Zusatz einiger Tropfen Rhodankalilösung durch Entfärbung des gebildeten roten Rhodaneisens kenntlich macht. Bollenbach (Bollenbach, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie, S. 35) verwendet hierbei Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) an Stelle von Titanochlorid und empfiehlt, des besseren Farbumschlags wegen, Indigolösung als Indicator.

Will man endlich Eisen nach Mohr jodometrisch bestimmen, so dampft man am besten das salzsaure Kieselsäurefiltrat mit Chlorwasser zur Trockne ein und nimmt mit wenig verdünnter Salzsäure auf, oder man stumpft das salzsaure Filtrat mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation ab, gibt dann in beiden Fällen die Lösung in eine

¹⁾ Das Kohlendioxyd wird während des Titrierens dauernd eingeleitet.

Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, setzt 1–2 g Jodkalium als in reichlichem Überschuß zu, schüttelt durch und läßt gut verschlossen 20 Minuten stehen. Darauf wird als Indicatorlösung etwas lösliche Stärke zugesetzt, und bei etwa 40° C mit $n/100$ -Natriumthiosulfatlösung auf Entbläuung titriert. Nachbläuung, besonders bei erneutem Stärkezusatz, ist nachzutitrieren, und wenn sie zu hartnäckig auftritt, der Versuch mit mehr Jodkaliumzusatz in erneuter Probe zu wiederholen. 1 ccm $n/100$ -Thiosulfatlösung = 0,0007984 ($\log = 0,90222 - 4$) g Fe_2O_3 .

Über Bestimmung des in Oxydulform vorliegenden Eisens siehe S. 745.

Zwecks Bestimmung des Calciums werden die von der doppelten Fällung des Aluminiums + Eisens herrührenden Filtrate vereinigt, zum Sieden erhitzt und mit einer ebenfalls siedenden Lösung von Ammoniumoxalat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen (vorteilhaft über Nacht) wird (morgens) der Calciumoxalatniederschlag abfiltriert und mit heißem, ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Größere Kalkmengen sind wegen mitgerissenen Magnesiums und Einschlüssen von Alkalien nochmals zu lösen und genau wie vorher zu fällen. Der ins Filter eingeschlagene Niederschlag wird ebenfalls wieder im Platintiegel naß verascht, bis Gewichtskonstanz vor dem Gebläse scharf geglüht und als CaO in Rechnung gestellt. Sollte das Durchglühen größerer Niederschlagsmengen Schwierigkeiten bereiten, so kann man auch den nur mit reinem Wasser oxalsäurefrei auszuwaschenden Niederschlag in warmer verdünnter Schwefelsäure lösen und die entbundene Oxalsäure, mithin indirekt auch das Calcium, mit $n/10$ - KMnO_4 -Lösung titrieren (1 ccm $n/10$ $\text{KMnO}_4 = 0,0028035$ ($\log = 0,44770 - 3$) g CaO).

Zur Bestimmung des Magnesiums werden die vereinten Filtrate des Calciumniederschlags mit HCl angesäuert und durch Eindampfen eingeeengt. Hat man im Verlauf der Analyse zuviel Salze in die Lösung gebracht, so entstehen leicht Konzentrationsniederschläge und sonstige Fehler bei der Magnesiumfällung. Man wird in solchen Fällen am besten in einer Porzellanschale nach dem Ansäuern zur Trockne eindampfen, die Ammonsalze mittels fächernder Bunsenflamme zum größten Teile abrauchen und den mit verdünnter Salzsäure und Wasser gelösten Rückstand von den kohligen Beimengungen abfiltrieren, dann wieder etwas Chlorammonium zusetzen. Vielfach kann man sich das Abrauchen jedoch ersparen und nur die Lösung entsprechend verdünnen, wobei sich allerdings die beim Filtrieren zu bewältigenden größeren Flüssigkeitsmengen häufig störend bemerkbar machen. Nach Schmitz versetzt man sodann in beiden Fällen die wenig salzsaure Lösung mit überschüssiger Menge von Natrium- oder Ammoniumphosphatlösung und gibt nach Erhitzen zum Sieden $\frac{1}{3}$ ihres Volumens Ammoniak von etwa 10% zu. Lebhaftes Rühren begünstigt die Bildung leicht filtrierbaren kristallinischen Niederschlags; doch ist reibende Berührung des Glasstabes mit den Wänden des Becherglases zu vermeiden, weil sich sonst der Niederschlag dort sehr fest ansetzt. Größere Mengen können häufig schon nach einigem Stehen abfiltriert werden; kleinere läßt man besser

länger (etwa über Nacht) stehen, filtriert dann und wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$ % igem kaltem Ammoniak nach, um nach Lösung in Salzsäure die Fällung zu wiederholen. Der getrocknete Niederschlag wird so vollkommen wie möglich vom Filter gelöst, der Empfindlichkeit des Platins halber am zweckmäßigsten in einen Porzellantiegel verbracht, das Filter, Niederschlagseite nach außen, in einer Platinspirale verascht und dem Niederschlag beigefügt. Durch zunächst gelindes Glühen über kleiner Bunsenflamme, dann stärkeres vor dem Gebläse, führt man das Magnesiumammoniumphosphat in Magnesiumpyrophosphat über, kann dieses, sofern es nicht rein weiß, durch Befeuchten und Abrauchen mit rauchender Salpetersäure noch verbessern und nach abermaligem Glühen und Erkalten im Exsiccator als Mg₂P₂O₇ zur Wage bringen. Die gewichtskonstante Auswage ist ebenfalls durch Multiplikation mit 5 bzw. $\frac{5}{2}$ auf 1 g Einwage zu beziehen und mittels des Faktors 0,3621 ($\log = 0,55879 - 1$) in MgO umzuwerten. Bei logarithmischem Rechnen kann man die noch nötige Multiplikation mit 100 schon an der Kennziffer des logarithmischen Faktors ausführen, um sofort den Prozentgehalt zu erhalten¹⁾.

Die Alkalien bestimmt man in besonderer Probe, und zwar entweder nach Berzelius oder nach Lawrence Smith, während die Methode nach Bong, verbessert von Janasch, die Bestimmung von Kieselsäure und Alkalien in einem Aufschluß gestattet.

Nach der Flußsäuremethode von Berzelius wiegt man die 0,5 g trockener Substanz entsprechende Menge des luftfeuchten Vorrats in einer Platinschale ein, setzt 2 ccm Wasser nebst 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig zu, rührt mit dem Platinstab gut durch und läßt erkalten. Man vermischt dann mit etwa 5 ccm reiner rauchender Flußsäure, überdeckt mit einem paraffinierten Uhrglas und läßt unter zeitweisem Umrühren länger (am besten über Nacht) stehen. Für geringe Alkalimengen kann man auch 1–2 g Einwage verwenden und die Zusätze entsprechend erhöhen. Auf dem Wasserbad verdampft man darauf den sich bildenden Kieselfluorwasserstoff unter fleißigem Umrühren und mehrmaliger Erneuerung der Flußsäure²⁾. Lassen sich mit dem Platinstab keine sandigen, knirschenden Rückstände mehr wahrnehmen, so wird die Schwefelsäure auf dem Luftbad nahezu abgeraucht (völliges Abrauchen erzeugt schwerlösliche basische Salze), der Rückstand nach dem Erkalten in 400 ccm Wasser und etwas Salzsäure unter Kochen gelöst, die Schwefelsäure mittels BaCl₂ und sofort ohne Filtration auch Aluminium, Eisen, Calcium und Bariumüberschuß mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat ausgefällt. Statt dessen kann man auch nach Bariumchloridzusatz zur Trockne eindampfen, mit heißem Wasser aufnehmen und durch Zugabe von (alkalifreiem!) Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion mit nachfolgendem Eindampfen zur Trockne Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium quantitativ ausfällen und nach

¹⁾ In vielen Faktorentabellen ist der einfacheren Schreibweise halber bereits der 100fache log. Faktor angegeben, was bei Gebrauch solcher Tabellen zu berücksichtigen ist.

²⁾ Wegen Spritzgefahr muß die Schale vor jeder Zugabe etwas abkühlen; auch ist es ratsam, die Schale wenigstens anfangs mit Deckel abzudecken.

Aufnahme mit heißem Wasser durch Filtration abscheiden. Im andern Fall ist der Niederschlag von der Ammoniumcarbonatfällung nach dem Absetzen und viermaliger Dekantation zu filtrieren und erschöpfend auszuwaschen, das Filtrat zur Trockne einzudampfen, in wenig Wasser zu lösen, durch Zugabe von Barytwasser bis zur starken Alkalität und Kochen das Magnesium auszufällen. Aus dem Filtrat wird durch mehrmaliges Füllen mittels etwas Ammoniaks und Ammoniumcarbonats mit jeweils folgendem Filtrieren, Eindampfen, Abrauchen der Ammonsalze und Wiederlösen das Barium bis zum Ausbleiben der Fällung ausgeschieden. Nach der letzten Fällung dampft man unter Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, raucht, wegen der Neigung der Chloride zu Dekreparationen, vorsichtig die Ammonsalze ab und glüht schwach im Bunsenbrenner. Man beginnt dabei zweckmäßig vom oberen Rand aus und sorgt dafür, daß dieser stets heißer ist als der Boden, da die im schmelzflüssigen Zustand befindlichen Alkalien sich sonst nach dem kälteren Rand hinziehen und vor der Glut herlaufend denselben erklettern. Die im Exsiccator erkaltete Auswage liefert die Summe der Alkalien als Chloride. Für gewöhnlich genügt es, die meist geringen oder vorwiegend aus Kaliumchlorid bestehenden Mengen als K_2O zu berechnen, was mittels des Faktors 0,6317 ($\log = 0,80051 - 1$) geschieht, und, auf 100 g Einwage bezogen, den Prozentgehalt von $K_2O + Na_2O$, kurz „Alkalien“ genannt, ergibt. Trennung von Kalium und Natrium siehe unten.

Will man mit obigem Flußsäureaufschluß Kontrollbestimmungen von Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium verbinden, so wird man besser an Stelle von Barium das leichter entfernbare Quecksilberoxyd zur Magnesiumfällung verwenden. Man erhitzt zu diesem Zweck den Aufschluß nach dem Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure bis zur schwachen Rotglut, löst in Wasser, oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure in der Siedehitze, fällt und bestimmt Aluminium und Eisen wie oben mit Ammoniak, ebenso Calcium im Filtrat mit Ammoniumoxalat, dampft ein, raucht die Ammonsalze ab, nimmt wieder mit Wasser auf, engt auf ca. 5 ccm ein und setzt zwecks Ausfällung der Magnesia etwa 1 g in Wasser aufgeschlämmtes oder auch trockenes, vor allem alkali-freies gelbes Quecksilberoxyd zu; dann verdampft man zur Trockne, glüht, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert MgO ab und erhält im eingedampften und schwach geglühten Filtrat die Alkalien diesmal als Sulfate, woraus diese als K_2SO_4 angenommen, sich mittels des Faktors 0,5406 ($\log = 0,73285 - 1$) in K_2O umrechnen.

Die Alkalibestimmung nach Lawrence Smith zeichnet sich durch die sofortige quantitative Abscheidung des Magnesiums aus. Man verreibt hierzu in der Achatreibschale das 0,5 g Trockensubstanz entsprechende Gewicht lufttrockenen Scherbenpulvers innigst mit gleicher Menge Chlorammonium und allmählich zuzusetzenden 3 g alkali-freien Calciumcarbonats, überträgt das Gemenge mittels schwarzen Glanzpapiers in den Platintiegel und spült mit etwa 1 g Carbonat nach. In Ermanglung eines vom Vater der Methode empfohlenen Fingertiegels von 8 cm Höhe und 1,5/2 cm \varnothing ist jeder gewöhnliche, nicht zu niedere

Tiegel brauchbar. Der halb bedeckte Tiegel wird in das ausgeschnittene Loch eines Stücks schräg gestellter Asbestpappe mit rähmchenförmig umgebogenen Enden möglichst tief hineingehängt, derart, daß die Hitze um denselben gut zusammengehalten wird. Auch hier beginnt man mit kleiner Flamme vom oberen Rand aus zu erhitzen, was sehr wesentlich ist, weil die lebhaft entwickelten Ammoniakgase andernfalls das Frittegut hochheben und wärmeisolierende Hohlräume bilden, die sich nicht mehr schließen. Sobald die Ammoniakentwicklung oben nachläßt, geht man mit der Flamme tiefer und beginnt nach völliger Entgasung, also in etwa einer Viertelstunde, wieder von oben aus mit der Weitererhitzung bis zum Beginn der Sinterung, die man nach unten fortführt, indem man einen Teklubrenner oder 2 schräg gestellte gute Bunsenbrenner unterstellt. Nach 45 minutiger Frittung überträgt man den durch Tiegelabschrecken erkalteten, durchaus nicht geschmolzenen Sinterkuchen in eine Porzellan- oder Platinschale (Glas ist seiner Alkaliabgabe wegen zu vermeiden) und weicht in allmählich zum Sieden gebrachttem Wasser auf; ebenso läßt sich ein etwa festhaftendes Sintergut aus dem Platintiegel entfernen. Kann man nach Zerdrücken der zusammengeballten Teile mit dem Platinstab in dem sich bildenden Schlamm keine harten oder sandig knirschenden Teile feststellen, so läßt man absetzen, gießt das Gekläarte sowie die Wässer einer nachfolgenden viermaligen Dekantation durch ein qualitatives Filter, auf das man endlich auch den Schlamm aufgibt, und wäscht mit warmem Wasser gründlich aus. Bei gelungenem Aufschluß muß der in Salzsäure verbrachte Schlamm ohne Hinterlassung sandiger Rückstände sich klar auflösen. Es folgt nun die Abscheidung des Calciums in ähnlicher Weise wie nach der Berzeliusschen Methode für das Barium: Zugabe von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Erwärmen, Abfiltrieren, Auswaschen, nochmals Lösen in Salzsäure, abermaliges Fällen und Filtrieren, sodann zur Trockne Eindampfen, vorsichtiges, mit fächernder Flamme auszuführendes Abrauchen der Ammonsalze, Lösen in wenig Wasser und heißes Fällen restierender Kalkspuren durch Ammoniumoxalat und Ammoniak. Nach 12stündigem Stehen (über Nacht) ist das Calciumoxalat filtrierbar und das in gewogenem Platintiegel aufzufangende Filtrat nach dem Eindampfen schwach zu glühen, sowie durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure und abermaliges Glühen in Chlorid zu verwandeln. Die Berechnung der im Exsiccator erkalteten und gewogenen Chloride als K_2O gestaltet sich, wie bei der Flußsäuremethode (S. 741) angeben.

Spielt das Alkali eine mehr untergeordnete Rolle und liegt eine sonst lückenlose Analyse vor, so ist es auch vielfach üblich, dieses aus der Differenz von 100 als Rest zu berechnen und den Arbeitsvorgang durch Beisetzen des Wortes: „Rest“ kenntlich zu machen.

Bestimmt man nach Lösen der gewogenen Chloride bzw. Sulfate das Cl als AgCl oder nach Reduktion im Wasserstoffstrom eines Rosetiegels als Ag, bzw. das SO_3 als $BaSO_4$, so läßt sich aus dieser „indirekten Analyse“ das KCl und NaCl bzw. das K_2SO_4 und Na_2SO_4 und daraus wiederum K_2O und Na_2O berechnen. Bezeichnet man nämlich:

die obige Auswage der Alkalichloride bzw. -sulfate W,
 die darin gesuchten Anteile von KCl und NaCl bzw. K_2SO_4 und
 Na_2SO_4 x u. y,
 ferner: die bei der indirekten Analyse erhaltene Auswage von
 AgCl oder Ag bzw. von $BaSO_4$ W',
 die 1 g KCl und 1 g NaCl bzw. K_2SO_4 und Na_2SO_4 entsprechende
 Menge AgCl oder Ag bzw. $BaSO_4$ (als Faktoren) α u. β ,
 so ist erstens: $x + y = W$ und zweitens: $\alpha x + \beta y = W'$. Zwecks
 Eliminierung von y multipliziert man Gleichung 1 mit β und subtrahiert
 diese von Gleichung 2; analog entfernt man x durch Multiplikation von
 Gleichung 1 mit α und Subtraktion von Gleichung 2. Man erhält so für:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{W' - W}{\alpha - \beta} = \frac{W - W'}{\beta - \alpha} \\ y &= \frac{W' - W}{\beta - \alpha} = \frac{W - W'}{\alpha - \beta} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(durch Multiplikation von Zähler} \\ \text{und Nenner mit } -1 \text{ aus der ersten} \\ \text{Gleichung hervorgehend).} \end{array}$$

Die für die einzelnen Fälle jeweils in diese Gleichungen einzusetzenden
 Faktoren α u. β betragen:

Bestimmungsform der		Faktoren für	
Alkalien	Säure	$\alpha (= K)$	$\beta (= Na)$
KCl + NaCl	AgCl	1,9225	2,4519
KCl + NaCl	Ag	1,4469	1,8453
$K_2SO_4 + Na_2SO_4$	$BaSO_4$	1,3396	1,6432

Natürlich kann, wenn von x und y erst einmal eines bekannt, das andere
 auch nach Gleichung 1 ermittelt werden. Zur Berechnung der Oxyde
 dienen die Faktoren:

gegeben	gesucht	Faktor	log. Faktor
KCl	K_2O	0,6317	0,80051 - 1
K_2SO_4	K_2O	0,5406	0,73285 - 1
NaCl	Na_2O	0,5303	0,72450 - 1
Na_2SO_4	Na_2O	0,4364	0,63992 - 1

Es ist noch zu bemerken, daß indirekte Analysen genauestes Arbeiten
 und Wägen erfordern.

Bedingen größere Alkalimengen und genauere Analysen jedoch eine
 Trennung und direkte Bestimmung von Kalium und Natrium,
 so bedient man sich entweder der Chlorplatinat- oder der Perchlorat-
 methode (siehe Bd. I, S. 1030). Sulfate sind vorher in Chloride zu
 wandeln. Da die Alkalien bei der Arbeitsweise mit Chlorplatinat restlos
 in solches zu verwandeln sind, andererseits aber ein Sparen an Platin-
 reagens angezeigt ist, so berechnet man stöchiometrisch die nötige Menge

Platinchlorwasserstoffsäure. Nimmt man der Sicherheit halber die Alkalienauswaage als aus dem am meisten Platin verbrauchenden NaCl bestehend an, so erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 4,430 ($\log = 0,6464$) den Bedarf an $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 6 \text{ aq}$ in Grammen und, bei Verwendung einer Reagenslösung von 10% durch Multiplikation mit 10 auch in Kubikzentimetern. Man setzt nun zu den in wenig Wasser gelösten Alkalichloriden 0,2–0,3 ccm mehr als theoretisch nötig und dampft unterhalb Siedetemperatur fast zur Trockne ein, zerdrückt und verrührt mittels Platinstabs zu einem krystalldurchsetzten, beim Erkalten völlig krystallisierenden Sirup. Das $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] + 6 \text{ aq}$ laugt man nach Dupré (Dupré, Inaugural-Dissertation, Halle 1893) in der Kälte mit absolutem Äthyl- oder besser Methylalkohol durch mehrfaches Zerdrücken, Verrühren und Dekantieren aus, bis das orange-farbene Natriumsalz gelöst und das goldgelbe Kalisalz rein ist. Dekantationsflüssigkeit und -rückstand gießt man durch ein mit Alkohol gehärtetes und befeuchtetes Filter und trocknet bei 80–90° C im Trockenschrank. Den getrockneten Niederschlag löst man möglichst vollständig ab und verwahrt ihn, etwa auf einem Uhrglas, bis der Ansatz im Dekantationsgefäß mittels siedenden Wassers gelöst, durch das nämliche Filter gegossen und dieses salzfrei ausgewaschen ist. Diesem in einem Platintiegel aufgefangenen und bei unter 100° C zur Trockne eingedampften Waschwasser fügt man die reservierte Hauptmasse wieder bei, trocknet bei 150–160° C und berechnet die Auswaage durch Multiplikation einerseits mit dem Faktor 0,1931 ($\log = 0,28578 - 1$) als K_2O , andererseits mittels des Faktors 0,3056 ($\log = 0,48515 - 1$) als KCl. Die Differenz der Chloride ergibt dann NaCl, so daß man Na_2O mittels des unter „indirekter Analyse“ oben angeführten Faktors und beide Alkalien, der Einwaage entsprechend, in Prozenten ausmitteln kann.

Nach der Perchloratmethode von Schlösing und Wense werden die nur als Chloride vorliegenden Alkalien von der Waage weg in 20 ccm heißen Wassers gelöst, mit dem 1½fachen an Perchlorsäure unter Umrühren zu einem Sirup eingedampft, und wird nach Wasserzusatz unter fleißigem Weiterrühren, sowie Wiederholung des Wasser- und Perchlorsäurezusatzes, die Salzsäure restlos und die Perchlorsäure bis zum beginnenden starken Rauchen abgedampft. Die erkaltete Masse wird dann mit 20 ccm 97%igem Alkohol von 0,2% Gehalt an Perchlorsäure digeriert. Hat man die Krystalle nicht zu sehr zerkleinert, so kann man sie nach zweimaligem Dekantieren mit obigem Waschalkohol, diesem nach, durch einen Goochtiiegel mit Asbestfilter filtrieren, die Waschflüssigkeit nochmals eindampfen, mit 1 ccm Alkohol aufnehmen und dem übrigen im Goochtiiegel zugeben. Nach sparsamem Auswaschen mit 97%igem Alkohol wird endlich bei 130° C getrocknet und als KClO_4 gewogen sowie durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3400 ($\log = 0,53144 - 1$) das K_2O ferner mittels des Faktors 0,5381 ($\log = 0,73087 - 1$) KCl berechnet. NaCl ergibt sich dann aus der Differenz und Na_2O wie unter „indirekter Analyse“ oben erläutert.

Für den eingangs angeführten Aufschluß nach Jannasch fällt man Bleicarbonat aus heißer Lösung von Bleiacetat mittels Ammonium-

carbonats, nutschts über gehärtetem Filter ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet den abgelösten Niederschlag auf dem Wasserbad. 10–12 g davon mischt man im Platintiegel gut mit 1 g Substanz, erhitzt 20 Minuten bei bedecktem Tiegel mit 4 cm hoher, doch unbedingt rein oxydierender (!) Flamme und später 15 Minuten lang so stark, daß nur das untere $\frac{1}{3}$ des Tiegels glüht. Der Inhalt des abgeschreckten Tiegels wird in einer Porzellanschale mit heißem Wasser und konzentrierter Salpetersäure unter Zerdrücken des Schmelzgutes gelöst und nach dem Abdampfen mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure zweimal abgeraucht. Man nimmt sodann mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure auf, erwärmt nach viertelstündigem Stehen unter Zugabe von 100 ccm Wasser 20 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert das SiO_2 ab, wäscht zunächst mit HNO_3 -haltigem heißem, schließlich mit reinem Wasser aus und behandelt das SiO_2 wie bereits bekannt weiter. Aus dem Filtrat ist zunächst Pb mit H_2S in schwachsaurer Lösung als PbS auszuscheiden, und sind die Metalle einschließlich der Alkalien, wie früher, zu bestimmen. Natürlich darf dabei kein Natrium- oder Kaliumsalz wie KClO_3 zum Oxydieren von Fe oder Na_2HPO_4 zwecks Fällung von Mg in die Analyse gebracht werden.

Der Glühverlust setzt sich zusammen aus dem Verlust des geglühten Scherbenpulvers an C, für stark kalkhaltige, länger gelagerte Ziegel wohl auch an CO_2 und für sehr niedergebrannte Waren manchmal auch aus Spuren von Konstitutionswasser; er enthält andererseits aber auch die aus dem Oxydationsprozeß von etwa anwesendem Ferro- zu Ferrieisen resultierende Gewichtszunahme. Zu seiner Bestimmung glüht man die 1 g trockener Substanz entsprechende lufttrockene Einwage, nach einigem Vortrocknen, vor dem Gebläse bis Gewichtskonstanz und bezieht auf 100 g trockene Einwage. Bei richtig ausgeführter Analyse darf die Summe aller Komponenten nur wenig über 100 betragen.

Zur Bestimmung des Ferroeisens stehen im wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung: nach der nicht ganz ungefährlichen von Mitscherlich wird die feinstens gepulverte Einwage mit einem Gemisch von 8 Teilen H_2SO_4 und 1 Teil H_2O in schwer schmelzbarer gläserner Bombenröhre, möglichst unter vorheriger Verdrängung der Luft durch CO_2 -Einleitung, eingeschmolzen und durch Kochen unter Druck im Paraffinbad unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln gegen Explosionsgefahr aufgeschlossen, sodann die Spitze des mit einem Tuch zu umwickelnden Rohres abgebrochen und die entleerte, durch Kohlendioxydatmosphäre vor Oxydation geschützte Lösung, eventuell nach vorheriger Lösungsteilung mit KMnO_4 titriert.

Nach der Cookeschen Arbeitsweise schließt man die 1 g trockener Substanz entsprechende, feinst gepulverte Menge in einer Platinschale mit 5–10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und 10–20 ccm Flußsäure unter öfterem Umrühren mit einem Platinstab auf dem Wasserbade auf. Die Flußsäure darf keine reduzierenden Kohlenstoffteilchen oder sonstige organische Verunreinigungen enthalten und einen Tropfen KMnO_4 nicht entfärben, während Oxydation des Ferroeisens von vornherein durch eine dauernde Kohlendioxydatmosphäre hintangehalten wird,

die sich in kräftigem Strom aus einem umgestülpten und so tief herabgesenkten Bleitrichter über die Schale ergießt, als das Hantieren beim Umrühren es zuläßt. Besser noch wird man den Trichter verstellbar einrichten und ihn nur während des schnellen Umrührens etwas anheben. Nach einer Stunde läßt man im CO_2 -Strom erkalten und titriert in einer Porzellanschale nach Zusatz von 400 ccm ausgekochten kalten Wassers und 10–20 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure mit $n/10$ -Kaliumpermanganatlösung auf 1 Sekunde anhaltende Rosafärbung. Treadwell (Treadwell, Quant. Analyse 1921, 430) führt den Aufschluß in einem die Platinschale aufnehmenden Bleikasten aus, der in einem Paraffinbad steht und durch dessen exzentrische Deckelöffnung CO_2 eingeleitet wird, während die zentrale Entlüftungsöffnung des Deckels gleichzeitig zum Einführen des Rührgerätes dient.

Ist Titan vorhanden, so pflegt es zum kleineren Teil in der Kieselsäure¹⁾, zum größeren im Aluminium-Eisenniederschlag aufzutreten. Kleinere Mengen werden meist vernachlässigt; größere namentlich in feuerfesten Produkten dagegen bestimmt. In der Kieselsäure macht sich Titan bei der Prüfung auf Reinheit nach dem Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure durch Blauanlaufen des Tiegels bemerkbar. In diesem Fall schließt man den gewogenen Rückstand mit Kaliumbisulfat (KHSO_4) auf, löst in Wasser, filtriert und vereinigt mit dem Filtrat der Kieselsäure, das zwecks Ausscheidung des Titans abweichend zu behandeln ist: Durch allmähliches Eintragen in eine bereits siedende Lösung von Kaliumhydrat wird Titansäure und Eisen ausgefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag nach Lösen in Schwefelsäure stark verdünnt, etwa filtriert, durch Ammoniak fast neutral abgestumpft und das Titan mittels schwefliger Säure durch langes Kochen bei Kohlensäuredurchleitung und unter Ersatz von Wasser und Schwefligsäure in fein pulveriger Form ausgefällt. Das von einem dichten Filter gelieferte Filtrat ist nochmals durch ausgiebiges Kochen usw. auf Titanreste zu prüfen, während der Niederschlag durch Lösen in Schwefelsäure, Abstumpfen usw., wie oben, nochmals zu fällen und von Eisensparten zu reinigen ist. Die samt Filter naß veraschte und geglühte Titansäure ist zwecks Oxydation etwa durch Filterkohle reduzierter Titansäure mit etwas konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure zu befeuchten und zu glühen, darauf zur Entfernung von Schwefelsäureresten, nach Zusatz von Ammoniumcarbonat nochmals zu glühen und, weil hygroskopisch, schnell zu wiegen. Resultat: TiO_2 .

Nach Methode Rossi (Titanium in steel 1911, 38) wird das salzsaure Filtrat der Kieselsäure ebenfalls mit dem wie oben aufgeschlossenen und gelösten Titanrest der Kieselsäureprüfung vereinigt, sodann $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ durch Ammoniaküberschuß in Siedehitze ausgefällt und das Filtrat auf Ca und Mg in bekannter Weise weiter behandelt, der Rückstand aber in Salzsäure (besser in Schwefelsäure) gelöst, mit Ammoniak auf sehr schwach sauer abgestumpft, mit eingeleiteter schwefliger Säure gesättigt und etwa 5 Minuten gekocht. Die ausgefallene und abzufiltrierende Metatitansäure ist mit der im abermals behandelten

¹⁾ Nachweis: violette Phosphorsalzperle.

Filtrat etwa noch ausfallenden zu vereinen und weiter wie oben zu verfahren. Aus dem mit Königswasser angesäuerten Filtrat wird darauf Aluminium und Eisen normalerweise gefällt.

Neumann und Murphy (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, Aufsatzteil 615; 1913¹⁾) haben eine auf Vorarbeiten von Knecht und Hibbert aufgebaute und geprüfte Methode ausgearbeitet. Sie verwenden eine $n/_{50}$ - bzw. $n/_{25}$ -Lösung von Methylenblau, 1 ccm = 0,0039 g Methylenblau = 0,001 g TiO_2 bzw. = 0,0078 g Methylenblau = 0,002 g TiO_2 , die auf Mercks 15%ige Titanchlorürlösung oder auf reines TiO_2 eingestellt ist. Das stark salzsaure Filtrat der Kieselsäure wird zunächst im Erlenmeyerkolben mit Bunsenventil und Einleitungsrohr für Kohlendioxyd im dauernden CO_2 -Strom mit Zinkstaub und Zinkgranalien in 20 Minuten reduziert, schnell in einen zweiten CO_2 -gefüllten Erlenmeyerkolben filtriert, durch blanken Zinkstab 10 Minuten lang nachreduziert und bei möglichst 150 ccm Volumen in beinahe Siedehitze mit obiger Methylenblaulösung auf Blaufärbung titriert, bis die Bläuung mehrere Sekunden lang anhält. Die Bürette führt man zweckmäßig durch den Schlitz des Bunsenventils ein. Silicium, Aluminium, Ferroisen, Calcium, Magnesium und Alkalien sowie auch Zink, Antimon, Arsen, Phosphorsäure beeinflussen die Titration nicht, dagegen Zinnchlorür, Vanadin- und Wolframoxydulsalze sowie schweflige Säure.

Namentlich bei geringen Titanmengen kann man sich auch der colorimetrischen Methode nach Weller (vgl. S. 569) bedienen, sofern Chromsäure, Vanadin und Molybdän oder Fluorwasserstoff nicht anwesend sind. Man schließt hierzu 1 g auf und beseitigt, sofern man den Aufschluß mit Flußsäure wählt, letztere durch starkes Abrauchen der Schwefelsäure. Die Lösung wird mit mindestens 5% H_2SO_4 versetzt, stark eisenhaltige Lösung vorher mit Phosphorsäure entfärbt und auf bekanntes Volumen aufgefüllt. Die Farbintensität wird durch Vergleich mit einer bekannten Titansulfatlösung festgestellt, die man aus mehrmals umkrystallisiertem und schwach geglühtem Titanfluorkalium (K_2TiF_6) erhält, wenn man die auf Grund stöchiometrischer Rechnung 0,2 g TiO_2 entsprechende Menge, also $\frac{145,04}{80,01} \cdot 0,2 = 0,6000$ g

K_2TiF_6 mehrmals im Platintiegel mit etwas Wasser und konzentrierter Schwefelsäure abraucht, den Rückstand in letzterer löst und mit 5%iger kalter Schwefelsäure auf 100 ccm auffüllt. Der Titer dieser Standardlösung beträgt also: 1 ccm = 0,002 g TiO_2 . Von einer Anzahl der zu colorimetrischen Bestimmungen üblichen gleichartigen Zylinder aus farbfreiem Glas füllt man den einen mit 50 ccm der Versuchslösung, die anderen mit 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 usw. ccm der Vergleichsstammlösung, entsprechend 0,0, 0,001, 0,002, 0,003, 0,004 usw. g TiO_2 und füllt auf 100 ccm auf. Sämtliche Zylinder sind darauf mit 2 ccm fluorwasserstofffreier 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung zu versetzen, die man jeweils vorher durch Auflösen von Kaliumpercarbonat oder Natriumperoxyd in H_2SO_4 bereitet. Nach gutem Durchrühren mit einem Kugelrührer ist der gesuchte Prozentgehalt an TiO_2 durch Vergleich der gelben

¹⁾ Murphy, Beiträge zur Titanbestimmung. Dissertation, Darmstadt 1913.

Farbintensität von Versuchs- und Vergleichslösung zu ermitteln. Zu starke Farbtöne, hervorgerufen durch größeren Titangehalt, gestalten diese subjektive Methode unsicher.

Schwefelsäure bestimmt man im besonderen Carbonataufschluß oder in einem Teil des noch von der Hauptanalyse vorhandenen salzsauren Filtrats der Kieselsäure, und zwar nach Hintz und Weber, indem man in die kochende Lösung ebenfalls kochende Bariumchloridlösung in einem Guß unter lebhaftem Umrühren zusetzt. Das Fällungsreagens soll pro 1 g zu erwartenden Bariumsulfats 10 ccm n_{11} -Bariumchloridlösung, verdünnt auf 100 ccm Volumen enthalten. Nach 12stündigem Stehen an warmem Ort ist durch Barytfilter zu filtrieren, mit heißem Wasser auszuwaschen, der Niederschlag etwas zu trocknen, halb naß im Platintiegel zu veraschen und bei schräg gestelltem Tiegel in der Bunsenflamme nur mäßig zu glühen. Resultat: BaSO_4 ; Faktor für SO_3 aus $\text{BaSO}_4 = 0,3430$ ($\log = 0,53526 - 1$).

Bei Gegenwart von Mangan, das sich schon durch lebhaft dunkelgrünfärbung der Carbonatschmelze und anfänglichen Rosafarbtönen der Lösung derselben anzeigt, erhitzt man diese Lösung, bis die rosa Farbe verschwunden, scheidet die Kieselsäure wie bisher ab und trennt im Filtrat das Mangan von Aluminium und Eisen mittels Natriumacetats: Zu diesem Zweck wird das salzsaure Kieselsäurefiltrat in der Kälte anfangs mit festem Natriumcarbonat, zum Schluß mit einer Lösung derselben vorsichtig bis zur konstanten, durch Farbumschlag ins Gelbrote vorher angemeldeten Opalescenz versetzt, diese mit tropfenweise beizugebender verdünnter Salzsäure gerade aufgehoben und 5 g Natriumcarbonatfreies¹⁾ Natrium- oder Ammoniumacetat zugesetzt. Hierauf sind zur Vermeidung langen Kochens, etwa 500 ccm schon siedenden Wassers beizufügen. Um den Niederschlag nicht in schwer filtrierbare Form überzuführen, kocht man sodann nur eine Minute, läßt absetzen, filtriert baldmöglichst heiß, dekantiert 3 mal mit heißem Natrium- bzw. Ammoniumacetathaltigem Wasser und wiederholt nach Lösung in möglichst wenig HCl die Fällung. Im Niederschlag wird nach Lösen in HCl in bekannter Weise Aluminium und Eisen sowie, wenn vorhanden, Titan²⁾ bestimmt. Das Filtrat wird mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure stark angesäuert, fast zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und die nur noch schwachsaure Lösung mit Bromwasser reichlich versetzt, darauf die stark braungefärbte Flüssigkeit mit wenig überschüssigem Ammoniak alkalisiert, bei gut bedecktem Glas ca. 2 Minuten gekocht und das Mangan in braunen Flocken ausgeschieden, indem man auf Asbestpappe über einem weit abstehenden, etwa $\frac{1}{2}$ cm hohen und durch Drahtnetzüberzug vor dem Durchschlagen geschützten Bunsenflämmchen oder auf dem mäßig warmen Wasserbad mindestens eine Stunde stehen läßt, bis die anfänglich feinverteilten Ausscheidungen sich zu Flocken zusammengeballt haben. Der darauf abzufiltrierende Niederschlag wird mit heißem Wasser ohne Aufwirbelung ausgewaschen, getrocknet,

¹⁾ Na_2CO_3 -haltiges Natriumacetat ist schwach mit Essigsäure anzusäuern.

²⁾ Eine andere Methode, die Gooschsche, zur Trennung von Al, Fe und Ti Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. II, S. 94ff.

geglüht und als Mn_3O_4 gewogen. Faktor für MnO aus $Mn_3O_4 = 0,9301$ ($\log = 0,96851 - 1$).

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Bariums werden ca. 2 g besonders und in bekannter Weise mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Schwefelsäure wird im Luftbad fast abgeraucht, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und das nach längerem Stehen ausgeschiedene $BaSO_4$ durch Barytfilter filtriert. Der im Platintiegel naß veraschte Niederschlag ist nochmals im Tiegel mit konzentrierter H_2SO_4 zu lösen, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen, das jetzt ohne Calciumsulfateinschlüsse rein ausfallende $BaSO_4$ abermals mittels Barytfilters zu isolieren, naß zu veraschen und im schräg stehenden Tiegel über dem Bunsenbrenner zu glühen. Auswage = $BaSO_4$; Faktor für BaO aus $BaSO_4 = 0,6570$ ($\log 0,81758 - 1$). Bei Gegenwart von Barium ist dieses auch vor der Magnesiumfällung durch etwas H_2SO_4 aus dem aufgenommenen Rückstand der Ammonsalzabrauchung nach 12stündigem Stehen zu entfernen und dann erst Magnesium, wie früher erörtert, zu fällen, während doppelt gefällter Calciumniederschlag nach Hillebrand selten Barium enthält, zumal, wenn es in Mengen von nicht über 3 mg vorhanden ist.

Häufig wird man zur weiteren Beurteilung des analysierten Scherbens oder der Glasur aus der chemischen Analyse das Molekular-, auch Äquivalentverhältnis genannt, berechnen, weil dieses vielfach ein übersichtlicheres Bild über die Eigenschaften des Versuchsobjektes gewährt, obwohl die Analysenangabe dadurch nicht immer entbehrlich ist. Man erhält dieses Verhältnis der Molanzahl, wenn man den Prozentgehalt der einzelnen Analysenkomponenten durch das zukommende Molekulargewicht dividiert, und erfährt so, wie viele Mole in 100 g Substanz enthalten sind. Um aber einen besseren Vergleich derartiger Molekularformeln zu ermöglichen, bringt man sie weiterhin auf eine dem Verwendungszweck angepaßte Form. Während die Glasindustrie für ihren Bedarf die Molekularformel, z. B. in der Tscheuschnerschen, in eine solche Gestalt bringt, daß $CaO = 1$ wird, ist zwecks Bestimmung der Feuerfestigkeit in der Summenformel von Ludwig $Al_2O_3 = 1$ gesetzt (siehe S. 714). Dagegen ist zur Beurteilung des Charakters von Scherben, vor allem aber von Glasuren, die Segerformel eingebürgert, in welcher die Summe der Monoxyde = 1 beträgt, und die man erhält, wenn man die ganze Molekularformel durch die Monoxydsumme dividiert. Bezeichnet man die Summe der basischen Monoxyde = RO und die der Sesquioxyde R_2O_3 , so gelangt man zu dem allgemeinen Typus der Masse resp. Glasur = $xSiO_2, yR_2O_3, RO$, und es läßt sich aus der Größe von x und y , sowie den Koeffizienten weiterer, etwa vorhandener Säuren sofort erkennen, welchen Charakter das analysierte Material besitzt und mit welcher Kategorie von Scherben oder Glasur man es zu tun hat. Auch die Säurestufe, d. h. das Verhältnis der Säuren zu den Basen ($R_2O_3 + RO$) gibt, namentlich bei Glasuren, wertvolle Anhaltspunkte. Man berechnet die Säurestufe nach der Anzahl der vorhandenen sauren und basischen Valenzen ($H = 1$) und rechnet dabei, des besseren Vergleichs halber, auf Summe der basischen Valenzen = 1 um. Beispiel:

Analyse	Molekulargewicht	Molekül-anzahl	Summe der Monoxyde
SiO ₂ = 56,23 ⁰ / ₀	: 60,3	= 0,9324	} 0,26489
Al ₂ O ₃ = 10,57 ⁰ / ₀	: 102,2	= 0,1035	
Fe ₂ O ₃ = 1,42 ⁰ / ₀	: 159,68	= 0,008892	
PbO = 11,38 ⁰ / ₀	: 223,20	= 0,05098	
CaO = 5,64 ⁰ / ₀	: 56,07	= 0,1006	
MgO = 1,46 ⁰ / ₀	: 40,32	= 0,03621	
K ₂ O = 6,51 ⁰ / ₀	: 94,20	= 0,06910	
B ₂ O ₃ = 4,99 ⁰ / ₀	: 70,0	= 0,07129	
Glühverlust = 1,88 ⁰ / ₀	—	—	
Summe: 100,08			

Daraus ergibt sich die Segerformel nach Division der Molekül-anzahl durch 0,26489:

$$3,629 \text{ SiO}_2, \quad 0,2775 \text{ B}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,4027 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0,03461 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0,1984 \text{ PbO} \\ 0,3916 \text{ CaO} \\ 0,1410 \text{ MgO} \\ 0,2690 \text{ K}_2\text{O} \end{array} \right.$$

Summe: 1,—

Daraus wiederum errechnen sich die Valenzen der Säuren und Basen wie folgt:

Säuren	Valenzen	Basen	Valenzen
SiO ₂ = 3,629 · 2	= 7,258	Al ₂ O ₃ = 0,4027 · 6	= 2,4162
(1 SiO ₂ = 1 H ₂ SiO ₃ = '')		(2 Al''' =)	
B ₂ O ₃ = 0,2775 · 6	= 1,665	Fe ₂ O ₃ = 0,03461 · 6	= 0,20766
(1 B ₂ O ₃ = 2 (H ₃ BO ₃) =		(2 Fe''' =)	
2. ''' =)		PbO = 0,1984 · 2	= 0,3968
		(Pb = '')	
		CaO = 0,3916 · 2	= 0,7832
		(Ca = '')	
		MgO = 0,1410 · 2	= 0,2820
		(Mg = '')	
		K ₂ O = 0,2690 · 2	= 0,7380
		(2 K' = '')	
Säurevalenzen = 8,923		Basenvalenzen = 4,82386	

Also Basen zu Säuren = $4,8239 : 8,923 = 1 : \frac{8,923}{4,8239} = 1 : 1,849$. Die analysierte Glasur ist demnach 1,849fach sauer. Man wird sich übrigens bei Glasurberechnungen dieser Art mit Vorteil keramischer Rechentafeln, etwa der Bollenbach'schen, bedienen, die nicht nur die Umwertung von chemischer in die Segerformel, sondern auch die Ausmittlung von Glasurfritten und Mühlversatz erleichtern. Von Erörterung der letzteren, unter Rohmaterialien fallenden Berechnung sei jedoch hier Abstand genommen.

II. Prüfung auf lösliche Salze.

Lösliche, Ausblühungen verursachende Salze kommen im allgemeinen nur in den grobkeramischen Waren der Baustoff- und auch der Tera-kottenindustrie mit verhältnismäßig niederen Brenntemperaturen vor und spielen namentlich dann eine besondere Rolle, wenn es sich um solche Baumaterialien handelt, an die, wie an Verblender, bessere Dachziegel und Figuren, sowie verputz-, tapeten- und malereitragende Flächen in bezug auf Reinfarbigkeit besonders hohe Anforderungen zu stellen sind. Die Salze können aus den Rohmaterialien, aus dem Anmachewasser oder aus den Brenngasen stammen. Da vermauerte Ziegel auch aus dem Boden oder Mörtel lösliche Salze aufnehmen können, so sind in solchen Fällen auch dahingehende Untersuchungen anzustellen. Eine sehr scharfe, dabei sehr einfache Prüfung bietet die vom Laboratorium für Tonindustrie (Segger und Cramer), Berlin, empfohlene Methode:

Man bedeckt eine bis zum Rand mit salzfreiem, also destilliertem Wasser gefüllte gewöhnliche Pulverflasche von etwa 2–300 ccm Inhalt mit dem zu prüfenden Ziegel, stürzt, so daß die Flasche, Mündung unten, auf den Prüfling zu stehen kommt (Fig. 47) und lagert das Ganze allseits beobachtungsfähig über einer Photographieschale auf zwei Glasstäben, die zur Verhütung des Rollens an beiden Enden kurbelähnlich gekröpft sind. Sind lösliche Salze auch nur in geringen Mengen vorhanden, so werden sie durch das aufgesaugte und verdunstende Wasser an die Oberfläche der bei Zimmertemperatur an staubgeschütztem Ort aufzustellenden Ziegel transportiert und dort an den der Verdunstung am meisten ausgesetzten Stellen, also vornehmlich an Ecken und Kanten abgelagert.

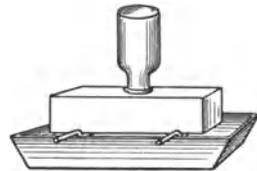


Fig. 47. Prüfung auf lösliche Salze.

Nach den Bestimmungen, wie sie die auf S. 634 angeführten Konferenzen aufstellten, sind 5 der schwächstgebrannten, von Wasser noch unberührten Steine nach den 3 durch die 3 Achsen bestimmten Symmetrieebenen zu spalten, die nach dem Achsenschnittpunkt zu gelegenen inneren Ecken der entstandenen 8 Spaltstücke zu pulvern und 25 g des nach Passieren eines Siebes von 900 Maschen/qcm auf einen solchen von 4900 Maschen/qcm verbleibenden Pulvers mit 250 ccm stets zu ersetzenden destillierten Wassers 1 Stunde lang zu kochen, zu filtrieren und auszuwaschen. Das eingedampfte und schwachgeglühte Filtrat wird in Prozent des Steingewichts als lösliche Salze angegeben sowie der quantitativen Analyse unterworfen, wobei SO_3 , CaO , MgO , Na_2O , wie bereits bekannt, bestimmt werden; und zwar wird man die Gesamtsalzauswaage zu diesem Zweck am besten in Wasser und etwas Salzsäure lösen, auf 250 ccm auffüllen und in 100 ccm die Bestimmung der Schwefelsäure nebst Alkalien, in abermals 100 ccm die von CaO und MgO ausführen.

Sollten gelbe bis grüne Ausschläge auftreten, wie sie schon Segger (Seggers Gesammelte Schriften, S. 301–308) in Terrakotten aus norddeutschen Braunkohlentonen nachgewiesenen und nach einer in Roses

Handbuch der analyt. Chemie angeführten Methode bestimmt hat, so ist auf Anwesenheit von Vanadinsalzen, häufig in Verbindung mit Molybdän zu schließen. Meist verzichtet man auf quantitative Ermittlung dieser Salze und beschränkt sich auf den qualitativen Nachweis: das gelbgrüne Salz löst sich in heißem Wasser leicht zu ebenso gefärbter Flüssigkeit; es färbt die Boraxperle in der inneren Bunsenflamme chromgrün, während die Farbe, namentlich bei geringen Mengen in dem Flammenäußern verschwindet. Reduktionsmittel ($\text{Zn} + \text{Säuren}$, H_2S , SO_2) färben die Lösung von Grün über Blau nach Violett um (VO_2); H_2O_2 färbt saure Alkalinatatlösung tiefrot und entfärbt diese, wenn im Überschuß zugesetzt, zum Unterschied von Titan. Schwefelammonium fällt nach dem Ansäuern braunes V_2S_5 , löslich in Alkalisulfiden, z. B. in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem mit kirschroter Farbe; festes Chlorammonium fällt aus vanadinsauren Alkalilösungen weißes NH_4VO_3 . Gerbsäure fällt neutrale vanadinsaure Salze schwarzblau, Kalium-Eisencyanür dagegen flockig und apfelgrün, unlöslich in verdünnten Säuren. Die durch Salpetersäure zu Vanadinsäure oxydierten Salze werden mit Ammoniak und Bariumchlorid schokoladenbraun gefällt, worauf sich auch die quantitative Bestimmung aufbaut.

Steine, die bereits längere Zeit vermauert waren, können außerdem aus Mörtel oder Erde Chloride, Carbonate und Phosphate aufgenommen haben; dagegen ist der im Volksmund geläufige „Salpeter“ nur selten und dann anzutreffen, wenn verwesende Stoffe in der Nähe vorhanden sind, deren Stickstoff in Ammoniak, Salpetrige- und Salpetersäure übergeht. Letztere wird dann von der porösen Mauer aufgenommen und als Nitrat abgelagert. Zuweilen ist es von Interesse, die löslichen Salze zu bestimmen, die in Betrieb gewesene Kanalisationsrohre oder Gefäße der chemischen Industrie im Laufe der Zeit aufgenommen oder die bei minderwertigen Qualitäten durch Einwirkung auf den Scherben sich gebildet haben. Man laugt zu diesem Zweck die feinkörnig zerkleinerten Scherben durch wiederholtes Kochen mit destilliertem Wasser aus und bestimmt in dieser Lösung die Menge der Salze und freien Säuren oder Basen.

III. Säurelöslichkeit und chemische Resistenz des Scherbens.

Die Säurebeständigkeit bestimmt man durch Feststellung der Säurelöslichkeit unter gleichen Bedingungen. Sie ist daher ein relativer Begriff und abhängig von den ziemlich auseinandergelassenen gebräuchlichen Arbeitsmethoden. Das Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Zieglerzeitung behandelt unter öfterem Umschütteln 25 g Scherbenkörnung, die nach Passieren von 900 Maschen/qcm auf 4900 Maschen/qcm verbleibt, in der Kälte 24 Stunden lang mit je 10%iger Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, dekantiert mit heißem Wasser, filtriert durch gewogenes Filter, wiegt den mit heißem Wasser ausgewaschenen, bei 100° C gewichtskonstant getrockneten Rückstand und bezeichnet den Gewichtsverlust zwischen Ein- und Auswage,

ausgedrückt in Prozenten, als Säurelöslichkeit. Da aber nicht nur der Annahme gemäß die Metalloxyde, sondern auch häufig etwas SiO_2 gelöst wird, das in Säure wieder ausfällt und so im Rückstand verbleibt, wo es fälschlich als säureresistenter Teil mitgewogen wird, muß die resultierende Säurelöslichkeit zu nieder ausfallen.

Kämmerer, Nürnberg, stellt nur den prozentualen Gewichtsverlust an ganzen Probestücken nach 48stündiger Behandlung mit 1%iger zimmertemperierter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure sowie ebensolchem Ammoniak fest und ergänzt den Versuch durch mechanisch-technische Prüfungen.

Das Chem. Laboratorium für Tonindustrie (Seger und Cramer), Berlin, dampft 100 g Scherbenkörnung, die nach Passieren von 60 Maschen/qcm auf 120 Maschen/qcm verbleibt und staubfrei ausgewaschen und getrocknet ist, mit einem Gemisch von 25 g konzentrierter Schwefelsäure + 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) + 65 g Wasser bis zum beginnenden starken Rauchen der H_2SO_4 ab, verdünnt nach dem Erkalten vorsichtig und unter Umrühren mit Wasser + 10 ccm obiger Salpetersäure, kocht nochmals, gießt ab, dekantiert säurefrei (Lackmuspapierprobe), trocknet den Rückstand und wiegt. Eine Korrektur für Feuchtigkeitsgehalt soll durch Bestimmung des Glühverlustes je einer Probe im Zustand der Ein- und Auswage ermittelt werden. Das letztere ist zum mindesten bei eisenoxydul- und kohlenstoffreichen Scherben bedenklich.

Nach einer genauer definierten, im Laboratorium der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld i. Baden, üblichen Modifikation obiger Methode werden die im Laboratoriumsbrecher zerkleinerten Scherben auf Körnung < 60 und > 120 Maschen/qcm ausgesiebt, staubfrei ausgewaschen und gewichtskonstant getrocknet, darauf 100 g davon in einer Berliner flachrunden Porzellanschale mit 100 g vorrätiger Salpeterschwefelsäure, bestehend aus 25 g konzentrierter H_2SO_4 + 10 g HNO_3 (spez. Gew. 1,4) + 65 g Wasser, auf der Asbestpappe so schnell erhitzt, daß ohne Spritzverluste in 45 Minuten HNO_3 und H_2O verdampft sind und die H_2SO_4 stark zu rauchen beginnt. Nach dem Erkalten sind vorsichtig unter möglichst wenig Umrühren 10 ccm mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllter HNO_3 (ursprüngliches spez. Gew. = 1,4) zuzugeben, und ist das Ganze in 5 Minuten zum Kochen zu bringen. Ohne länger, etwa gar bis zum wiederbeginnenden Abrauchen der H_2SO_4 weiter zu erhitzen, wird sofort erkalten lassen. Die Flüssigkeit ist jetzt im Maße der Säurewirkung bei eisenreichen Scherben gelb gefärbt und eventuell durch aufgeschlossene Kieselsäure opak oder flockig getrübt. Sie wird abgossen und kann, wenn von Interesse, samt Dekantationswässern nach dem Eindampfen und Verjagen der Säure der chemischen Analyse unterworfen werden. Vor allem ist aber darauf zu achten, daß alle Aufschlußprodukte, also auch das flockige Kieselsäurehydrat, entfernt werden, was entweder durch Dekantation unter Umrühren in einer Porzellanschale geschieht, oder zweckmäßiger durch Abschlämmen in einem

Schulzeschen Kelchglasschlammapparat erreicht wird. Selbstverständlich darf die Strömungsgeschwindigkeit nicht so groß werden, daß außer den Kieselsäureflocken auch kleinere Körnchen mitgerissen werden. Hat man das Abschlämmen etwa mit salzarmem Leitungswasser ausgeführt, so ist mit destilliertem Wasser gründlich nachzuwaschen, darauf der Rückstand in ein Wägegöläschen überzuführen, bis Gewichtskonstanz zu trocken und zu wiegen. Die Differenz zwischen Ein- und Auswage, ausgedrückt in Prozenten, ergibt die Säurelöslichkeit, die bei Waren für Kanalisation (Steinzeug) nicht über 2% betragen soll und bei Gefäßen und Apparaten fürs Laboratorium oder die chemische Industrie (Porzellan, Steinzeug, Spezialschamotten) vielfach noch niedriger ist. Da die Substanz vor der Ein- wie Auswage beidemale von Tropfnässe bis Gewichtskonstanz getrocknet wurde, kann das bedenkliche Glühen unterbleiben; denn, selbst wenn etwas Feuchtigkeit zurückbliebe, so ist das in beiden Fällen die praktisch gleiche Menge, so daß der errechnete durch den Säureangriff entstandene Verlust gar nicht, die zugehörige Einwage (100 g) aber nur so wenig beeinflußt wird, daß der Unterschied im Endresultat nicht in ausschlaggebende Erscheinung tritt. Ebenso ist die Verwendung einer Platinschale nur dann erforderlich, wenn es sich um äußerst genaue Bestimmungen, und zwar mit nachfolgender Analyse des aufgeschlossenen Teils handelt.

Nach einer südamerikanischen Norm für Kanalisationsrohre sollen 20 g (etwa < 900 Maschen/qcm) fein gepulvert und getrockneten Scherbens 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) + 50 ccm Wasser ruhig stehen; dann ist die Säure abzufiltrieren und der ausgewaschene Rückstand zu trocken und zu wiegen, was eine Differenz von maximal 2½% ergeben darf. (Gute deutsche Fabrikate bedürfen nur 1/5—1/10 dieser Toleranz.) Bei dieser Methode verbleibt ebenfalls die aufgeschlossene und als Hydrat ausgeschiedene Kieselsäure im Rückstand; auch das säurefreie Auswaschen bereitet ziemlich Schwierigkeiten.

Im allgemeinen wird man Scherben auf ihre chemische Resistenz gegen bestimmte Säuren, Laugen und Salzlösungen am zweckmäßigsten in praktischer Korngröße, also etwa < 60, > 120 Maschen/qcm prüfen, indem man eine bekannte Menge, des leichten Kochens wegen mit der doppelten des Prüfungsagenses versetzt und im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler eine bestimmte Zeit kocht, worauf das Reinigen, Trocknen und Wiegen des Rückstandes wie bei obiger Friedrichsfelder Modifikation erfolgt.

IV. Chemische Resistenz der Glasur.

a) Prüfung auf Verwitterbarkeit.

Obwohl die Verwitterung kein rein chemischer Vorgang ist, erfolgt die Prüfung auf Verwitterbarkeit von Glasuren allgemein nach dem Weberschen Verfahren zur Prüfung der Gläser (Weber, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen,

1863, 131): Man setzt (Fig. 48) die Glasuren nach Reinigung der Oberfläche, zunächst mit Wasser, darauf mit Alkohol, der Wirkung von Dämpfen starker Salzsäure aus, indem man die glasierten Scherben auf einem Glasdreieck dicht über einer mit konzentrierter rauchender Salzsäure gefüllten Schale lagert, das Ganze unter eine auf Spiegelglas aufgeschliffene große Glasglocke (Fabrikexsiccator) bringt und nach 24–30stündigem Verbleib bei Zimmertemperatur prüft, ob Erblinden der Glasur oder gar Bildung weißen Salzbeschlages eingetreten ist. Letzterer tritt häufig erst nach dem Verdunsten des Säurehauchs in trockenem staubfreiem Raum auf und kann mit Wasser abgespült und qualitativ analysiert werden. Gute Glasuren sollen dieser Beanspruchung widerstehen.

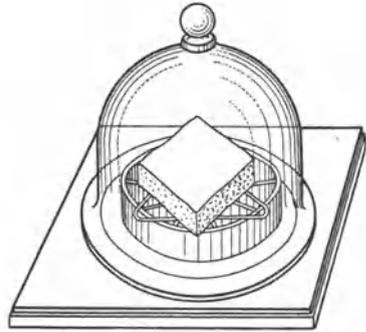


Fig. 48. Prüfung der Glasur auf Verwitterbarkeit.

b) Resistenz der Glasur gegen Säuren, Laugen und Salze.

Nach der unter III (S. 754) angeführten südamerikanischen Norm für Rohrprüfungen ist zwecks Feststellung der Widerstandsfähigkeit der Glasur gegen Kanalisationswässer folgende Salzlösung zu bereiten: 13 g Natriumchlorid + 3,25 g kristallisiertes Natriumphosphat + 1,3 g Natriumcarbonat + 1,3 g Natriumsulfat + 1,3 g Chlorammonium + 6,5 l Wasser. In diese Lösung werden größere Rohrstücke von mindestens 30 cm Länge derart stehend eingetaucht, daß sie zur Hälfte von der Flüssigkeit bespült werden. Die nach 10–15 Tagen herausgenommenen, abgespülten und getrockneten Scherben dürfen dann zwischen benetzt und unbenetzt gewesener Hälfte keinen Unterschied in der Glasur erkennen lassen.

Übrigens müssen Kanalisationsscherben auch ohne Glasur säurefest sowie genügend dicht sein, da das scharfe sandige Geschiebe mit der Zeit ohnehin die Glasur im untersten Rinnsal abschleift.

Die Glasur chemischer Geräte läßt sich durch Kochen bestimmter Säuren, Laugen oder Salzlösungen in ganzen Gefäßen oder auch von glasierten Scherbenstücken derselben in den betreffenden Agenzien prüfen. Bei porösen Scherben, wie Photographieschalen aus dem ganz ungeeigneten Ton- und Kalksteingut, kommt noch die Absprengwirkung der aufgenommenen Salze während des Auskristallisierens nebst dem Haarrissigwerden dazu, was beides sehr wesentlich zur Zerstörung derartigen Ware beitragen kann¹⁾.

c) Prüfung nach den Bestimmungen des Bleigesetzes.

Nach dem Bleigesetz vom 25. Juni 1887 und 22. März 1888 mit Wirkung vom 1. Oktober 1888 dürfen „Eß-, Trink- und Kochgeschirre

¹⁾ Siehe auch S. 637.

sowie Flüssigkeitsmaße nicht mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtsteilen 4 Gewichtsteile Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben“. Zur Prüfung kocht man in dem zu untersuchenden und zu bedeckenden Geschirr oder bei zum Kochen ungeeigneten Formen in einem bleifreien Glas- oder Porzellengefäß, in welches man das Prüfobjekt bringt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang 4%ige Essigsäure und hält die Konzentration durch gutes Bedecken, am besten mit einem als Kühler ausgebildeten, wasserdurchströmten Rundkolben, und Ersatz des Verdampfungsverlustes möglichst konstant. Nach dem mäßigen Abkühlen soll eingeleiteter Schwefelwasserstoff keine bräunliche bis schwärzliche Färbung oder gar schwarze Ausflockung von Bleisulfid hervorrufen. Da die gelöste Bleimenge von der Größe der bespülten Fläche abhängt und ferner durch die nie genau konstant zu haltende Konzentration der Essigsäure beeinflusst wird, liefert diese Methode sehr unterschiedliche Resultate. Außerdem gibt hierbei, wie unter anderen Pukall (Sprechsaal 1906, Nr. 22 und 23) nachgewiesen hat, selbst die beste Bleiglasur Blei, wenn auch in nachweislich unschädlichen Spuren ab, so daß eine Revision dieses Gesetzes zu erwarten ist, das die Menge des ausgeschiedenen Bleis berücksichtigt und eine einwandfreiere Arbeitsweise vorsieht. Man schlägt z. B. vor, die erste Abkochung, der bei Ingebrauchnahme neuer Geschirre üblichen Gepflogenheit gemäß, zu verwerfen und erst den zweiten Absud zu prüfen, oder eine zulässige Höchstgrenze des Bleigehaltes festzusetzen, der nach Pukalls colorimetrischer Methode schnell feststellbar ist: Die Vergleichslösungen hierzu bestehen aus 4%iger Essigsäure, die im Liter 0,1, 0,05, 0,01 und 0,001 g Bleiacetat enthält und im Bedarfsfalle noch durch Zwischen- oder Außenglieder variiert werden kann. Pukall füllt je 10 ccm der Prüfungs- und der Vergleichslösungen in gleichgestaltige Reagensgläser und vermischt mit 10 ccm frischen H_2S -Wassers, worauf der Farbvergleich anzustellen ist. Ratsamer scheint es, statt der nie ganz gleichen und farbreinen Reagensgläser sich der S. 747 bei der colorimetrischen Titanbestimmung angeführten Spezialzylinder unter Anwendung entsprechender Flüssigkeitsmengen (50 + 50 ccm) zu bedienen.

C. Technische Untersuchungsmethoden.

I. Statische und dynamische Festigkeitsprüfungen.

a) Zugfestigkeit.

Die Zugfestigkeit gibt an, wie viele Kilogramm allmählich gesteigerter Zuglast pro Quadratcentimeter des belasteten Querschnitts nötig sind, um einen Körper zu zerreißen. Die Prüfung geschieht mittels des Zerreißapparates von Frühling-Michaelis, wie er unter „Mörtelindustrie“ (S. 915) ausführlich beschrieben ist. Wesentlich ist eine gleichförmige und bei allen Versuchen einheitliche Steigerung der Zuglast, die durch in den Zugeimer laufendes Schrot, einschließlich des Eimer-

gewichtetes, dargestellt wird. Der Schrotzulauf ist daher normal auf 100 g/sek. einzustellen, was bei der 50fachen Hebelübersetzung des Apparates 5000 g/sek. totaler bzw. bei 5 qcm Bruchquerschnitt = 1000 g/sek. qcm Zuglaststeigerung entspricht. Weiter ist darauf zu achten, daß jede anderweitige zusätzliche Beanspruchung (Biegung, Torsion) vermieden wird, wie sie bei verzogenen, mit Spannung behafteten oder ungleich eingespannten Versuchskörpern leicht auftritt. Aus obigem geht also hervor, daß die Herstellung der Versuchskörper mit ganz besonderer Sorgfalt geschehen muß, und daß häufig ziemliche Schwierigkeiten dabei zu überwinden sind, wenn man nicht zu ganz trügerischen Resultaten gelangen will. Die Versuchskörper arbeitet man in der bekannten, für die Zementprüfung üblichen Achterform durch vorsichtiges, mühsames Abschlagen, Abzwicken, Abfeilen und endlich Abschleifen aus dem Scherben aus. Namentlich sind die Vorder- und Hinterfläche planparallel, der Zerreiquerschnitt genau rechteckig und die Angriffsflächen für die Zerreiklauen (an den Schultern des Prüflings) senkrecht zur genannten Vorder- und Hinterfläche sowie auf der rechten Hälfte genau symmetrisch zur linken zu schleifen, um besagte Zusatzbeanspruchungen, wie sie durch schrägen, ungleichseitigen oder verdrehenden und biegenden Zug entstehen können, auszuschalten. Eventuell lassen sich die Klauenangriffsflächen dadurch verbessern und ausgleichen, daß man den an den Schultern etwas schmaler gehaltenen Prüfling genau symmetrisch in eine der für Zementprüfung üblichen Schlagformen einlegt und die Klauenangriffsflächen (unter Verschonung des Zerreiquerschnittes) durch Ausfüllen des Zwischenraums mit Zement angiet. Natürlich darf durch die ganze Bearbeitung (Schlagen, zu große Wärme erzeugendes Schleifen) der Scherben keinen Schaden erleiden. Die Anfertigung von Versuchskörpern dagegen durch Formen und Brennen der übrigens nicht immer zugänglichen Rohmasse ist vielfach nicht unbedenklich, da durch Verziehen beim Trocknen und Brennen Spannungen entstehen, und sich durch die andere Verformungsart, sowie die andere Feuerwirkung beim Brennen der Charakter des Scherbens hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften nicht unbedeutend verändern kann; doch ist man bei den meisten dünnscherbigen Gegenständen der Feinkeramik vielfach zu dieser Zuflucht genötigt.

Der Zerreiquerschnitt Q der fertigen Prüflinge ist zu messen, und, da derselbe selten den Normalquerschnitt von 5 qcm besitzen wird, ist der 1000 g/sek. qcm entsprechende Schrotzulauf für genauere Bestimmungen zu berechnen und einzustellen; er beträgt dann

$$\frac{1000 \cdot Q}{50} \text{ g/sek.}$$

Glücklicherweise spielt die Zugfestigkeit bei keramischen Produkten im allgemeinen eine untergeordnete Rolle, während die Homogenität des Isolatorenporzellans, dessen Zugfestigkeit namentlich für Abspannisolatoren wissenswert erscheint, auch nach Bearbeitung besonders geformter und gebrannter Probekörper durch Schnitt und Schliff meist noch einwandfreie Resultate garantiert.

b) Druckfestigkeit.

Ungleich wichtiger, namentlich für die Ziegelindustrie, ist die Kenntnis der Druckfestigkeit. Sie gibt an, wie viele Kilogramm langsam steigenden, stoßfreien Drucks pro Quadratcentimeter gedrückter Fläche nötig sind, um einen dieser entsprechenden genauen Würfel zu zerdrücken. Wenn auch die sekundliche Drucksteigerung hier weniger ins Gewicht fällt als die analoge Zugsteigerung bei Zugproben, so tut man doch gut, sich auch hier an gleiche diesbezügliche Versuchsbedingungen zu halten; namentlich würde ein zu schnell gesteigerter Druck zu günstige Ergebnisse zeitigen. Soweit es sich nicht um dickscherbige technische Porzellane, wie Isolatoren, Pistille u. dgl. handelt, wird man für Porzellanprüfung häufig ebenfalls zur Anfertigung besonderer Probekörper durch Formen und Brennen schreiten müssen, die dann durch Präzisionsschliff auf Würfelform nachgearbeitet werden. Wird hierbei die stereometrische Würfelform nicht peinlichst eingehalten, so kommt es häufig schon vor Eintritt der normalen, eine an der Spitze sich berührende Doppelpyramide darstellenden Zerstörungsform der Druckwirkung zu seitlichen Absplitterungen, die die gedrückte Fläche verkleinern und die Berechnung der Drucklast pro Quadratcentimeter illusorisch machen. Die zur Vermeidung solcher vorzeitigen Absplitterung mancherorts angewandten elastischen Zwischenlagen von Blei- und dgl. -Folien wirken wohl der Absplitterung entgegen, verteilen aber infolge Herausquetschens und Verdünnens der Folienränder, welche letzteren die Folienmitte nicht folgen kann, den Druck ungleichmäßig; sie liefern also ebenfalls keine genauen Resultate, dagegen immerhin gewisse Vergleichswerte.

Einfacher gestaltet sich die gebräuchliche Druckprüfung von Ziegeln: Man verwendet 10 bis 12 Ziegel, die einen guten Durchschnitt der Gesamtproduktion bilden sollen, zerlegt sie senkrecht zur Längsachse mittels mechanischer oder in Führung laufender Handsäge mit zahnlosem Blatt unter Zuhilfenahme von Sand oder besser Schmirgel bzw. Korund — das Schleifmittel mit Wasser zu einem Brei verrührt — in zwei gleiche Zweiquartiere und vermauert diese mit reinem Portlandzement derart zu einem würfelförmigen Körper, daß beide Schnittenden übereinander kommen, also die zwei Schnittflächen gemeinsam die eine Seitenfläche des Druckwürfels bilden. Nach dem Erhärten werden die obere und untere Lagerfläche, d. h. die eigentlichen Druckflächen, mit Zementmörtel genau winkelrecht und planparallel ausgeglichen, indem z. B. eine absolut ebene Platte mit Papier belegt, auf die Mitte Mörtel gegeben und der Würfel winkelrecht leicht eingedrückt wird, welche Behandlung nach oberflächlicher Beseitigung des seitlichen Überschusses und dem Abbinden bei der Gegenfläche ebenso zu wiederholen ist. Das Papier läßt sich nach dem Abbinden leicht abziehen. Ein Teil (5 bis 6) der so entstandenen Probewürfel wird nach Erlangung der Lufttrockenheit, ein anderer in wassersattem Zustand der Druckprüfung unterworfen (siehe auch Gefrierprobe).

Deckensteine prüft man in der Richtung des bei ihrer natürlichen Verwendung auftretenden Drucks und gleicht vorhandene schräge Druckflächen durch Keilstücke planparallel aus.

Aus Dachziegeln lassen sich nur sehr kleine Druckwürfel ausarbeiten, und kann daher nur eine größere Anzahl Einzelversuche Zufallswerte beseitigen.

Prüflinge so kleiner Dimensionen lassen sich bequem mittels des Frühling-Michaelisschen Zerreißapparates drücken, wenn man etwas veränderte Klauen verwendet, die, übers Kreuz gestellt, derart übereinander reichen, daß die untere Klaue oben und die obere unten angreift. Für Drucke bis zu 30 t ist die Presse von Amsler-Laffon mit Quecksilbermanometer, für höhere bis 60—70 t neben anderen eine Versuchspresse des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin (Seger und Cramer) mit verstellbarem Pendelmanometer, für noch höhere bis 300 t die Martenssche Presse im Gebrauch. Die letztere dient namentlich zur Prüfung von Klinkern und auch ganzen Mauerkörpern (siehe auch „Mörtelindustrie“).

Ganze Deckenkonstruktionen prüft das Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde an je nach ihrem späteren Verwendungszweck verankerten oder freiliegenden Deckenfeldern durch Aufgabe einer schwachen Sandbettung, Auflegen von Deckplatten, doch nur auf die Deckenfelder zwischen den I-Trägern, und Belastung eines darüber gelegten Holzrostes mit Eisenbarren (Masseln), wobei zwischengebaute Rollenstücke die Last so beweglich machen, daß sie einer eintretenden örtlichen Deckensenkung ohne Entstehung sich selbst tragender Abstützungen folgen kann.

Wie schon oben angedeutet, werden die Ziegelfabrikate außer nach ihrer Porosität (Wasseraufnahmefähigkeit) namentlich auf Grund ihrer Druckfestigkeit klassifiziert. Nach den Beschlüssen des Vereins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie muß die Mindestdruckfestigkeit, wie sie nach obigem Verfahren an 10 Versuchen festzustellen ist, im Mittel betragen:

Für Klinker	350 kg/qcm
„ Hartbrandziegel	250 „
„ Hintermauerungsziegel I. Klasse . .	150 „
„ „ II. „ . .	100 „

c) Prüfung von Röhren auf äußeren Druck (Scheitelbelastung).

Diese Prüfung, die namentlich bei Steinzeugröhren in Frage kommt, und deren Ergebnis in kg Bruchlast anzugeben ist, wird von der Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt Groß-Lichterfelde mittels besonderer hydraulischer Pressen ausgeführt. Hierzu wird das Rohr längs der Scheitel- und Söllinie außen mit kiefernen Unterlaghölzern von 10 cm Breite bewehrt, während eingeschobene weiche Holzkeile Unebenheiten ausgleichen (Fig. 49). Der Scheiteldruck wird allmählich und stoßfrei bis zur Bruchbelastung gesteigert. Das Anbringen entsprechender Mikrometervorrichtungen gestattet außerdem die Art der Zusammendrückbarkeit des Rohres im Vergleich zur steigenden Belastung als



Fig. 49.

Verringerung des vertikalen und Vergrößerung des horizontalen Durchmessers zu verfolgen und eventuell auch als Kurve bildlich zu vergegenwärtigen. Auch diese Prüfung wird zuweilen nach vorausgegangener, allerdings meist geringfügiger Wassersättigung ausgeführt.

d) Prüfung von Röhren und chemischen Apparaten auf inneren Druck.

Diese Druckversuche, die mit Preßwasser arbeiten, und die Bruchlast in Atmosphären liefern, sind besonders empfindlich gegen stoßweise Druckschwankungen. Außerdem ist ein sehr langsames Steigern des Druckes schon häufig deshalb geboten, weil vielfach mit dieser Prüfung eine solche auf Dichte gegen Druckwasser verbunden wird (s. a. S. 661, Verfahren von Rudeloff). Ebenfalls nach Rudeloff¹⁾ werden (Kanalisations-) Röhren zwecks Vermeidung von zusätzlichen Längsspannungen an beiden Enden mit Ledermanschetten abgedichtet, deren Dichtungsfähigkeit noch durch Gelatineausguß erhöht ist. Querhölzer mit Längszugverankerung nehmen den auf den eisernen und hölzernen Verschlusszylindern lastenden achsparallelen Druck auf, ohne das Rohr selbst zu berühren. Druckleitung und mit Hahn versehener Entlüftungsstutzen sind von der einen Verschlussseite her eingeführt.

Druckröhren für die chemische Industrie pflegen an beiden Enden mit Flanschen versehen zu sein, so daß hier ein Verschluss mittels umgelegter Schellen befestigt und Längszugverankerung vermieden werden kann; ebenso können sonstige Gefäße und Apparate für die chemische Industrie, wie Druckbirnen, Druckautomaten, Windkessel für Säurepumpen und dergleichen durch Aufflanschung von Blindscheiben, die Druckzuleitung und Entlüftungshahn tragen, zum Druckversuch vorbereitet und durch stoßfreie Pumpvorrichtung mit Maximalmanometer geprüft werden.

e) Biegefestigkeit.

Für Bruchlast P (in kg) eines beiderseits frei aufgelegten prismatischen Stabes von freitragender Länge l (in cm), Breite b (in cm) und Höhe h (in cm) beträgt das Widerstandsmoment W :

$$W = \frac{bh^2}{6}$$

und das Biegemoment M :

$$M = \frac{Pl}{4};$$

man versteht dann unter Biegefestigkeit K_b den Quotienten:

$$K_b = \frac{M}{W} = \frac{P \cdot l \cdot 6 \cdot 3}{4 \cdot b \cdot h^2 \cdot 2} \text{ kg/qcm.}$$

Als am Versuch beteiligte Länge gilt der Auflagerabstand. Zur Prüfung der Biegefestigkeit bedient man sich der Apparatur, wie sie S. 668 unter „Elastizitätsmodul“ beschrieben und in Fig. 10 abgebildet ist, jedoch

¹⁾ Mitteilungen aus den Technischen Versuchsanstalten 1892, 101.

ohne Mikroskop und Skala, dagegen mit Schroteimer nebst Zulaufregler des Frühling-Michaelisschen Zerreißapparates¹⁾ an Stelle der Wageschale. Auch genannter Zerreißapparat läßt sich, sofern nicht zu geringe Bruchlast in Frage kommt, in Verbindung mit einer von Michaelis hierzu konstruierten Einspannvorrichtung verwenden. Für geringere Bruchlast, wie sie z. B. bei Prüfung von Diaphragmen auftritt, benutzt Hesse (s. Diaphragmenprüfung, S. 722, Fußnote²⁾) die in Fig. 50 dargestellte Apparatur:

Auf die beiden Metallschneiden bekannten Abstandes (z. B. $l = 20$ cm) wird der durch Aussägen und seitliches Nachschleifen hergestellte prismatische Diaphragmenstab nach Feststellung der Maße des Bruchquerschnitts aufgelegt, während die Bruchschneide des Hebels genau im Punkt $1/2$ von oben her angreift. Wesentlich ist, daß Drehpunkt a , Drucklastangriffspunkt b und Kraftangriffspunkt c in einer Horizontalen liegen. Das Laufgewicht dient zur Auswuchtung des Hebels ohne Eimer, während eine verstellbare Skala, über der das rückwärtige, als Zeiger ausgebildete Hebelende spielt, die Verfolgung der Durchbiegung des

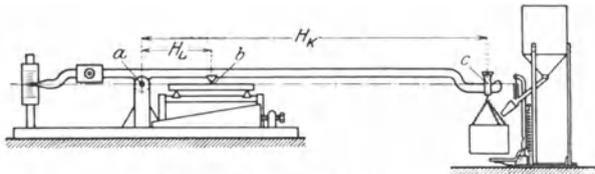


Fig. 50. Prüfung auf Biegefestigkeit.

Prüflings während des Versuches ermöglicht. Ein Strich dieser Skalenteilung entspricht einer Senkung der Druckschneide um 1 mm, und kann die Ablesungsgenauigkeit durch Anbringen eines Nonius' am Zeiger noch verschärft werden, so daß der Apparat auch zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls Verwendung finden kann. Die Größe der Kraftübersetzung (meist 5- bis 6fach) entspricht dem Verhältnis $H_K : H_L$, mit welchem nach erfolgtem Bruch das Gewicht von Schrot + Eimer zu multiplizieren ist, um die Bruchlast zu erhalten. Die Sperrung des Schrotzulaufes wird im Moment des Bruches durch Fallen des Eimers auf die Sperrklinke automatisch ausgelöst.

Bei Dach-, namentlich Falzziegeln läßt sich, sofern ebenflächige Prismen nicht ausarbeitbar sind, das Widerstandsmoment W nicht sicher berechnen. Es ist daher üblich, Dachziegel als Ganzes der Biegefestigkeitsprüfung zu unterwerfen und statt der Biegefestigkeit nur die absolute Bruchlast anzugeben, die aber dann nur zwischen Ziegeln von gleicher Gestalt Vergleichswerte zeitigen kann. Zu diesem Zweck versieht man die Ziegel auf der Unterseite in einem von Mitte zu Mitte gemessenen Abstand von 20 cm mit 2 parallelen, genau senkrecht zur Längsachse laufenden und 1 cm breiten Querleisten aus Portlandzement, während man oberseits eine gleiche über der Mitte des Abstandes der

¹⁾ Siehe „Mörtelindustrie“.

beiden unteren anbringt. Auf die obere Leiste kann dann nach einem der genannten Verfahren direkt oder durch Hebelübersetzung die Belastung bis zum Bruch erfolgen, wozu die Schneiden natürlich entsprechend breiter sein müssen.

f) Schlagdruckfestigkeit.

Im Gegensatz zur erschütterungs- und stoßfreien statischen Druckfestigkeit gibt die Schlagdruck- oder Stoßfestigkeit die spezifische Schlagarbeit an, die erforderlich ist, um einen Würfel von 1 cm gerade zu zertrümmern. Sie wird mittels des unten angeführten Normalfallwerks von Martens bestimmt, indem man einen Fallbär bestimmten Gewichts von solcher Höhe auf den Würfel herabfallen läßt, daß letzterer gerade noch zertrümmert wird. Das Ergebnis wird in kg cm/ccm angegeben. Die Art der Anfertigung und die Größe des Würfels ist die gleiche wie für die statische Druckfestigkeitsprüfung.

Röhren prüft man zuweilen auch durch die Schlagarbeit, welche eine eiserne Kugel bestimmten Gewichts beim Herabfallen aus solcher Mindesthöhe leistet, als sie das Rohr zur Zertrümmerung benötigt.

Fußbodenplatten und namentlich Dachziegel werden ebenfalls mittels des oben erwähnten Martensschen Fallapparates geprüft, wobei sie auf gesiebten und fest eingerüttelten Sand satt und wagrecht aufzulegen sind. Die birnförmigen Schlagkörper besitzen ein Gewicht von $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 5 kg mit einem Radius der unteren halbkugeligen Fläche von 20, 26, 32 und 45 mm. Man arbeitet vornehmlich mit der Birnengröße, die etwa 1 m Mindestfallhöhe zur Zertrümmerung des Prüflings gebraucht. Nachdem das Birnengehänge auf die gewünschte meßbare Fallhöhe eingestellt ist, wird die Aushakvorrichtung durch Zug an einer Schnur schwungfrei ausgelöst. Anzugeben ist entweder die Mindestschlagarbeit für einmaligen Zertrümmerungsschlag (Stauchfaktor) oder, weniger gebräuchlich, die Anzahl der Schläge, die bei bestimmtem Bärgewicht \times Fallhöhe zur Zertrümmerung des Prüfobjekts führt.

g) Schlagbiegefestigkeit.

Die spezifische Schlagbiegefestigkeit keramischer Produkte gibt an, welche Schlagarbeit ein Pendelhammer aufwenden muß, um einen prismatischen Stab von 1 qcm Querschnitt und 120 mm freier Länge¹⁾ bei seitlichem Auftreffen in Mitte Gegenlagerabstand gerade zu zerbrechen. Man bedient sich zu dieser Prüfung des Pendelhammers, wie er in der Eisenindustrie zur Ausführung der Kerbschlagprobe gebräuchlich ist. Das als Pendellinse ausgebildete Schlaggewicht ist auf der Schlagseite mit einer Schneide versehen, die den Prüfling in dem Augenblick von der Seite her trifft, in welchem das Pendel durch die Ruhelage hindurchschwingt. Aus Gewicht (in kg) \times Fallhöhe (in cm) berechnet sich die Energie des Pendels, und durch Abzug der überschüssigen

¹⁾ Singer und Rosenthal verwenden runde Stäbe von 120 mm Länge und 16 mm $\varnothing = 2$ qcm Querschnitt,

Energie die wirklich geleistete Schlagarbeit. Besagter Energieüberschuß läßt sich an einem Mitnahmezeiger feststellen, der den Ausschlag mißt, welchen das Pendel nach vollbrachter Schlagarbeit noch jenseits der Ruhelage besitzt. Das Ergebnis wird in cm kg/qcm angegeben.

Der Schlagbiegefestigkeit analog führt das Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde an Baukonstruktionen die Erschütterungsprobe ganzer Wände mittels einer Pendelkugel von 50 kg Gewicht aus und beobachtet die Wirkung, die eine Anzahl solcher Pendelschläge aus ca. 1 m Fallhöhe zeitigt.

h) Statische Festigkeit zwischen Scherben und Mörtel.

Die Festigkeit der Verbindung zwischen Scherben und Mörtel ist, soweit sie vom Mörtel abhängt, unter „Mörtelindustrie“ behandelt; sie wird außerdem noch von dem Feuchtigkeitsgrad beim Vermauern (naß, halbnaß oder trocken) und der Oberflächenbeschaffenheit, sowie Saugkraft des Scherbens beeinflusst. Derartige Versuche können also nur bei gleicher Mörtelbeschaffenheit und gleicher Vermauerungsfeuchtigkeit Vergleichswerte liefern und haben besonders für Ziegelsteine, Fußboden- und Wandplatten, sowie verputztragende Flächen Interesse.

a) Haftfestigkeit.

Man vermauert zwecks Prüfung auf Haftfestigkeit 2 Steine kreuzweise bei 1 cm starker Mörtelfuge, läßt unter Gewichtsbelastung erhitzen und reißt sie senkrecht zur Mörtelfuge mittels geeigneter Pressen trocken, manchmal auch wassersatt auseinander.

β) Scherfestigkeit.

Zu dieser Prüfung werden 3 Steine mit den Lagerflächen derart aufeinander gemauert, daß die Kopfseite des mittleren etwa 2 cm hervorragt, und die Kopfflächen der beiden äußeren in einer Ebene liegen. Nach dem Erhitzen des Mörtels kann die Scherfestigkeit an dem auf Kopfseite gestellten System mittels hydraulischer Presse durch Druck parallel zur Mörtelfuge geprüft werden.

II. Abnutzungsbeständigkeit (Verschleißfestigkeit).

Das Verhalten gegen verschleißende Einflüsse ist von besonderer Bedeutung für Pflasterklinker, Flurplatten, Mettlacherplatten, Schleifscheiben mit keramischer Bindung, Mühlenausfütterungs- und -Füllmaterial sowie technische Porzellane, wie Reibschalen und Pistille, ferner auch für Steinzeuggumpen, zumal wenn sie mit sandigen scharfkantigen Sedimenten in Berührung kommen. Ein Verschleiß kann durch Reibung oder durch Stoß bzw. durch Kombination beider hervorgerufen werden. Der ersteren entgegen wirkt die Härte und Bindekraft von Korn und Bindemitteln, dem letzteren die Zähigkeit (Elastizität und Geschmeidigkeit) des Fabrikats. Fast überall, namentlich für Fußsteig-

und Flurbelag, sowie für Reibschalen und Schleifscheiben ist zu verlangen, daß sie durch die Abnutzung nicht glatt werden, oder auch im Gegensatz zu dieser Folgeerscheinung allzugleichmäßiger Härte sich so ungleich abnutzen, daß Vertiefungen und Erhöhungen entstehen.

a) Widerstand gegen Abschleifen.

Der Widerstand gegen Abschleifen ist nach Böhme¹⁾ auf der einfachen Böhmischen Schleifscheibe (siehe „Mörtelindustrie“) oder auf der etwas komplizierteren von Bauschinger zu prüfen. Der Probekörper von 20 qcm Schleiffläche wird nach Böhme von einem mit 5 kg belasteten, fünffach übersetzenden Hebel gegen die horizontale Schleifscheibe von 22 cm Schleifradius und 22 Umdrehungen/Minuten gepreßt. Die Scheibe ist mit 20 g Naxossmirgel Nr. 3 bestreut, der nach je 22 Umdrehungen in gleicher Menge erneuert wird. Nach 110 Umdrehungen (= 5 Aufstreuperioden) stellt man jeweils den Gewichtsverlust fest, was viermal zu wiederholen ist und also zusammen 440 Umdrehungen ergibt. Die konstante oder veränderliche Abnutzung wird als Materialverlust in Gramm oder, nach Division durch das zu bestimmende Raumgewicht (siehe das), auch in Kubikzentimeter angegeben.

Sogenannte Reliefschliffe auf elastischer Schleifscheibe, wie sie für die Metallographie gebräuchlich sind, können namentlich Struktur- und Härtebilder für mikroskopische Beobachtung liefern. Bei Porzellanreibschalen tritt nach dem Abschleifen der zugeputzten Oberfläche vielfach Porigkeit des Scherbens zutage, die dann durch Einreiben mit schwarzen Farbpulvern deutlicher hervorgehoben werden kann.

b) Zähigkeit.

Diese vorwiegend amerikanische Prüfung wird in einem kugelmühl-ähnlichen Faß (Rattler) bestimmter Dimension ausgeführt, in das man eine verschiedentlich festgesetzte Anzahl Pflasterklinker und eine ebenfalls unterschiedlich vorgeschriebene Menge Eisenstücke von verlangter Gestalt gibt. Der Rattler macht 12–20 Umdrehungen/Minuten und liefert durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Prüflinge nach Vollführung der gewünschten Umläufe gewisse Abnutzungszahlen.

Auch durch besondere Karussell-Fahrgestelle, die man über einer ringförmigen Probierfahrbahn arbeiten ließ, und die auch teilweise den Hufschlag der Pferde mechanisch nachahmten, hat man zeitweise Pflastermaterial auf Abnutzbarkeit praktisch geprüft.

c) Widerstand gegen Sandstrahl.

Zur Bestimmung des Materialverlustes und der strukturbedingten Abnutzungsart durch Einwirkung eines Sandstrahls wird nach Gary die Versuchsfläche des trockenen und gewogenen Prüflings durch eine

¹⁾ Böhme, Untersuchungen über künstliche Steine, Mitteilungen aus der staatlichen Versuchsanstalt 1891, S. 153.

kreisrunde Blende von meist 6 cm Öffnung, entsprechend 28 qcm begrenzt und automatisch vor einem Sandstrahl von 3 Atmosphären Dampfdruck langsam bewegt. Der Materialverlust nach zweiminütlicher Einwirkung ergibt sich aus der Gewichts-differenz in Grammen und nach Division durch das Raumgewicht wieder in Kubikzentimetern. Auch das entstehende Gefügebild ist von charakteristischer Eigenart.

III. Wetterbeständigkeit.

Wetterbeständigkeit ist die Festigkeit gegen Einflüsse der Atmosphären, wie Luft, Wind, Regen, Schnee, Hagel, Sonnenlicht und -wärme, sowie Frost. Diese Einflüsse sind teils physikalischer, teils chemischer Natur. Sie wirken besonders durch den steten Wechsel und die lange Zeit langsam, doch sicher und werden in ihrer zerstörenden Tätigkeit häufig noch durch die Folgen pflanzlicher und tierischer Lebensfunktionen, sowie die Rauch- und Abgase großer Industriezentren unterstützt. Die natürliche Dauerprüfung durch Lagerung an geeigneten Orten, wie sie verschiedentlich geübt wird, erfordert daher oft jahrelange Beobachtung und erklärt daneben den Bedarf anderer Methoden, die in kürzester Zeit eine Urteilsbildung über die Wetterbeständigkeit ermöglichen:

a) Prüfung auf verwitternde und auswitternde Einlagerungen.

Als verwitternde und auswitternde Einlagerungen kommen die Umsetzungsprodukte in Betracht, die sich während des Brennprozesses aus die Rohmasse verunreinigenden Stücken von kohlen-saurem Kalk, unvollkommen zerstörtem Schwefelkies und Gips, sowie teils aus der Masse, teils aus dem Anmachewasser oder den Rauchgasen stammenden Stoffen bilden. Gebrannter Kalk und Gips erzeugen durch die mit Volumenvergrößerung verbundene, bei Berührung mit Wasser einsetzende Hydratisierung Absprengungen; desgleichen auch nicht geschmolzener, noch verwitterbarer Schwefelkies (Pyrit), bzw. dessen rhombische Modifikation: Markasit. Lösliche Salze dagegen wittern als reifartiger Beschlag an der verdunstungszugänglichen Außenfläche aus und können bei schwachgebrannten Waren durch ihre Kristallisationskraft ebenfalls oberflächliche, und nach Ablösung der Oberschicht nach innen weiter fortschreitende Absprengungen hervorrufen. Die Prüfung auf lösliche Salze¹⁾ siehe unter B II, S. 751, und diejenige auf Verwitterbarkeit der Glasur (chemische Wirkung der Atmosphären) unter B IV a, S. 754/55.

Das Auftreten von Absprengungen läßt sich häufig an Scherben, die bereits auf Wasseraufnahmefähigkeit geprüft sind, durch langsame Trocknung der wassersatten Prüflinge feststellen; anderenfalls verbringt man die trockenen Scherben nach Fig. 48 unter eine Glasglocke und füllt die Fächerschale mit Wasser. Eine Beobachtungsdauer von 8 Tagen gilt als ausreichend, die Neigung zu Absprengungen zur vollen Wirkung zu entwickeln.

¹⁾ Siehe auch „Untersuchung der Tone“, S. 611 und 628 ff.

Nach den Beschlüssen der mehrfach angeführten Konferenzen (siehe S. 634) ist die Prüfung auf absprengungerzeugende Einflüsse derart auszuführen, daß die Probestücke, vom Wasser unberührt, 3 Stunden lang in dem Dampfraum eines Papi nischen Topfes bei $\frac{1}{4}$ Atmosphären Überdruck bleiben, worauf die Wirkung dieser Behandlung, eventuell unter Zuhilfenahme einer Lupe, festgestellt wird.

b) Prüfung auf Frostbeständigkeit.

Die Prüfung auf Frostbeständigkeit ist für alle Baumaterialien am Platz, die nach ihrer vorwiegenden oder doch nicht ausgeschlossenen Verwendung im Freien der Frostwirkung ausgesetzt sind, also für: Ziegelsteine, Klinker, Dachziegel, Fußbodenplatten, Pflasterklinker, auch Wandplatten (z. B. für Unterführungen auf Bahnhöfen), vielfach auch für Blumentöpfe, während z. B. feuerfeste Chamottewaren häufig weniger frostbeständig sind oder sein müssen. Die Prüfung geschieht durch mehrmaliges Gefrieren und Auftauen in wassersattem Zustand, wodurch Zermürbung und Abblätterung der Waren eintreten, wie auch die Druck- und Biegefestigkeit vermindert werden kann. Ziegel sollen nach den Beschlüssen der Konferenzen (siehe S. 634) zu diesem Zweck 25 mal einem 4stündigen Frost von -12 bis -15°C und jeweils darauffolgender Auftauung durch 3stündiges Verbringen in Wasser von $+20^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt werden. (Man prüfe 5 bis 6 Stück.) Zufolge eingehender diesbezüglicher Versuche der Kgl. Versuchsanstalt zu Kopenhagen sollen die Ziegel, auf Läuferseite mit 1 cm Zwischenraum hochkant stehend der Frostwirkung ausgesetzt werden, weil letztere auf diese Weise größer ist als bei allseits freihängenden Ziegeln. Die Frostprobe wird an größeren Materialprüfungsanstalten mit Dauerbetrieb in Kälteschränken von $\frac{1}{2}$ cbm nutzbarem Kühlraum ausgeführt, der mit einer Lindeschen Kühlmaschine verbunden ist. Einem nur zeitweisen Bedarf entspricht dagegen der Frostkasten von Beleb uski: Ein hölzerner Doppelkasten von $107 \times 93 \times 58$ cm bzw. $82 \times 67 \times 35$ cm, dessen Zwischenraum von 10 cm mit Sägespänen ausgefüllt ist, trägt außen einen Filzbelag und innen eine Eisenblechbekleidung. In den Kasten wird auf zwei 9,5 cm hohe Lagerhölzer ein Zinkblechkasten von $53 \times 38 \times 13$ cm eingesetzt, der 10 hochkantstehende Prüflinge aufzunehmen vermag. Eine Kältemischung, meist bestehend aus Schnee bzw. Eisklein und Kochsalz (= 3 : 1), füllt sowohl den Zwischenraum zwischen Eisenblechbeschlag und Zinkkasten als auch einen auf letzterem stehenden zweiten Zinkkasten von $75 \times 60 \times 8$ cm aus, so daß die Kältekammer allseits von Kältemischung umgeben ist. Der obere Zinkkasten ist mit einer Zinkplatte abgedeckt, auf die nach Ansetzung des Versuchs eine 7 cm hohe, zweckmäßig matrattenartig eingenähte Sägespanschicht aufgegeben wird, während ein mit Griff versehener, oben gleichfalls filzbewehrter Deckel den Frostkasten abschließt. Das Auftauen der Steine geschieht für jeden einzelnen in besonderen Gefäßen, so daß etwa anfallende Absprengstücke gesondert gesammelt, getrocknet und nach Wägung in Prozent des ursprünglichen Steintrockengewichts an-

gegeben werden können. Die Steine sind nach jedesmaligem Auftauen außerdem auf Sprünge und Risse, sowie Absplitterungen, wenn nötig mit der Lupe, zu untersuchen, dann, nach 25 Frostperioden, sofern es der Zustand noch zuläßt, wie unter Druckprüfung angeführt, zur Druckprobe vorzubereiten und trocken zu drücken. Die Verminderung der Druckfestigkeit gibt neben der prozentualen Absprenglingsmenge ein Maß für die Frostbeständigkeit der Prüflinge.

IV. Feuerbeständigkeit.

Die Prüfung auf Feuerbeständigkeit soll das Verhalten keramischer und anderer Baustoffe bei Ausbruch eines Schadenfeuers sowohl gegen dieses selbst als auch gegen die Folgen der einsetzenden Löscharbeit feststellen. Da die bei einem Brand auftretenden Temperaturen selten $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ überschreiten, spielt die eigentliche Feuerfestigkeit (siehe S. 708) dabei eine weniger große Rolle als der Wärmeausdehnungskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit, sowie namentlich der Erweichungspunkt unter Belastung und die Temperaturbeständigkeit (siehe daselbst), von welchen Eigenschaften wesentlich die Dauer der Passierfähigkeit von Fluren und Treppen, der Feuerschutz von Brandmauern und die Empfindlichkeit gegen die Folgeerscheinungen des Ablöschens abhängen.

Nach der in Amerika vorgeschriebenen Brandprobe werden nur die einzelnen Steine selbst eine Stunde lang einer Temperatur von 600 bis 800°C ausgesetzt, in einem Gefäß mit Wasser abgeschreckt, nach dem Herausnehmen auf Absplitterungen, Risse, Klang der getrockneten Stücke beim Anschlagen und, wenn möglich, durch vergleichende Druckprobe in bekannter Weise geprüft.

Da jedoch der Mörtel und die konstruktive Eigenart die Widerstandsfähigkeit von Baulichkeiten gegen Feuer stark beeinflussen, so zieht man deutscherseits die Prüfung ganzer Mauerkörper und besonders erbauter Brand-Probekäuschen vor, und verbindet damit auch die Untersuchung von anderen feuersicheren Bauelementen, wie von Decken, Dächern, Kaminen, Türen, Drahtglasfenstern usw. Diese Brandhäuschen gliedern sich in einen Beobachtungs- und in den eigentlichen Brandraum. Beide sind durch die Beobachtungsbrandmauer getrennt, an der sowohl das Auftreten von Sprüngen und die Höhe der Erwärmung verfolgt, als auch durch Schaulöcher die im Brandraum aufgestellten Segerkegel beobachtet werden. Ein meist in Mitte Brandraum angeordneter geräumiger und von einer gleichmäßig verteilten Anzahl Feuerzügen durchbrochener Kamin, sowie eine weite Tür sorgen für genügenden Zug, wie ihn das mit Teer übergossene Scheitholz zur Entfaltung einer kräftigen Flamme bedarf. Der Brand, der wenigstens 3 Stunden lang eine Hitze von $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ erzeugen soll, wird dann wehrmäßig in der üblichen Art mit auch gegen die heiße Brandmauer gerichtetem Wasserstrahl gelöscht, der Befund auch im Brandraum selbst, sobald letzterer betretbar, aufgenommen und, ebenso wie einzelne markante Brandstadien, gewöhnlich durch Lichtbildaufnahme festgehalten.

V. Praktische Prüfungsmethoden auf Dichtigkeit.

a) Praktische Wasseraugfähigkeit von Dachdeckungsmaterialien.

Die Prüfung von Dachdeckungsmaterialien (Ziegeln, Platten, Schiefern), wie sie unter A. II b und d angeführt ist, ergänzt man praktisch durch Bestimmung der Wasseraugfähigkeit bzw. der Regenmenge, welche diese Stoffe aufzunehmen und festzuhalten imstande sind, indem man eine Versuchsfläche von 1 qm in der üblichen Weise und mit gebräuchlichem Neigungswinkel eindeckt, mittels Siebbräuse in bestimmter Zeit eine bekannte (am besten nach Millimeter Regenhöhe anzugebende) Wassermenge aufgibt und die festgehaltene Menge durch Wägung vor und nach dem Versuch ermittelt.

b) Praktische Flüssigkeitsdichte von Steinzeugröhren (Fuchsinprobe).

Die Fuchsinprobe stellt die Beziehungen zwischen der praktischen Flüssigkeitsdichte und der Wasseraufnahmefähigkeit (siehe S. 648) fest. Man versieht zu diesem Zweck die beiderseits glasurentblößten Röhren an der Muffenseite mit einem Zementboden, verbringt sie in einen temperatur- und feuchtigkeitskonstanten Raum, füllt sie bis zu 1 m Höhe mit einer 0,072%igen wässrigen Fuchsinlösung und bedeckt gut. Röhren mit einer Wasseraufnahmefähigkeit $< 5\%$ zeigen nach 14 Tagen äußerlich kein mehr oder weniger intensives rotes Durchschlagen, wie es bei Röhren mit einer Wasseraufnahmefähigkeit $> 5\%$ aufzutreten pflegt, und sind also praktisch dicht.

c) Praktische Flüssigkeitsdichte von Röhren, Einmachttöpfen und chemischen Gefäßen (Kochsalzprobe).

Einmachttöpfe, wie unter b) vorbereitete, doch nicht entglasierte Röhren und chemische Gefäße prüft man auf Dichte durch Einfüllen von Kochsalzlösung, welche 50 g NaCl im Liter enthält. Etwa durchschlagende Stücke zeigen nach einer als Kriterium dienenden Anzahl von Tagen im temperatur- und feuchtigkeitskonstantem Raum ein Auswittern von NaCl. Dabei ist außerdem auf die Stärke des Ausschlages, sowie sein örtliches oder allgemeines Auftreten zu achten.

d) Anderweitige Methoden zur Prüfung auf Flüssigkeitsdichte.

Eine schnell und scharf arbeitende Methode zur Prüfung auf Flüssigkeitsdichte bedient sich an Stelle von Wasser des durch höhere Viskosität ausgezeichneten Öls, namentlich des Petroleums, und wird häufig zur Prüfung von Gebrauchsgeschirren angewandt, die man ölgefüllt auf einen weißen Bogen Papier stellt. Ein Durchschlagen wird von dem entstehenden Ölfleck sehr rasch und sicher angezeigt.

e) Sickerfähigkeit.

Die Sickerfähigkeit von Sickerröhren nach außen und Quellfassungs- (Brunnen-) Röhren nach innen kann man im veränderlichen oder im sta-

tionären Zustand prüfen. Die Röhren werden zu diesem Zweck ebenfalls am unteren Ende dicht verschlossen. Für veränderlichen Zustand füllt man die so vorbereiteten Röhren 1 m hoch mit Wasser, oder taucht sie 1 m tief in geeignete Wasserbehälter ein, aus denen man sie mittels Hebevorrichtung plötzlich heraushebt; die in beiden Fällen zum Leerlaufen erforderliche Zeit gibt ein Maß für die Sickerfähigkeit nach außen. Dieselbe nach innen im veränderlichen Zustand läßt sich mit der gleichen Vorrichtung feststellen, wenn man die leeren Röhren schnell 1 m tief im Wasser einsenkt und die Vollsickerzeit ermittelt. Für den stationären Zustand läßt sich die Aussickerfähigkeit experimentell finden, wenn man die Röhren 1 m hoch mit Wasser füllt und durch Regelung des Wasserzuflusses den Spiegel stets auf gleicher Höhe hält; ist das Gleichgewicht zwischen Zu- und Abfluß (Aussickerung) erreicht, so stellt man mit Meßzylinder und Stoppuhr die sekundliche Zuflußmenge fest, welche der gesuchten sekundlichen Aussickermenge gleichgesetzt werden kann. Dichtet man aber das Rohr, das diesmal unten offen bleibt, in den Boden eines zweiten, weiteren Gefäßes ein und füllt den Zwischenraum 1 m hoch mit Wasser, so ist die wie vorher sich ergebende Zuflußmenge, welche dem Einsickerwasser das Gleichgewicht hält, gleich der sekundlichen Einsickermenge.

f) Dichte gegen Druckwasser.

Die Prüfung auf Dichte gegen Druckwasser kann mit der gleichen Apparatur ausgeführt werden, wie sie für die Prüfung von Röhren und Gefäßen auf inneren Druck (siehe S. 760) verwandt wird. Größere Prüfstationen sind mit besonderen Einrichtungen versehen, die den Druck automatisch auf konstanter und nach Stärke regulierbarer Höhe halten. Eine Anzahl passend konstruierter, liegender oder stehender Einspannstellen, die an einer gemeinsamen Druckwasserleitung hängen, gestatten, die eingespannten Stücke stunden- und tagelang unter konstanten, an Manometern kontrollierbaren Dauerdruck zu stellen, der im allgemeinen bis 5 Atmosphären beträgt. Es werden auf diese Weise nicht nur Steinzeugdruckrohre und chemische Gefäße, sondern auch Schlißstücke, z. B. Hähne auf Dichte der Schlißflächen geprüft.

g) Dichte gegen Druckluft bzw. -gas.

Die zur Gasdruckprüfung dienende Vorrichtung ist der unter f) beschriebenen ähnlich. Die erforderliche Preßluft wird von einem Kompressor geliefert, und eine undichte Stelle der Prüflinge durch entstehende Luftblasen beim Eintauchen in Wasser oder durch Schaumbildung beim Bepinseln mit Seifenlösung aufgefunden.

VI. Prüfung von Steinzeugmaschinen.

Steinzeugmaschinen, wie Pumpen und Exhaustoren, werden nach Dauerhaftigkeit und Leistung sowohl durch leeren als entsprechend

belasteten Probelauf geprüft. Die Belastung erfolgt für größere Förderhöhen oder spezifische Gewichte des Förderguts zur Vermeidung umständlicher Anlagen, vielfach durch dem Zweck angepaßte Droßlung der Saug-, Druck- oder beider Leitungen, wobei Manometer den Unter- bzw. Überdruck anzeigen, der dem Produkt aus spezifischem Gewicht \times Förderhöhe, zuzüglich Leitungswiderstand, entspricht. Natürlich wird auch auf etwa vorhandene exzentrische Schwingkräfte, Stoßen, Schleudern und Warmlaufen, sowie alle sonstigen Fehler rotierender bzw. gleitender Maschinenteile geachtet.

D. Anhang: Prüfung der Dachschiefer.

Obwohl Dachschiefer keine keramischen Erzeugnisse sind, so ist ihre Verwendung und Eigenart, daher auch ihre Prüfungsweise derjenigen für keramische Dachdeckungsmaterialien verwandt. Zu prüfen sind besonders: Struktur, Härte, Klang, mikroskopische Beschaffenheit (An- oder Abwesenheit schädlicher Einlagerungen, wie Pyrit, Markasit, Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie Gips), Frostbeständigkeit und Verhalten gegen höhere Hitzegrade.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich im wesentlichen auf die Bestimmung oben besagter schädlicher Einsprenglinge von Calcium- und Magnesiumcarbonat, Gips usw. und Schwefeleisen. Ein guter Schiefer muß ferner eine regelmäßige feinkörnige Struktur besitzen und beim Anschlagen einen hellen Klang zeigen. Die Härte soll mindestens Grad 2 der Mohsschen Skala erreichen, während die oben aufgeführten mineralischen Einlagerungen, namentlich der eine bereits eingetretene Zersetzung anzeigende Gips, die Güte des Schiefers herabmindern.

Brunner - Lausanne¹⁾ empfiehlt den Imbibitions- und den Verwitterungsversuch:

Für den Imbibitionsversuch werden 12 cm lange und 6 cm breite Stücke aus dem Schiefer herausgesägt und in ein Becherglas gestellt, dessen Boden 1 cm hoch mit Wasser beschickt ist (vgl. auch Wassersteigfähigkeit nach Kraze, S. 661). Nach 24stündigem Stehen im bedeckten Glas ist die Steighöhe des Wassers im Schiefer zu beobachten, die bei guten Schiefern nur wenige Millimeter betragen darf.

Für den Verwitterungsversuch wird ein 7 cm langes und 3 cm breites Stück Schiefer frei schwebend in den Luftraum eines Glaszylinders gehängt, welcher letzterer 100 ccm gesättigte, wässrige Lösung von Schwefeldioxyd enthält. Nach 4 bis 6 Wochen darf ein guter Schiefer (sehr guter selbst nach Monaten) keine Zersetzungserscheinungen zeigen, die namentlich durch Schwefeleisen wie Pyrit und den noch schädlicheren Markasit, sowie durch Erdalkalicarbonate hervorgerufen werden.

Die kohlen-sauren Erden werden in einer Durchschnittsprobe von 5 g bestimmt, die man mit Salzsäure digeriert und nach Zufügen eines

¹⁾ Aus Bayer. Industrie- und Gemeindeblatt durch Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung 1894, Nr. 47.

Überschusses davon auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Die Flüssigkeit ist in einen 500-cem-Kolben zu filtrieren und der Rückstand mit heißem Wasser auszuwaschen. In 100 cem des auf 500 cem aufgefüllten Filtrats werden die alkalischen Erden und in 200 cem die Menge etwa vorhandener Sulfatschwefelsäure, wie aus der S. 734ff. beschriebenen chemischen Analyse keramischer Produkte bekannt, bestimmt.

Die Kohlensäure bestimmt man entweder mittels Alkalimeters (z. B. dem von Fresenius-Will, Bunsen oder Geißler) durch Entbindung des CO_2 mittels Salzsäure und Feststellung des Gewichtsverlusts des Alkalimeters ¹⁾ oder auch gasvolumetrisch, etwa in Scheiblers Kohlensäurebestimmungsapparat (s. S. 778).

Der Schwefelgehalt wird in 2–5 g der feingepulverten Durchschnittsprobe ermittelt, die man auf dem Wasserbad in einer geräumigen Porzellanschale mit Königswasser wiederholt digeriert und endlich eindampft. Der trockene Rückstand wird mit Salzsäure angefeuchtet, nach Zufügung von Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, und die Flüssigkeit durch ein Filter gegeben, auf das nach dreimal wiederholter Auslaugung und Filtration der Flüssigkeit auch der Rückstand gebracht und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen wird. Die Schwefelsäure wird im Filtrat nach S. 748 mit Bariumchlorid als BaSO_4 gefällt und nach Abzug der nach obigem Verfahren ermittelten Sulfatschwefelsäure der Rest auf Sulfidschwefel umgerechnet ²⁾.

Unter den mechanisch-technologischen Prüfungen, wie sie für Schiefer in Betracht kommen, ist besonders die Biegefestigkeit hervorzuheben, die S. 760 beschrieben, desgleichen auch die Schlagdruckfestigkeit, wie sie S. 762 behandelt ist.

¹⁾ Vgl. auch Bd. I, S. 212.

²⁾ Faktor für SO_3 aus $\text{BaSO}_4 = 0,3430$ ($\log = 0,53526 - 1$).
 „ „ S „ $\text{SO}_3 = 0,4018$ ($\log = 0,6040 - 1$).
 „ „ FeS_2 „ $\text{SO}_3 = 0,7678$ ($\log = 0,8852 - 1$).
 „ „ FeS_2 „ S = 1,9170 ($\log = 0,2827$).

Die Mörtelindustrie¹⁾.

Von

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. ing. e. h. **Max Gary**, Berlin-Dahlem.

Grundstoffe der Mörtelindustrie sind Kalk und Sand, beide auf der Erdoberfläche weit verbreitet; die Verbindung des Calciums mit Kohlensäure, kohlensaurer Kalk, ist der Urstoff der meisten mörteltechnischen Bindemittel, die Verbindung mit Schwefelsäure liefert den Gips. Als Magermittel (Sand) dienen zumeist von der Natur oder künstlich zertrümmerte kieselsäurereiche Gesteine, die, wenn sie verbindungsfähige Kieselsäure in größeren Mengen enthalten, wertvolle Zuschlagstoffe (Puzzolane) darstellen, die den sonst nur an der Luft bei Gegenwart von Wasser durch Kohlensäureaufnahme erhärtenden Kalkmörtel „hydraulisch“, unter Wasser erhärtend machen. Solche hydraulischen Kalk-, kieselsäure- und tonerdereicher Gesteine erzeugt werden, nennt man Zemente. Sie sind die hochwertigsten der unter Wasser erhärtenden Bindemittel.

Der Prüfung der Mörtel muß die der genannten Urstoffe vorangehen.

Probenahme (vgl. Bd. I, S. 8).

Für die Erzielung praktisch verwertbarer Ergebnisse auf dem Gebiete der technischen Gesteinsprüfung ist die sachgemäße Auswahl des Probenmaterials Vorbedingung. Jede sedimentäre Gesteinsablagerung besteht aus einer Anzahl mehr oder weniger paralleler Schichten von größerer oder geringerer Mächtigkeit und Verschiedenheit der petrographischen Ausbildung. Auch die unmittelbar aufeinanderfolgenden, aneinanderliegenden oder durch dünne Zwischenschichten getrennten Bänke gleich-

¹⁾ Für die 7. Auflage der „Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden“ unter Benutzung des Schriftsatzes von Professor Karl Schöch, Berlin, neu bearbeitet. Professor Schöch erlag am 28. August 1913 einem längeren Leiden. Nach seinem Tode erschien die 3. Auflage seines verdienstvollen Werkes: „Die Aufbereitung der Mörtelmaterialien“, auf welches hier verwiesen sei.

Der Verfasser.

artigen oder ähnlichen Gesteins zeigen in der Regel mancherlei Abweichungen im Aufbau (Struktur), die teils ohne weiteres erkennbar sind, teils erst durch mikroskopische oder andere Untersuchungen festgestellt werden können: Verschiedenheit der Porigkeit und Festigkeit, ungleicher Aufbau der Parallelschichtung (Schieferung), Verschiedenheit des Gehalts und der Zusammensetzung des Bindemittels oder der Nebenbestandteile, ungleicher Grad etwaiger Zerklüftung oder Verwitterung (Auslaugung). Alle diese Verhältnisse beeinflussen nicht nur die Wetterbeständigkeit, sondern auch die Verwertbarkeit und Verarbeitungsmöglichkeit. Da aber nur selten Gesteinsbänke von durchaus gleichmäßigem Aufbau von mehr als 1—2 m Mächtigkeit auftreten, bei Kalksteinen diese Bänke zumeist noch viel weniger mächtig sind, so liefern fast alle Steinbrüche ein nach Ausbildung und Güte mehr oder weniger ungleichartiges Material.

Deshalb muß, um ein klares Bild von der allgemeinen Zusammensetzung eines Gesteins zu erlangen, für die Analyse eine gute Durchschnittsprobe von dem Material vorbereitet werden, die alle zufälligen und nur stellenweise auftretenden Beimengungen anderer Körper ausschließt. Man darf daher beim Entnehmen der Gesteinsprobe nicht nur ein Gesteinstück oder von einer bestimmten Stelle einer Gesteinschicht kleinere Stücke auswählen, sondern muß diese von verschiedenen Stellen durch Zerschlagen größerer Blöcke aus der Mitte und vom Rande derselben zu gewinnen suchen. Bei der Untersuchung von Kalkstein- und Tonlagern, die fast immer Schichtung aufweisen, ist es ratsam, jede einzelne meist schon durch die verschiedene Färbung erkennbare Schicht zu untersuchen, da sich die chemische Zusammensetzung von Lage zu Lage sehr oft bedeutend verändert. Handelt es sich jedoch darum, ein Bild von der chemischen Zusammensetzung des ganzen Bruchprofils zu gewinnen, so nimmt man aus jeder Schicht Proben in einer der Mächtigkeit der Schicht angepaßten Menge und vereinigt diese entsprechend der Mächtigkeit jeder einzelnen Lage.

Die einzelnen Stücke wickelt man in weißes Schreibpapier und zerschlägt sie auf einem kleinen Stahlamboß mit einem sauberen Hammer durch wenige kurze Schläge. Beim Auswickeln der zerschlagenen Stücke ist besonders darauf zu achten, daß keine Papierfasern in das Gesteinspulver gelangen. Bei harten Gesteinen vollzieht man die weitere Zerkleinerung in einem Stahlmörser; für nicht zu harte Kalksteine und für Ton genügt ein Porzellanmörser. Das soweit vorbereitete Pulver wird nunmehr bis zur äußersten Pulverfeinheit im Achatmörser zerrieben, in den man die Proben in kleinen Mengen bringt. Hat man ungefähr 10 g gewonnen und so weit zerkleinert, daß das Pulver zwischen den Zähnen nicht mehr knirscht, so mischt man diese staubfeine Masse nochmals gut durch, breitet sie auf einem Uhrglas aus, deckt ein Blatt Papier darüber und läßt sie bei 100—110° C im Trockenschränkchen 1 Stunde trocknen, worauf man sie in ein Wägegläschen füllt und dieses in einem großen Exsiccator aufbewahrt.

A. Kalk.

I. Kalkstein.

a) Vorprüfungen.

Die Kalksteine, wie sie zur Darstellung von gebranntem Kalk oder in der Zementindustrie verwandt werden, sind niemals reines Calciumcarbonat, sondern enthalten immer mehr oder weniger Beimengungen, durch welche ihre oft sehr verschiedene Farbe, Struktur, Härte, Schwere und chemische Zusammensetzung bedingt ist. Die gewöhnlichen Beimengungen sind: Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselerde in verschiedenem Zustande (löslich, unlöslich, als Sand, Ton, Wasser), organische Substanz (Kohle, Bitumen); seltener kommen vor: Schwefelkies, Calciumphosphat und Salze der Alkalien.

Da organische Stoffe beim Brennen der Kalksteine verbrennen, so sind sie, auch wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, von keinem Nachteile.

Auch die übrigen in den Kalksteinen vorkommenden fremden Beimengungen wirken, wenn sie nur einige Prozente betragen, nicht schädlich, sie vermindern nur verhältnismäßig den Prozentgehalt des gebrannten Kalkes an Ätzkalk. Treten diese Verunreinigungen aber in größerer Menge auf, so erwächst daraus ein erheblicher Nachteil zunächst für die Bereitung von Luftmörtel; dies gilt namentlich für einen größeren Gehalt an Magnesiumcarbonat, Kieselerde und Ton und zum Teil auch an Eisenverbindungen.

Das Magnesiumcarbonat fehlt in den natürlichen Kalksteinen fast nie, ein Gehalt von 10% macht den daraus gebrannten Kalk schon merklich mager, und bei einem höheren Gehalte verliert der Kalk auch die Eigenschaft, sich nach dem Brennen zu löschen. Gesteine, welche ungefähr aus 46% Magnesiumcarbonat und 54% Calciumcarbonat zusammengesetzt sind, heißen Dolomite. Bei einem größeren Gehalte an Magnesiumcarbonat besitzen die Kalksteine ein krystallinisches Gefüge, erhöhtes spezifisches Gewicht und größere Härte.

Tonige und kieselige Beimengungen fehlen in nur wenigen Kalksteinen; ihre Menge wechselt aber ungemein und geht von Spuren bis zum Überwiegen des Tons. Beträgt die Menge der tonigen Beimengungen bis zu 10% und darüber, so bezeichnet man einen solchen Kalkstein als tonigen Kalkstein oder, vorausgesetzt, daß die Mischung von Kalk und Ton eine sehr innige ist, als Mergel, und zwar bei noch vorherrschendem Kalkgehalte als Kalkmergel und bei vorherrschendem Tongehalte als Tonmergel. Mit der Zunahme des Tongehaltes vermindert sich die Härte, die Festigkeit und das spezifische Gewicht des Kalksteines; er nimmt erdiges Aussehen an und entwickelt beim Anhauchen Tongeruch. Ton und Kieselerde wirken unter Umständen schädlicher als Magnesiumcarbonat, um so mehr, in je größerer Menge sie vorkommen und je gleichmäßiger sie durch die ganze Masse des Kalksteines verteilt sind; sie geben beim Brennen, wenn die Hitze so stark ist, Veranlassung, daß der Kalkstein sintert und sich nachher nicht

mehr mit Wasser löscht, „totgebrannt“ ist. Solcher Kalkstein kann aber zur Herstellung von hydraulischem Mörtel oder Zement dienen (siehe Zement).

Bei einem größeren Gehalte der Kalksteine an Eisenoxyd fällt der gebrannte Kalk gelb aus und eignet sich dann weniger zum Weißen und zum Putzen der Wände.

Die Vorprüfung muß Aufklärung über die Reinheit des Kalkes und diejenigen Eigenschaften bringen, welche dem beabsichtigten Zweck dienstbar gemacht werden sollen.

Bestimmung des kohlsauren Kalkes. Der fein gepulverte Kalkstein wird in einem geschlossenen Glasgefäß mittels Salzsäure zersetzt und das entwickelte Kohlendioxyd in einer Meßröhre aufgefangen.

Kosmann empfiehlt (Tonind.-Ztg. 1895, 201) statt des feingepulverten Kalksteines kleine Stückchen davon in schwacher Säure zu lösen und das Zurückbleibende unter der Lupe oder dem Mikroskop zu betrachten. Man erfährt so, ob der Rückstand eine lockere, poröse Masse ist, oder ob er, wie bei den Rogensteinen, ein Gitterwerk bildet oder ob er aus krystallisierten oder erdigen Teilchen besteht, was unter Umständen für die weitere Aufbereitung von großer Bedeutung sein kann.

Es gibt aber noch ein Verfahren, mittels dessen die Kalksteine auf den Grad der erlangten Verdichtung und Verfestigung und auf die Zersetzbarkeit der beigemengten Silicate und Oxyde untersucht werden können.

Es ist das die Behandlung mit ätzenden Salzen, wie Chlorammon, ammoniakalischen Ammonacetat, Ammonnitrat, Chlormagnesium. Am besten eignen sich die beiden erstgenannten Salze, welche je nach der Stärke der bereiteten Lösung das Calciumcarbonat zu zersetzen vermögen, so daß die Kalkerde als Calciumchlorid in Lösung geht, während zugleich Ammoniakdämpfe entwickelt werden; aber auch die Silicate werden zerlegt, so daß Kieselsäure und Tonerde mittels Natron- oder Kalilauge aus dem Rückstande ausgezogen werden können. Das Chlorammon bringt aber auch Tonerde und Eisenoxyd direkt in Lösung. Das Magnesiumcarbonat erweist sich bei dieser Behandlung nur schwer angreifbar, so daß echte Dolomite schwer zersetzbar sind, während solche Magnesiakalksteine, welche eine isomorphe Mischung von Calcium- und Magnesiacarbonat darstellen, mehr Magnesia abgeben. Kalksteine, welche länger an der Luft gelegen haben, werden schwerer zersetzt als solche, welche grubenfeucht zur Analyse gelangen. Auch diese Ergebnisse sind also geeignet, Aufschluß oder einigermaßen einen Anhalt für das Verhalten der Kalksteine im Ofen zu geben.

Die entscheidende Prüfung über die Verwertbarkeit eines Kalksteins für Mörtelzwecke ist aber die

Messung der Kohlendioxydmenge,

die meist dem Raum nach bestimmt wird.

Der gepulverte Kalkstein wird in einem geschlossenen Glasgefäße mittels Salzsäure zersetzt und das entwickelte Kohlendioxyd in einer

Tabelle für die Gewichte der zu
(wenn 1 ccm Kohlendioxyd 1% Calciumcarbonat anzeigen
wobei die Wasserdampfension

t°	700	702	704	706	708	710	712	714	716	t°
10	0,3944	0,3955	0,3967	0,3978	0,3990	0,4001	0,4013	0,4024	0,4035	10
11	0,3924	0,3936	0,3947	0,3959	0,3970	0,3981	0,3993	0,4004	0,4016	11
12	0,3908	0,3919	0,3931	0,3942	0,3953	0,3965	0,3976	0,3987	0,3999	12
13	0,3891	0,3903	0,3914	0,3925	0,3937	0,3948	0,3959	0,3970	0,3982	13
14	0,3872	0,3883	0,3895	0,3906	0,3917	0,3928	0,3940	0,3951	0,3962	14
15	0,3855	0,3866	0,3877	0,3889	0,3900	0,3911	0,3922	0,3933	0,3945	15
16	0,3837	0,3848	0,3859	0,3871	0,3882	0,3893	0,3904	0,3915	0,3926	16
17	0,3818	0,3829	0,3841	0,3852	0,3863	0,3874	0,3885	0,3896	0,3907	17
18	0,3800	0,3811	0,3822	0,3833	0,3844	0,3856	0,3867	0,3878	0,3889	18
19	0,3782	0,3793	0,3804	0,3815	0,3826	0,3837	0,3848	0,3859	0,3870	19
20	0,3763	0,3774	0,3785	0,3796	0,3807	0,3818	0,3829	0,3840	0,3851	20
21	0,3744	0,3755	0,3766	0,3777	0,3788	0,3799	0,3810	0,3821	0,3832	21
22	0,3726	0,3737	0,3748	0,3758	0,3769	0,3780	0,3791	0,3802	0,3813	22
23	0,3705	0,3716	0,3727	0,3738	0,3749	0,3760	0,3771	0,3782	0,3793	23
24	0,3687	0,3698	0,3709	0,3720	0,3731	0,3742	0,3753	0,3764	0,3774	24
25	0,3667	0,3678	0,3689	0,3699	0,3710	0,3721	0,3732	0,3743	0,3754	25
26	0,3647	0,3657	0,3668	0,3679	0,3690	0,3701	0,3711	0,3722	0,3733	26
27	0,3626	0,3637	0,3648	0,3659	0,3669	0,3680	0,3691	0,3702	0,3712	27
28	0,3606	0,3617	0,3628	0,3638	0,3649	0,3660	0,3671	0,3681	0,3692	28
29	0,3585	0,3595	0,3606	0,3617	0,3627	0,3638	0,3649	0,3660	0,3670	29
30	0,3564	0,3574	0,3585	0,3596	0,3606	0,3617	0,3628	0,3638	0,3649	30

t°	736	738	740	742	744	748	750	752	754	t°
10	0,4150	0,4161	0,4172	0,4184	0,4195	0,4207	0,4218	0,4229	0,4241	10
11	0,4129	0,4141	0,4152	0,4163	0,4175	0,4186	0,4196	0,4209	0,4220	11
12	0,4112	0,4123	0,4135	0,4146	0,4157	0,4169	0,4180	0,4191	0,4203	12
13	0,4095	0,4106	0,4117	0,4129	0,4140	0,4151	0,4163	0,4174	0,4185	13
14	0,4075	0,4086	0,4097	0,4109	0,4120	0,4131	0,4142	0,4154	0,4165	14
15	0,4057	0,4068	0,4079	0,4090	0,4102	0,4113	0,4124	0,4135	0,4147	15
16	0,4038	0,4049	0,4061	0,4072	0,4083	0,4094	0,4105	0,4117	0,4128	16
17	0,4019	0,4030	0,4041	0,4052	0,4063	0,4074	0,4086	0,4097	0,4108	17
18	0,4000	0,4011	0,4022	0,4033	0,4044	0,4055	0,4067	0,4078	0,4089	18
19	0,3981	0,3992	0,4003	0,4014	0,4025	0,4036	0,4047	0,4058	0,4069	19
20	0,3962	0,3973	0,3984	0,3995	0,4006	0,4017	0,4028	0,4039	0,4050	20
21	0,3942	0,3953	0,3964	0,3975	0,3986	0,3997	0,4008	0,4019	0,4030	21
22	0,3923	0,3934	0,3945	0,3956	0,3967	0,3977	0,3988	0,3999	0,4010	22
23	0,3902	0,3913	0,3924	0,3935	0,3945	0,3956	0,3967	0,3978	0,3989	23
24	0,3883	0,3894	0,3905	0,3916	0,3927	0,3938	0,3948	0,3959	0,3970	24
25	0,3862	0,3873	0,3884	0,3895	0,3905	0,3916	0,3927	0,3938	0,3949	25
26	0,3841	0,3852	0,3863	0,3873	0,3884	0,3895	0,3906	0,3917	0,3928	26
27	0,3820	0,3831	0,3842	0,3852	0,3863	0,3874	0,3885	0,3896	0,3906	27
28	0,3799	0,3810	0,3821	0,3832	0,3842	0,3853	0,3864	0,3875	0,3885	28
29	0,3777	0,3788	0,3799	0,3809	0,3820	0,3831	0,3841	0,3852	0,3863	29
30	0,3756	0,3766	0,3777	0,3788	0,3798	0,3809	0,3820	0,3830	0,3841	30

untersuchenden Kalksteinmenge,
soll, bei 700—770 mm Barometerstand und 10—30° C,
schon berücksichtigt ist).

t°	718	720	722	724	726	728	730	732	734	t°
10	0,4047	0,4058	0,4070	0,4081	0,4092	0,4104	0,4115	0,4127	0,4138	10
11	0,4027	0,4038	0,4050	0,4061	0,4072	0,4084	0,4095	0,4107	0,4118	11
12	0,4010	0,4021	0,4033	0,4044	0,4055	0,4067	0,4078	0,4089	0,4101	12
13	0,3993	0,4004	0,4016	0,4027	0,4038	0,4050	0,4061	0,4072	0,4083	13
14	0,3974	0,3985	0,3996	0,4007	0,4019	0,4030	0,4041	0,4052	0,4064	14
15	0,3956	0,3967	0,3978	0,3989	0,4001	0,4012	0,4023	0,4034	0,4046	15
16	0,3938	0,3949	0,3960	0,3971	0,3982	0,3994	0,4005	0,4016	0,4027	16
17	0,3918	0,3930	0,3941	0,3952	0,3963	0,3974	0,3985	0,3996	0,4008	17
18	0,3900	0,3911	0,3922	0,3933	0,3944	0,3956	0,3967	0,3978	0,3989	18
19	0,3881	0,3892	0,3903	0,3914	0,3925	0,3936	0,3948	0,3959	0,3970	19
20	0,3862	0,3873	0,3884	0,3895	0,3906	0,3918	0,3929	0,3940	0,3951	20
21	0,3843	0,3854	0,3865	0,3876	0,3887	0,3898	0,3909	0,3920	0,3931	21
22	0,3824	0,3835	0,3846	0,3857	0,3868	0,3879	0,3890	0,3901	0,3912	22
23	0,3804	0,3815	0,3825	0,3836	0,3847	0,3858	0,3869	0,3880	0,3891	23
24	0,3785	0,3796	0,3807	0,3818	0,3829	0,3840	0,3851	0,3861	0,3872	24
25	0,3765	0,3775	0,3786	0,3797	0,3808	0,3819	0,3830	0,3840	0,3851	25
26	0,3744	0,3755	0,3765	0,3776	0,3787	0,3798	0,3809	0,3819	0,3830	26
27	0,3723	0,3734	0,3745	0,3756	0,3766	0,3777	0,3788	0,3799	0,3809	27
28	0,3703	0,3714	0,3724	0,3735	0,3746	0,3757	0,3767	0,3778	0,3789	28
29	0,3681	0,3692	0,3702	0,3713	0,3724	0,3734	0,3745	0,3756	0,3767	29
30	0,3660	0,3670	0,3681	0,3692	0,3702	0,3713	0,3724	0,3734	0,3745	30

t°	756	758	760	762	764	766	768	770	t°
10	0,4252	0,4263	0,4275	0,4287	0,4298	0,4309	0,4321	0,4332	10
11	0,4232	0,4243	0,4254	0,4266	0,4277	0,4289	0,4300	0,4311	11
12	0,4214	0,4225	0,4237	0,4248	0,4259	0,4271	0,4282	0,4293	12
13	0,4196	0,4208	0,4219	0,4230	0,4242	0,4253	0,4264	0,4275	13
14	0,4176	0,4187	0,4199	0,4210	0,4221	0,4232	0,4244	0,4255	14
15	0,4158	0,4169	0,4180	0,4191	0,4203	0,4214	0,4225	0,4236	15
16	0,4139	0,4150	0,4161	0,4172	0,4184	0,4195	0,4206	0,4217	16
17	0,4119	0,4130	0,4141	0,4152	0,4164	0,4175	0,4186	0,4197	17
18	0,4100	0,4111	0,4122	0,4133	0,4144	0,4155	0,4166	0,4178	18
19	0,4080	0,4091	0,4102	0,4113	0,4125	0,4136	0,4147	0,4158	19
20	0,4061	0,4072	0,4083	0,4094	0,4105	0,4116	0,4127	0,4138	20
21	0,4041	0,4052	0,4063	0,4074	0,4085	0,4096	0,4107	0,4118	21
22	0,4021	0,4032	0,4043	0,4054	0,4065	0,4076	0,4087	0,4098	22
23	0,4000	0,4011	0,4022	0,4033	0,4044	0,4055	0,4066	0,4076	23
24	0,3981	0,3992	0,4003	0,4014	0,4025	0,4036	0,4046	0,4057	24
25	0,3960	0,3970	0,3981	0,3992	0,4003	0,4014	0,4025	0,4036	25
26	0,3938	0,3949	0,3960	0,3971	0,3982	0,3992	0,4003	0,4014	26
27	0,3917	0,3928	0,3939	0,3949	0,3960	0,3971	0,3982	0,3992	27
28	0,3896	0,3907	0,3918	0,3928	0,3939	0,3950	0,3960	0,3971	28
29	0,3874	0,3884	0,3895	0,3906	0,3916	0,3927	0,3938	0,3948	29
30	0,3852	0,3862	0,3873	0,3884	0,3894	0,3905	0,3916	0,3926	30

Meßröhre aufgefangen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei dieser Behandlung kleinere Mengen von kohlensaurer Magnesia nicht unterschieden werden können, denn kohlensaure Magnesia entbindet ihre Kohlensäure viel schwerer und langsamer als kohlensaurer Kalk. Findet man also nach der sofort vorzunehmenden ersten Ablesung an der Meßröhre noch eine allmählich eintretende Vermehrung der Gasmenge, so deutet das auf einen Gehalt von mehr als 3⁰/₀ Magnesia; die genaue Menge muß dann die Analyse feststellen. Als geeignete Apparate für die Raummessung des Kohlendioxyds (Calcimeter) gelten im wesentlichen drei:

Der Apparat nach Lunge und Rittener (bereits beschrieben Bd. I, S. 213).

Der Apparat nach Scheibler-Dietrich.

Der Apparat nach Baur-Cramer.

Diese Geräte sind mit mehr oder weniger großen Änderungen, letzterer namentlich von Schoch verbessert, in den meisten Laboratorien eingebürgert.

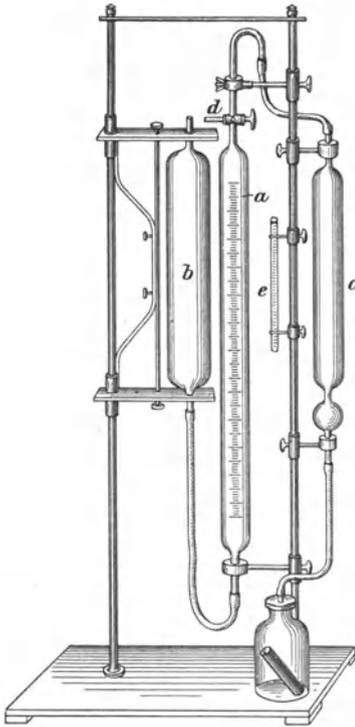


Fig. 1. Calcimeter nach Scheibler-Dietrich.

Der Apparat Scheibler-Dietrich (Fig. 1)

besteht aus zwei Glasröhren *a* und *b*, die durch einen dickwandigen Gummischlauch verbunden sind. *a* ist mit einer Teilung versehen und zwischen zwei Haltern festgeklemmt, *b* läßt sich an einer Gleitstange auf und nieder bewegen und dient zum Ausgleich der aus abgekochtem Wasser bestehenden Sperrflüssigkeit, der man etwas Kupfersulfat und Schwefelsäure zusetzt. Die Meßröhre *a* trägt an

ihrem oberen zusammengezogenen Ende einen Dreiweghahn *d*, der die Verbindung nach außen oder, durch die Anordnung *c* zum Entwicklungsgefäß, bewirkt. Da die Röhre bis 200 geteilt ist, muß die doppelte Menge des Pulvers abgewogen werden, die in der vorstehenden Tabelle verzeichnet ist. Das Ergebnis ist dann zu halbieren.

Man prüft den Apparat zunächst auf Dichtigkeit, indem man alle Öffnungen schließt, durch Herunterlassen der Ausgleichsröhre *b* die Sperrflüssigkeit etwas zum Sinken bringt und feststellt, daß sie auf gleichem Punkte stehen bleibt. Man bestimmt dann Barometer- und Thermometerstand und ermittelt an Hand der Tabelle (S. 776) die abzuwägende

Menge Kalksteinpulver; also z. B. bei 12° C und 766 mm Druck $2 \cdot 0,4271 = 0,8542$ g. Diese Menge wird in das Entwicklungsgefäß gegeben und außerdem in ein Säuregläschen 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) gefüllt und ebenfalls in das Entwicklungsgefäß gestellt. Dann schließt man das Entwicklungsgefäß mit einem Gummistopfen, stellt die Sperrflüssigkeit auf 0 ein und verbindet durch den Hahn *d* Entwicklungsgefäß und Meßröhre *a*. Durch Neigen des Entwicklungsgefäßes läßt man die Säure ausfließen und gleicht je nach dem Sinken der Sperrflüssigkeit durch Herunterlassen der Röhre *b* den Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren aus. Nach Beendigung der Entwicklung läßt man 3 Minuten abkühlen, stellt auf gleiche Höhe ein und liest an der Meßröhre ab. Nach Teilung durch 2 hat man die Menge an kohlenurem Kalk in Hundertteilen bestimmt.

Die von Berl berechnete Tabelle (S. 776) bezieht sich auf das im Versuchswege gefundene Litergewicht von Kohlendioxyd (1,9768 g), das von dem berechneten (1,9633) um 0,7% abweicht. Wieviel Kohlensäure durch die gebildete Chlorcalciumlauge wieder absorbiert wird, kann man nur durch jedesmalige direkte Versuche an dem betreffenden Apparate ermitteln; dieser Betrag ist dem berechneten Ergebnis zuzufügen.

Der Apparat Baur-Cramer (Fig. 2) ist von Schoch dem von Scheibler-Dietrich nahe gebracht.

Schoch benutzte, da die von Baur mitgegebene Sperrflüssigkeit und auch das von Cramer empfohlene Petroleum Kohlensäure absorbierte, abgekochtes Wasser, dem etwas Kupfersulfat und einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wurden. Da auch das gelochte Säurekölbchen wegen der Schwierigkeit der Reinigung verworfen wurde, besteht der Unterschied zu dem Apparat Scheibler-Dietrich nur darin, daß nicht die beiden Röhren nebeneinander stehen, sondern daß die Meßröhre sich innerhalb der Ausgleichsröhre befindet. Die Teilung geht beliebig von 0—100 oder (für Zementfabriken) von 50—100. Man braucht nicht wie beim Apparat Scheibler-Dietrich die Ausgleichsröhre herunterzulassen, sondern öffnet nur den Abflußhahn am unteren Ende der äußeren (Ausgleichs-) Röhre und läßt entsprechend dem Sinken des Wassers in der inneren (Meß-)Röhre so viel Wasser ausfließen, daß die Spiegel in beiden Röhren gleich stehen. Die Röhren müssen innerlich sorgfältig mit heißer Sodalösung und dann mit konzentrierter Schwefelsäure von

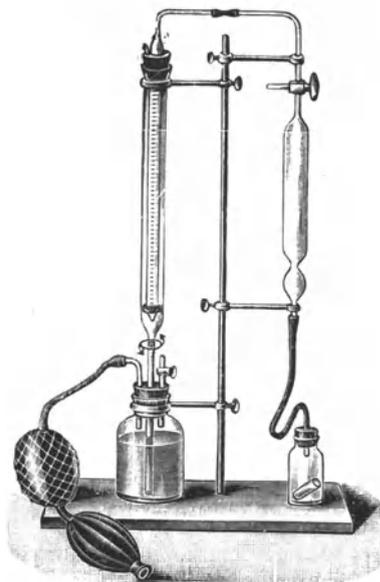


Fig. 2. Calcimeter nach Baur-Cramer.

Fett befreit werden, da sonst Tropfen an den Wandungen hängen bleiben.

Die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäuremenge ist der räumlichen vorzuziehen, da sie deren Fehler vermeidet, die durch Gasverluste infolge Undichtigkeit der Gefäße, Klumpenbildung und unvollkommene Austreibung der Kohlensäure u. a. entstehen können.

Zur titrimetrischen Bestimmung des in einem Kalkstein enthaltenen kohlensauren bzw. Ätzkalkes schüttelt man 1 g des gepulverten Stoffes in einem Kölbchen mit etwas Wasser und läßt langsam 25 ccm Normalsalzsäure zufließen. Der Überschuß von Salzsäure ist durch $n/1$ -Natron- oder Kalilauge bzw. $n/2$ -Ammoniak zurückzutitrieren. Vor gänzlicher Rücktitrierung mittels $n/2$ -Ammon oder Normalnatronlauge kocht man auf, um alle Kohlensäure auszutreiben, und titriert erst dann vollständig aus. Da die freie Kohlensäure auf die meist als Indicator benutzte Cochenille als Säure wirkt, so ist beim Zusatz der Natronlauge darauf zu achten, daß sie nicht im Überschuß zugesetzt wird. Aus dem gleichen Grunde ist es auch erforderlich, daß die Kohlensäure durch Auskochen möglichst vollständig ausgetrieben wird. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator kann sofort in der Kälte zurücktitriert werden, da freie Kohlensäure auf Methylorange nur in geringem Maße einwirkt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalsalzsäure hat man nur mit 5 bzw. 2,8 zu multiplizieren, um den Gehalt des untersuchten Gesteins an kohlensaurem Kalk bzw. an Ätzkalk zu finden. Die Verwendung einer stark verdünnten Salzsäure zum Auflösen des Kalkes ist nicht zu empfehlen, damit auch dichtere, feste Kalksteine während des 3 Minuten langen Kochens mit Sicherheit zersetzt werden.

Führt ein Kalkstein größere oder schwankende Mengen von Magnesia, so kann man die titrimetrische Kalk- und Magnesiabestimmung nebeneinander technisch durchaus befriedigend nach Newberry ausführen.

Dessen Verfahren gründet sich auf die Tatsachen, daß Magnesiahydrat in Wasser hinreichend löslich ist, um Phenolphthalein zu färben, und daß die Magnesia beim Kochen in verdünnter Lösung durch Natron vollständig niedergeschlagen und vom Kalk getrennt wird. Man wägt 0,5 g des zu untersuchenden Kalksteins ab und bringt ihn in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr 500 ccm Inhalt, der mit Gummistopfen und einer dünnwandigen Glasröhre von etwa 75 cm Länge, die als Kühler dienen soll, versehen ist. Aus der Bürette läßt man 60 ccm $n/5$ -Säure einfließen, setzt den Kühler auf und kocht ungefähr 2 Minuten lang gelinde, damit keine Säuredämpfe aus der Röhre entweichen. Jetzt spült man die Röhre mit einigen Tropfen Wasser aus, entfernt den Kühler und kühlt die Lösung durch Einsetzen des Kolbens in kaltes Wasser vollkommen ab. Sobald die Lösung kalt ist, fügt man 5–6 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu (1 g in 200 ccm Alkohol) und titriert mit $n/5$ -NaOH-Lösung bis zu schwacher Rosafärbung zurück. Es ist von Wichtigkeit, daß man den Punkt erkennt, wo sich eine leichte Rosafarbe durch die Lösung verbreitet, wenn diese auch nach einigen Sekunden wieder verschwindet. Setzt man nämlich Alkali bis zu dauernder und

starker Rötung zu, so fällt die Kalkbestimmung zu niedrig aus. Die gebrauchte Raummenge Säure sei „erste Säure“ und die beim Zurücktitrieren benutzte Menge Alkali „erstes Alkali“ genannt.

Wenn man mit Gesteinen zu tun hat, die nur unbedeutende Mengen Magnesia enthalten, so ist das Verfahren hier vollendet und die Rechnung ist einfach:

$$(a \text{ ccm Säure} - b \text{ ccm Alkali}) \times 2 \times 0,56 = x \text{ } \% \text{ CaO.}$$

In diesem Falle ist das Abkühlen der Lösung unnötig, und eine dauernde Farbe erscheint im Augenblick der Neutralisation. Um die Magnesia zu bestimmen, arbeitet man wie folgt weiter: Die neutrale Lösung gießt man in eine große Probierröhre, 30 cm lang und von $2\frac{1}{2}$ cm innerem Durchmesser, an der durch eine Marke 100 ccm angezeichnet sind. Man erhitzt bis zum Sieden, setzt nach und nach $\frac{1}{5}$ -Natronlösung zu und kocht einen Augenblick nach jedem Zusatz, bis eine tiefrote Färbung nach längerem Kochen nicht mehr verschwindet. Nach einiger Übung kann dieser Punkt leicht bis auf $\frac{1}{2}$ ccm genau erkannt werden. Die der neutralen Lösung zugesetzte Natronmenge wird „zweites Alkali“ genannt. Man verdünnt nun bis auf 100 ccm, kocht und stellt die Röhre beiseite, damit der Niederschlag sich absetzt. Ist dies geschehen, so nimmt man mit einer Pipette 50 ccm der klaren Lösung heraus und titriert mit $\frac{1}{5}$ -Säure bis zur Farblosigkeit zurück. Die zur Neutralisation gebrauchte Menge Säure wird mit 2 multipliziert und als „zweite Säure“ notiert. Die Rechnung ist wie folgt:

$$(\text{Zweites Alkali} - \text{zweite Säure}) \times 2 \times 0,40 = y \text{ } \% \text{ MgO.}$$

$$[\text{Erste Säure} - (\text{erstes Alkali} + \text{zweites Alkali} - \text{zweite Säure})] \times 2 \times 0,56 = x_1 \text{ } \% \text{ CaO.}$$

Der Alkaliüberschuß beim Fällen der Magnesia sollte nicht über 1 ccm betragen; die „zweite Säure“ darf also nicht mehr als 1 ccm sein, sonst reißt das Magnesiahydrat Kalkhydrat mit nieder.

Das Verfahren gibt leicht zu hohe Magnesia- und daher zu niedrige Kalkwerte. Dies ist zum Teil die Folge der Bildung von Calciumcarbonat, aus der Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf das Kalkhydrat während des Ausscheidens der Magnesia. Durch den Gebrauch einer großen Probierröhre, wie oben beschrieben, wird diese Fehlerquelle fast beseitigt. Zu wenig Kalk findet man ferner, wenn Kalk in dem zu untersuchenden Kalkstein so gebunden ist, z. B. an Feldspat, daß er von verdünnter Säure nicht gelöst wird. Diesen Nachteil haben alle alkali-metrischen Verfahren; auch im Calcimeter findet man derart gebundenen Kalk nicht. Im Kalkstein kommen aber bemerkenswerte Mengen unlöslichen Kalkes nur sehr selten vor.

Viel lösliche Tonerde und Eisenoxyd verschleiern die Endreaktion bei der ersten und zweiten Titrierung. Beim Niederschlagen von Tonerde durch Natron erscheint aber die rote Farbe erst nach vollkommener Ausscheidung des Hydrats. Bei der Analyse wird deshalb die gefundene Menge Magnesia nicht durch die vorhandene lösliche Tonerde vermehrt.

Für mergelhaltige Kalksteine sind die beschriebenen Verfahren wenig brauchbar, da der an Silicate gebundene Kalk von der verdünnten Salzsäure nicht gelöst wird und bei der zweiten Titration mit Natronlauge die große Menge unlöslicher Bestandteile störend wirkt. Bei Kalken mit viel Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd, wie sie z. B. häufig zur Zementfabrikation Verwendung finden, wird der Flüssigkeitsraum größer als 100 ccm, man muß also ein größeres Meßgefäß benutzen.

Balthasar führt die titrimetrische Bestimmung von Kalk und Magnesia nebeneinander aus, indem er zuerst die Summe von Kalk- und Magnesiacarbonat durch Auflösen in Salzsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Säure durch Alkali bestimmt, hierauf mit Oxalsäure fällt, filtriert und dann die im Filtrat vorhandene Oxalsäure durch Permanganatlösung zersetzt. Somit erhält er die Menge des Kalkes für sich allein.

Aus der Summe $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 = a$
 und aus dem Kalkgehalt $\text{CaCO}_3 = b$
 findet man den Magnesiagehalt $\text{MgCO}_3 = a - b$.

1,25 g der Probe werden wie üblich im Erlenmeyerkolben, dessen Hals eine Marke trägt, durch 25 ccm Normalsäure nach Zusatz von Wasser unter Kochen zersetzt und der Überschuß an Säure nach Zugabe von Phenolphthalein durch $n/2$ -Natronlauge zurücktitriert. Die Ablesung an der Laugenbürette verdoppelt und von 100 abgezogen gibt den gesuchten Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat in Hundertteilen der Probe. Der Gehalt an Carbonat wird vermerkt. Die neutrale Lösung wird im Erlenmeyerkolben wiederum zum Kochen erhitzt, während ungefähr 10 ccm konzentrierte Essigsäure zugesetzt werden, dann wird der Kolben vom Brenner weggenommen, der Lösung etwa 20–25 ccm konzentriertes Ammoniak zugefügt und nochmals rasch zum Kochen erhitzt. Nun läßt man langsam 50 ccm $n/2$ -Oxalsäure zufließen, nimmt den Brenner fort und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Nach etwa 5 Minuten Umrühren pipettiert man etwa 20 ccm heraus und läßt sie durch ein Filter laufen. Ist die zunächst etwas trübe Flüssigkeit vollständig durchgelaufen, so pipettiert man nochmals 2×50 ccm und fängt das Filtrat (ohne Auswaschen!) auf, versetzt es mit etwas Mangansalz und ungefähr 5 ccm normaler Schwefelsäure und titriert mit $1/10$ Permanganatlösung. Zum Zurücktitrieren benutzt man $n/10$ -Oxalsäure.

Die Umrechnung auf kohlen sauren Kalk geschieht wie folgt: Die Ablesung an der Permanganatbürette gibt c ccm; da jedoch nur 100 ccm des Kolbeninhaltes damit bestimmt wurden, so ist c entsprechend umzurechnen, etwa $= c \cdot m$. Den Koeffizienten m bestimmt man für Reihenuntersuchungen im Fabrikbetriebe am besten gleich ein für alle Mal (Tonind.-Ztg. 1907, 1153).

Durch diese Bestimmung wurde lediglich der kohlen saure Kalk ermittelt, da die oxalsäure Magnesia löslich und deren Oxalsäure ebenso wie die an Ammoniak gebundene im Filtrat zersetzt wurde.

Beide Bestimmungen ergeben

$$\begin{array}{r} \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 = a \\ \text{CaCO}_3 \qquad \qquad = b \\ \hline \text{MgCO}_3 = a - b = d \end{array}$$

Der für das Magnesiumcarbonat gefundene Wert wird wie folgt richtig gestellt.

Würde man reines Magnesiumcarbonat titrieren und ebenso wie bei der erfolgten Titrierung mit Salzsäure und Alkali als CaCO_3 angeben, so würde man, da 0,8433 g MgCO_3 gerade 1,00 g CaCO_3 entsprechen,

$$\frac{100}{0,8433} \% \text{ erhalten.}$$

Dieser Wert verhält sich nun zu dem richtigen Werte, wie der bestimmte scheinbare Wert sich zu seinem wirklichen verhält, also:

$$\frac{100}{0,8433} : 100 = d : y \% \text{ MgCO}_3$$

$$y \% \text{ MgCO}_3 = 0,8433 \times d,$$

wobei d die Differenz aus den beiden erfolgten Bestimmungen bedeutet.

Mit einigen Änderungen hat dieses Titrationsverfahren auch Killig (Laboratoriumsbuch für die Portlandzementfabrik) zur Bestimmung der Rohmehle der Zementfabrikation empfohlen. Er arbeitet mit Kalilauge, liest den Verbrauch an KOH ab und entnimmt aus einer Tabelle den Gehalt des Rohmehls an CaCO_3 . Diese Tabelle stellt man sich her, indem man die Werte für den Verbrauch an Lauge dem berechneten Gehalt an kohlensaurem Kalk gegenüberstellt.

Es entsprechen beim Verbrauch:

$$\begin{array}{l} 0,10 \text{ ccm Lauge} = 0,25\% \text{ tonigen Bestandteilen} = 99,75\% \text{ CaCO}_3, \\ 0,20 \text{ „ „} = 0,50\% \text{ „ „} = 99,50\% \text{ „ „} \\ 0,30 \text{ „ „} = 0,75\% \text{ „ „} = 99,25\% \text{ „ „ usw.} \end{array}$$

Ferner hat Hendrick (*The Analyst* 32, 320; 1907) ein Verfahren zur Ermittlung des Ätzkalkes neben kohlensaurem Kalk und Magnesia veröffentlicht, das schnell und ziemlich genau arbeiten soll: Man füllt in eine Flasche von 500 ccm Inhalt 10 ccm Alkohol und 5 g von dem zu untersuchenden feinst gepulverten Kalk. Die Flasche wird bis zur Marke mit 10%iger Zuckerlösung aufgefüllt und dann sofort in einem Schüttelapparat mindestens 4 Stunden lang geschüttelt. Darauf wird ein Teil schnell in eine Flasche von 100 ccm Inhalt filtriert und mit Normal-salzsäure in Gegenwart von Methylorange titriert. (Der Zusatz von Alkohol soll dabei die Bildung eines schwer auslaugbaren Kuchens von Calciumsaccharat verhindern.)

Hat man mittels Calcimeters oder durch Titrieren gefunden, daß ein Kalkstein einen erheblicheren Gehalt an Ton hat, so ist es ratsam, auch diesen tonigen Anteil wenigstens technisch-analytisch festzustellen. Zu diesem Zwecke wägt man 2 g des gepulverten Mergels in eine halbkugelförmige Porzellanschale von etwa 14–15 cm Durchmesser ein, füllt zur Hälfte mit destilliertem Wasser und gibt etwa 10 ccm

Salzsäure hinzu. Nachdem man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hat, erhitzt man sie und läßt die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen. Alsdann fällt man mit einem geringen Überschuß an Ammoniak die etwa gelösten Sesquioxide (Al_2O_3 und Fe_2O_3), filtriert durch ein glattes Filter und wäscht etwa 5—6 mal aus. Das Filter nebst Niederschlag wird ganz schwach getrocknet, der Niederschlag vorsichtig vom Filter gelöst und dann im Platintiegel bei ganz dunkler Rotglut scharf getrocknet.

b) Aufschluß.

Im Kalkstein werden durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure nur die den Hauptbestandteil bildenden Carbonate (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3) in Lösung gebracht, während die tonigen Bestandteile auch der Einwirkung konzentrierter Säuren widerstehen. Zur Analyse derartiger in Säuren unlöslicher Gesteine (auch von Glas, Schlacke usw.) wendet man u. a. den Aufschluß mit Soda oder Natriumkaliumcarbonat an: man schmilzt das Gesteinspulver mit diesen Salzen bei heller Rotglut und führt damit die Silicate in wasserlösliche Alkalisilicate über.

Killig (Laboratoriumsbuch für die Portlandzementfabrik. Zementverlag G. m. b. H. 1919) bringt zur Ausführung dieses Verfahrens 1 g des Gesteinspulvers in einen Platintiegel, dessen Boden man mit einer dünnen Schicht Natriumkaliumcarbonat bedeckt hat. (Das Gemisch stellt man sich zweckmäßig selbst her, indem man die chemisch reinen Salze im Mörser zu gleichen Teilen zusammenreibt. Kaliumcarbonat wirkt mit seinem niedrigen Schmelzpunkt als Schmelzmittel, während Natriumcarbonat das Silicat stärker angreift.)

Während des Glühens fügt man weiter ungefähr 6 g des Salzes hinzu, rührt mit einem Platindraht das Gemisch gut durch und bedeckt dasselbe wiederum mit einer dünnen Schicht des Schmelzmittels.

Den Schmelzprozeß bereitet man vor, indem man den Tiegel mit aufgelegtem Deckel zunächst über kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse in der Mitte langsam zu schmelzen beginnt. Man läßt nunmehr erst die volle Hitze der Flamme einwirken, in der man den Tiegel ungefähr eine Viertelstunde stehen läßt, worauf man mit dem Gebläse zu arbeiten beginnt. Kalkstein und Ton werden verhältnismäßig rasch aufgeschlossen, sobald sie rein und frei von Sand sind. Dagegen erfordern ein Gehalt an Sand ebenso wie krystallinische Gesteine starkes Arbeiten mit dem Gebläse, das dann bis zu einer halben Stunde fortgesetzt werden muß. Man drehe auch das den Tiegel tragende Tondreieck in der Gebläseflamme, damit alle Seiten des Tiegels der starken Hitze ausgesetzt werden. Hat die Entwicklung von Blasen (CO_2) in der flüssigen Schmelze aufgehört, so glüht man den Deckel kurze Zeit gut durch, da häufig infolge des Aufschäumens der Masse beim Beginn des Schmelzprozesses unaufgeschlossene Teile am Deckel hängen bleiben. Den Tiegel mit der noch flüssigen Schmelze schwenkt man vorsichtig um und läßt sie an den Wänden herauffließen, wobei sie erstarrt. Nach dem Erkalten legt man Tiegel und Deckel in eine mit warmem Wasser halbgefüllte Schale, fügt einige ccm verdünnte Salzsäure hinzu und deckt die

Schale mit einem großen Uhrglas zu. Es empfiehlt sich, die Schale auf ein Gestell zu setzen und mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners dauernd zu erwärmen, bis sich die Schmelze vollständig aus dem Tiegel gelöst hat. Hierauf holt man den Tiegel und Deckel mit einem Glasstabe vorsichtig aus der Lösung heraus und spült beides gut ab. Sollten im Tiegel noch Teile der Schmelze hängen, die meist mit einer dünnen Schicht abgeschiedener Kieselsäure überzogen sind, so kratzt man diese mit dem Glasstabe ab, löst den Rest in Salzsäure und spült alles in die Schale hinein. Trifft man in der Lösung, in der häufig schon Flecken abgeschiedener Kieselsäure schwimmen, auf irgendwelche harte Teilchen am Grunde der Schale, die sich durch Knirschen des Glasstabes verraten, so ist der Aufschluß unvollständig und muß wiederholt werden.

c) Vollständige Analyse.

Für die vollständige Analyse kommen im Kalkstein in Betracht: Glühverlust (Wasser, Kohlensäure und Bitumen), Silicate, und zwar zusammen Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure. Unter Umständen ist eine Trennung von Wasser und Kohlensäure erwünscht, während bei den reineren Kalksteinen, d. h. solchen mit etwa 4–5% Gesamtsilicat, eine Trennung der einzelnen Bestandteile Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd überflüssig ist. Eine derartig weitergehende Trennung ist nur bei Kalksteinen mit mehr als 5% Gesamtsilicat geboten und wird für hydraulische Kalke sehr oft verlangt. Diese eingehende Analyse kommt noch später beim Zement und Ton zur Besprechung.

Für die oben angesetzten Untersuchungen beschafft man sich zunächst, und zwar möglichst persönlich an Ort und Stelle unter Beachtung der vorstehend gegebenen Weisungen ein gutes Durchschnittsmuster, eine Maßnahme, die um so notwendiger ist, als gerade im Kalkstein häufig Luftkalk und Wasserkalk neben- oder untereinander vorkommen, oder auch magnesiareiche Bänke, Gips und Anhydrit eingelagert sind. Man läßt im Bruche zunächst das zutage anstehende Gestein, welches meist verwittert ist, abschlagen und wählt aus dem darunter bzw. dahinter befindlichen Material die erforderlichen Proben aus. Soll das Material auch auf Grubenfeuchtigkeit untersucht werden, so muß es sofort luftdicht in einem Glasgefäß verschlossen werden.

Die Grubenfeuchtigkeit muß dann auch möglichst bald bestimmt werden. Man wägt dazu 100 g des Materials ab und bringt diese in eine weite Glasröhre, durch welche man zunächst mittels Wasserstrahlgebläses trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur hindurchsaugt. Man ermittelt damit die Grubenfeuchtigkeit. Erst wenn diese bei wiederholten Wägungen gleich bleibt, geht man dazu über, auch die Feuchtigkeit des lufttrockenen Steines zu bestimmen, indem man die Probe nunmehr in einen Trockenschrank bringt (sehr empfehlenswert ist der mit Porzellan ausgekleidete Trockenschrank von Thörner) und etwa 2 Stunden lang bei 105° C trocknet. Kommt es nicht darauf an, den

Trockenverlust zu ermitteln, so kann das Material auch einfach auf einer eisernen Platte getrocknet werden.

Von der gut getrockneten Probemenge wägt man 2 g in einen Platintiegel hinein und ermittelt durch Glühen den Gesamtglühverlust an Wasser, Kohlensäure und Bitumen. Die Bunsenflamme wird dabei erst nach und nach, etwa im Laufe von 15 Minuten, bis zu voller Höhe aufgeschraubt und zunächst das Glühen weitere 15 Minuten auf voller Flamme fortgesetzt. Danach wird der Tiegel auf ein Gasgebläse oder ebensogut auf eine Bartelsche Benzingebläselampe gebracht und das Glühen nochmals 30 Minuten vervollständigt. Nach dieser Zeit wird auch die letzte Spur von Kohlensäure ausgetrieben sein. Man läßt erkalten und wägt nach etwa 10–15 Minuten. Länger soll man nicht damit warten, da Kalksteingut sehr hygroskopisch ist. Die geglühte Probe wird aus dem Tiegel in eine geräumige Porzellanschale gebracht, mit wenig Wasser übergossen und sofort mit Salzsäure zersetzt.

Das für äußerst genaue Analysen von Jannasch ausgearbeitete Verfahren, das Kohlensäure und Wasser mit direkter Wägung bestimmt, ist umständlich. Für technische Zwecke genügt das angegebene einfache Verfahren.

Da beim Glühen neben Wasser, Kohlensäure und Bitumen auch Alkali entweicht, so hat Wenk einen besonderen Tiegel (von Heraeus-Hanau) konstruiert, der es ermöglicht, den Alkaliverlust zu vermeiden. Der Tiegel ist mit einem dicht abschließenden Deckel verschlossen, der oben in der Mitte ein seitlich abgebogenes Röhrchen trägt, das zudem noch eine kleine Platinspirale enthält. Dieses Röhrchen ist so lang, daß es sich am Ende so weit abkühlt, um gerade noch das Alkali sich darin absetzen zu lassen, während die übrigen flüchtigen Stoffe, namentlich also der Wasserdampf, unkondensiert entweichen.

Will man die einzelnen Bestandteile des Gesamtglühverlustes direkt ermitteln, so hat man zunächst den Wassergehalt in der Weise zu bestimmen, daß man 10 g des Pulvers mit 200 g Bleisuperoxyd mischt, in einem schwer schmelzbaren Kaliglasrohr durch Erhitzen zersetzt und unter Durchleiten von getrockneter Luft das ausgetriebene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumröhrchen auffängt.

Die Menge der Kohlensäure bestimmt man gasanalytisch (Bd. I, S. 212) oder gewichtsanalytisch nach dem Verfahren Fresenius - Classen (Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 2, 653).

Die Untersuchung der im Platintiegel geglühten und dann in der Porzellanschale zersetzten Gesteinsmenge wird in folgender Weise fortgeführt.

1. Unaufgeschlossenes (Ton und Sand), Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd. Der Inhalt der bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllten Porzellanschale (von etwa 500 ccm Inhalt) wird zum Kochen erhitzt und noch auf dem Feuer mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. (Überschuß ist zu vermeiden.) Hiernach wird die Schale sofort von der Flamme genommen und der Inhalt umgerührt, worauf sich der gebildete Niederschlag sehr rasch absetzt. Dann wird in einen Literkolben abfiltriert und mit heißem Wasser

ausgewaschen, bis jede Spur von Chlorammon beseitigt ist (Prüfung mit Silbernitrat!). Nach vollständigem Auswaschen wird das Filter mit dem Niederschlag sofort noch feucht in einem Platintiegel eingäschert und etwa 10 Minuten auf voller Bunsenflamme geglüht.

Der Literkolben mit dem Filtrat wird nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit durch tüchtiges Umschütteln innigst gemischt und dann zu je zweimal 500 ccm herauspipettiert. Der eine Teil dient zur Prüfung auf Kalk und Magnesia, der andere zur Ermittlung der Schwefelsäure (S. 790).

Eine neue Reaktion auf Tonerde hat Rathgen (Tonind.-Ztg. 1914, 30, 31) angewandt. Wenn man irgend eine Aluminium enthaltende Substanz mit etwas Ammonfluorid und Schwefelsäure behandelt und das Gemenge bis zur Trockne erhitzt, so erhält man einen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop in Form dünner sechseckiger Täfelchen zu erkennen gibt, die nichts anderes sind als Korund, kristallisierte Tonerde. Am besten vollzieht sich die Reaktion in einem kleinen, etwa 1 cm hohen Platintiegelchen, in dem man das Gemenge aus feingepulverter Substanz, ein wenig Ammonfluorid und 4–5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit dem Zündflämmchen eines Bunsenbrenners erhitzt, zuerst in etwa 10 cm Entfernung vom Tiegelboden, zuletzt, um die Schwefelsäure fortzutreiben, in Entfernung von etwa 2 cm. Wegen der fortgehenden Flußsäure und der Schwefelsäuredämpfe muß die Arbeit im Abzug vorgenommen werden.

Ist Eisen zugegen, so werden die sonst farblosen sechsseitigen Täfelchen gelb bis braun gefärbt; Gegenwart von Kobalt färbt sie ein wenig bläulich. Eisenoxyd allein liefert, ebenso behandelt, dunkelrote bis dunkelbraune, meistens undurchsichtige Sechsecke von Eisenoxyd, Chrom hellgrüne, meistens sehr kleine Sechsecke von Chromoxyd. Die Form der Korundtafeln ist zwar am häufigsten ein regelmäßiges Sechseck, doch kommen auch unter Umständen abgerundete, dann fast kreisförmige Bildungen vor. Ist neben Aluminium Eisen zugegen, so erhält man auch gelbliche bis braune Sechsecke, die von einem farblosen Sechseck umgeben sind. Dann ereignet es sich wohl, daß bei Herausnahme der Masse aus dem Tiegel und dem Aufbringen auf den Objektträger, das bräunliche Sechseck von dem farblosen Teil getrennt wird, so daß ringförmige Gebilde entstehen. Endlich lagern sich auch wohl einmal die Sechsecke rosettenförmig aneinander.

Man kann durch diese mikrochemische Reaktion das Aluminium nicht nur in Aluminiumverbindungen, sondern in allen Körpern nachweisen, in denen es auch nur in geringer Menge enthalten ist.

2. Kalk. Die 500 ccm Flüssigkeit für die Kalkbestimmung werden in einem Becherglase von etwa 1000 ccm Fassungsvermögen zum Kochen erhitzt, nachdem sie vorher mit Salzsäure wieder angesäuert worden waren, um zu verhindern, daß in der ammoniakalischen Lösung sich kohlen-saurer Kalk ausscheidet, der mit Vorliebe durch das Filter geht. Während dann die Flüssigkeit im Kochen ist, fällt man den Kalk durch Zusatz von Oxalsäure, wobei man auf je 1 Gewichtsteil CaO 3 Teile kristallisierter Oxalsäure setzt (theoretisch erforderlich 2,25 Teile).

Hierbei ist nicht zu vergessen, auch die etwa vorhandene Magnesia als Kalk mit in Rechnung zu ziehen; da oxalsaurer Kalk in Chlormagnesiumlösung etwas löslich ist, so muß eben auch die Magnesia vollständig in oxalsaurer Magnesia übergeführt werden.

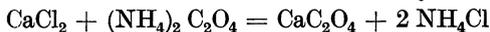
Die Menge an Kalk und Magnesia kann man nun leicht durch die Vorprüfungen im Calcimeter annähernd ermitteln, so daß man imstande ist, recht genau mit der nötigen Menge Oxalsäure zu fällen. Bei der Fällung selbst verfähre man sehr vorsichtig; wollte man in die kochende Flüssigkeit sofort die ganze Menge Oxalsäure eingeben, so könnte leicht ein Übersäumen eintreten. Man gibt also nur einzelne Krystalle in das Becherglas oder rührt erst mit einem Glasstabe um. Unmittelbar nach Zusatz der Oxalsäure fügt man Ammoniak im Überschuß hinzu und läßt dann über Nacht stehen. — Bei dieser Handhabung erübrigt sich nach Schoch die doppelte Fällung des Kalkes.

Am andern Tage, frühestens aber nach 3 Stunden, filtriert man den oxalsauren Kalk ab und wäscht mit kaltem Wasser, bis jede Spur von Chlorammon beseitigt ist. Man kann dann das Filter nebst dem Niederschlag sofort noch feucht zur Einäscherung bringen. Der Einäscherung folgt ein halbstündiges Glühen über der Gebläselampe, wobei der oxalsaurer Kalk vollständig in Ätzkalk, CaO, übergeführt wird.

Killig hält die doppelte Fällung des Kalkes für notwendig. Er gibt folgendes Verfahren an:

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man den Kalk, indem man sie zum Sieden erhitzt und mit ungefähr 15 ccm einer gesättigten Lösung von Ammonoxalat $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ansetzt. Nachdem der Niederschlag nach nochmaligem Aufkochen sich etwas abgesetzt hat, prüft man nach, ob der Kalk vollständig gefällt ist und setzt, falls dies nicht der Fall ist, das Kochen unter Zusatz einiger weiterer ccm Ammonoxalatlösung fort. Hierauf bringt man die Lösung im Becherglas auf ein mit Sparflamme leicht erwärmtes Sandbad und läßt absetzen. Nach mindestens sechsständigem Stehen, während welcher Zeit die Lösung über dem Niederschlag völlig klar geworden sein muß, filtriert man ab und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Zur Erhöhung der Genauigkeit ist es nötig, daß man den Niederschlag von Calciumoxalat nochmals in Salzsäure löst und die Fällung wiederholt. Für Einäscherung des Filters mit Inhalt empfiehlt Killig dieselbe Arbeitsweise wie Schoch.

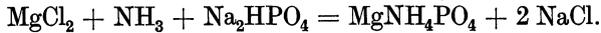
Das Ergebnis ist in beiden Fällen Calciumoxyd.



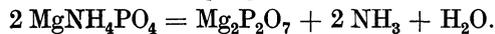
Der Niederschlag muß weiß sein. Graue Färbung ist immer ein Zeichen von ungenügendem Auswaschen. Das Wägen ist mehrfach und möglichst beschleunigt vorzunehmen, da das Calciumoxyd begierig Wasser anzieht, und infolgedessen leicht zu hohe Werte für CaO gefunden werden.

3. Magnesia. Das Filtrat vom Kalkniederschlag enthält nun noch die Magnesia. Man säuert wiederum etwas mit Salzsäure an, um die Ausscheidung von Magnesiumsalzen beim Eindampfen zu verhindern und

dampft bis auf etwa 200 ccm ein. Die eingedampfte Flüssigkeit wird in ein Becherglas von etwa 600 ccm Fassungsvermögen eingegeben, bis zum völligen Erkalten stehen gelassen und dann zu $\frac{1}{2}$ ihres Rauminhaltes mit Ammoniak versetzt. Durch weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natron fällt man schließlich die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia bei Anwesenheit geringer Mengen nach längerem Rühren. Erst nach mindestens 12 Stunden wird die Fällung vollständig.



Danach filtriert man den feinkrystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, welchem $\frac{1}{4}$ Ammoniak zugesetzt ist. Bei der Prüfung mit Silbernitrat, ob völlig ausgewaschen ist, darf gerade noch ein eben sichtbares weißlich-bläuliches Opalisieren eintreten. Der Niederschlag wird mit dem Filter vorsichtig getrocknet und so weit wie möglich vom Filter abgelöst. Das Filter wird dann zunächst für sich in einer Platindrahtschlinge an offener Flamme verbrannt und erst die Asche wieder mit dem Magnesianiederschlag vereinigt. Beide werden nun zusammen in einem kleinen Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) in der Bunsenbrennerflamme (nicht über dem Gebläse!) geglüht, nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiß ist. Gegebenenfalls ist das Glühen, auch unter Anwendung der Gebläselampe, zu wiederholen. Auf keinen Fall dürfen schwärzliche Punkte nachbleiben, während ein bläulich-grauer Schimmer ohne Einfluß auf das Ergebnis ist, welches meist um $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ % zu hoch ausfällt. Das Ergebnis ist pyrophosphorsaure Magnesia ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$); durch Multiplikation mit 0,3621 ($\log = 0,55879 - 1$) berechnet man daraus die Magnesia. Der chemische Vorgang beim Glühen ist folgender:



Die vorstehend beschriebene Bestimmung von Kalk und Magnesia wird in dieser Art in den meisten mörteltechnischen Laboratorien Deutschlands mit bestem Erfolge durchgeführt. Andererseits wird freilich behauptet, daß bei der angegebenen Art des Arbeitens ein Teil der Magnesia sich zusammen mit dem Kalke niederschlägt und daß wiederum etwas Kalk mit in das Magnesiafiltrat übergehe. (Vgl. hierzu auch die Bd. I, S. 898 angeführte Arbeit von Th. W. Richards.)

Killig gibt noch eine besondere Schnellanalyse für die Magnesiabestimmung an, die besonders wichtig für Zementfabriken ist, weil die Anwesenheit von Magnesia im Zement zu unerwünschten Treiberscheinungen Veranlassung geben kann. Für Geübte bietet bei Ausführung der titrimetrischen Bestimmung die Art des Entweichens der Kohlensäure einen Anhaltspunkt zur Erkennung des Gehaltes des Zementrohmeles an Magnesia. Da die kohlen saure Magnesia (Dolomit MgCO_3) sich erst in heißer Salzsäure zu lösen beginnt, folgt beim Vorhandensein größerer Mengen dem ersten Aufbrausen beim Erwärmen später ein weiteres Aufbrausen, das viel länger anhält als das durch die Auflösung des Kalkes bedingte. Man hat deshalb ein Verfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht, in viel kürzerer Zeit, als dies durch eine vollständige Analyse mittels Aufschluß geschehen kann, den Gehalt

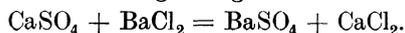
an Mg zu bestimmen. Man wägt 1 g des Gesteinsmehles in ein Becherglas ab und löst es in wenig Salzsäure unter Erhitzen auf. Hierauf setzt man ungefähr 100 ccm destilliertes Wasser, etwas Chlorammon und schließlich einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu, erhitzt bis zum Sieden und fällt zunächst Eisen und Tonerde durch Ammoniak und — ohne abzufiltrieren — den Kalk mit Ammonoxalat. Hat man sich überzeugt, daß der Kalk vollständig ausgefällt ist, so spült man den Inhalt des Becherglases in einen Kolben von 250 oder 500 ccm bis zur Marke, schüttelt gut durch und entnimmt mit einer Pipette aus der trüben Lösung, ohne absetzen zu lassen, 100 oder 150 ccm. Diese trübe Lösung filtriert man durch ein bereit gestelltes Filter, auf das man ein zerkochtes Filter gegeben hat. Man wäscht mit kaltem Wasser gut aus, verdünnt mit kaltem Wasser und gibt unter ständigem Umrühren ungefähr 30 ccm gesättigte Natriumphosphatlösung und 100 ccm konzentriertes Ammoniak zu. Bei größerem Gehalt an Magnesia fällt diese sofort aus, bei geringerem Gehalt erst nach etwa 10—15 Minuten lang währendem Rühren, das man am besten mit einem kleinen Rührwerk ausführt. Den Magnesianiederschlag filtriert man dann sofort ab, wäscht ihn mit Ammoniakwasser aus und verascht das Filter mit Inhalt in einem gewogenen Porzellantiegel.

Dieses Verfahren, das bei einiger Übung innerhalb einer Stunde erledigt werden kann, liefert für den technischen Betrieb völlig genügende Ergebnisse, die allerdings auf völlige Genauigkeit keinen Anspruch machen können, da auf diesem Wege nur die kohlen saure Magnesia, nicht aber die an Kieselsäure gebundene, in Salzsäure unlösliche, bestimmt werden kann. Will man völlig sicher gehen, so hat man — namentlich bei schwierigerem Gestein — die Analyse der in Salzsäure löslichen und unlöslichen Bestandteile durchzuführen.

4. Schwefelsäure. Die zweiten 500 ccm des Literkolbens (S. 787) können zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet werden. Über eine „rasche Sulfatbestimmung“, welche das äußerst langsame Absetzen geringer Sulfatmengen vermeidet, berichtet D. D. Jackson-New York (Tonind.-Ztg. 1905, 932). Die Bestimmung ist besonders wichtig für alle Gesteine, die zur Zementfabrikation verwendet werden sollen.

Hat schon der Augenschein gelehrt, daß Schwefelkies im Kalkstein vorhanden ist, so verwendet man von dem bei 105° C getrockneten Material, ohne es aber zu glühen, 2 g, die in eine geräumige Porzellschale eingewogen und sofort mit Bromwasser übergossen werden. Nach und nach läßt man dann in der Kälte etwa 30 ccm Salzsäure einfließen. Hierbei wird der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff ohne Verlust oxydiert. Nach völliger Zersetzung filtriert man vom Niederschlag ab und bestimmt im Filtrate die Gesamtmenge an Schwefelsäure, wie Bd. I, S. 697 beschrieben.

Nach Killig kocht man 1 g des Gesteinpulvers mit 10—20 ccm verdünnter Salzsäure und filtriert nach 15 bis 20 Minuten ab. Zum Filtrat fügt man 20 ccm einer gesättigten Bariumchloridlösung



Hierauf läßt man die Lösung auf einem mit Sparflamme leicht erwärmten Wasserbade mindestens 6 Stunden stehen, bis die Lösung sich wieder geklärt hat. Dann läßt man sie abkühlen und filtriert vorsichtig ab. Wenn die Lösung trübe durch das Filter läuft, gieße man das Filtrat immer wieder durch das Filter, bis es klar wird, wobei zu beachten ist, daß das Filter dauernd mit Flüssigkeit gefüllt ist. Zum Auswaschen verwende man nur kaltes Wasser. Das Filter wird im Platintiegel verascht und in der Flamme des Bunsenbrenners gegläht. Den gefundenen Wert für BaSO_4 rechnet man durch Multiplikation mit 0,3430 ($\log' = 0,53526 - 1$) auf SO_3 um.

Die Bestimmung der Schwefelsäure (vgl. Bd. I, S. 700) durch Fällung als Bariumsulfat ist nicht ganz frei von Mängeln, da bekanntlich bei der Filtration durch ein Papierfilter leicht kleine Mengen des Niederschlages durch das Filter verloren gehen. Selbst die Verwendung der von der Firma Schleicher & Schüll, Düren, eigens für die Filtration von Bariumsulfat und Calciumoxalat in den Handel gebrachten sog. Blaubandfilter können den gerügten Fehler nicht ganz beseitigen (Zement 1918, Nr. 4).

Erscheint das Filtrat auch ganz klar und blank, so läßt sich doch in vielen Fällen durch Umrühren des Filtrats mittels eines Glasstabes auf der Mitte des Becherglasbodens eine Spur des Bariumsulfats sichtbar machen, die allerdings nach Versuchen kaum mehr als 0,01% Schwefelsäureanhydrid entspricht.

Um ein völlig klares Filtrat zu erhalten und auch den geringsten Fehler zu vermeiden, bedient sich Großfeld eines kleinen Kunstgriffes (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 284; 1917).

Er benutzt zur Filtration kein Papierfilter, sondern einen Goochtiegel mit Asbestfilter, dessen Poren aber noch durch Durchsaugen einer ganz dünnen Aufschwemmung von mit Salzsäure gereinigtem Kieselgur so weit verstopft werden können, daß schon die ersten Tropfen des Filtrats völlig klar sind und auch die letzten Spuren des Bariumsulfats zurückgehalten werden. Dieses kann nun entweder bei 130° C getrocknet oder auch gegläht werden.

Bei der Bestimmung des Kalkes als Calciumoxalat werden leicht dieselben Erscheinungen, wie beim Bariumsulfat, beobachtet, so daß auch in diesem Falle das von Großfeld empfohlene Asbest-Kieselgurfilter mit Vorteil verwendet werden kann.

Ein weiterer Vorteil liegt auch darin, daß eine Reduktion des Bariumsulfats, wie sie bei der Verwendung und dem Veraschen eines Papierfilters erfolgen kann, bei dem Großfeldschen Filter nicht zu befürchten ist.

In einem Aufsatz von L. W. Winkler (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 251, 301; 1917): „Beiträge zur Gewichtsanalyse“ (vgl. Bd. I, S. 505), finden sich auch einige für den Zementchemiker beherzigenswerte Vorschläge zur Bestimmung der Schwefelsäure. Zunächst empfiehlt er ein Wattebauschfilter, das sich in einem Kelchtrichter befindet; Filter samt Niederschlag trocknet er bei 130° C im Lufttrockenschrank.

Nach ihm soll die Ausfällung in der siedend heißen Lösung erfolgen durch tropfenweises Zusetzen der Bariumchloridlösung aus einem Tropfgläschen: nach dem Ausfällen soll die Flüssigkeit noch einige Minuten in ruhigem Sieden gehalten werden; die Lösung der zu fällenden Schwefelsäure sei schwach sauer, höchstens 0,1 normal, denn bei stark saurer Lösung entfalte das Bariumsulfat auch Bariumhydrosulfat; der Niederschlag soll auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen werden.

Bei genauer Einhaltung der Vorschriften Winklers soll der Verlust an Bariumsulfat nur 0,1—0,15 mg betragen.

5. Sulfide. Viele Gesteine enthalten nun neben den Sulfaten noch Sulfide, deren Anwesenheit sich schon beim Kochen des Pulvers mit Salzsäure durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar macht. Den neben der Schwefelsäure vorhandenen Schwefel führt man durch Oxydationsmittel in Schwefelsäure über. Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 2 g Gesteinspulver mit Wasser in einem Becherglase verrührt, worauf man (unter dem Abzuge) ungefähr 100 ccm einer gesättigten Bromwasserlösung zusetzt. Man läßt die Lösung mit einem Uhrglas bedeckt ungefähr 5 Stunden stehen. Hierauf fängt man an, der kalten Lösung tropfenweise verdünnte Salzsäure zuzusetzen, wobei die trübe Lösung ständig gerührt werden muß, bis der Geruch nach Brom verschwindet. Man gießt die Lösung in eine große Porzellanschale, dampft zur Abscheidung von in Lösung gegangener Kieselsäure mindestens 2 mal bis zur Trockne ein und filtriert die stark erwärmte Lösung vorsichtig. Im Filtrat bestimmt man mit Bariumchlorid die Schwefelsäure als BaSO_4 .

Angenommen, man habe 2 g Gesteinspulver abgewogen und nur 0,1824 BaSO_4 gefunden, was 0,0912 für 1 g entspricht, während die Bestimmung der Schwefelsäure nach dem oben angegebenen Verfahren für 1 g nur 0,0701 BaSO_4 geliefert hätte, so ergibt sich ein Überschuß von $0,0912 - 0,0701 = 0,0211$ g BaSO_4 , die derjenigen Menge Schwefelsäure entsprechen, die aus dem Schwefel der in dem Gesteine enthaltenen Sulfide hervorgegangen ist. Durch Multiplikation dieser Differenz mit 0,1373 ($\log = 0,13780 - 1$) findet man den Schwefelgehalt¹⁾.

6. Eisen. Zur Eisenbestimmung im Kalkstein schließt man wie oben beschrieben auf, scheidet die Kieselsäure ab, fällt im Filtrat Eisen und Aluminium und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser oft und gut aus. Hierauf stellt man sich eine Lösung heißer, verdünnter Schwefelsäure her, indem man in 25 ccm destilliertes Wasser ungefähr 5—10 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure gießt, und löst in ihr das Filter samt dem Niederschlag auf. Dann filtriert man die Filterfasern ab und wäscht mindestens 10 mal mit heißem Wasser nach, bis ein Tropfen der filtrierten Lösung keine Reaktion mit Bariumchlorid und Schwefelsäure gibt.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt titrimetrisch.

¹⁾ Weiteres über Sulfidbestimmung bei der Schlackenanalyse und dem Kapitel Zusätze zum Portlandzement.

II. Ätzkalk.

1. Luftkalke.

Da gebrannter Kalk an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, nimmt man die Proben zweckmäßig am Ofen selbst und verschließt sie sofort luftdicht in einer Flasche. Am besten entnimmt man die Proben aus der Mitte großer Stücke und vermeidet kleinere Brocken.

Die vollständige chemische Analyse des Ätzkalkes geschieht in ganz derselben Weise, wie bereits beim Kalkstein beschrieben¹⁾. Auch der Glühverlust muß bestimmt werden, da trotz aller Vorsicht die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure nicht ausgeschlossen ist.

Die technischen Prüfungen des Kalkes für Bauzwecke sind im wesentlichen die folgenden:

- a) Stehvermögen,
- b) Löschfähigkeit,
- c) Ausgiebigkeit,
- d) Gehalt an Sprengkörnern.

a) Stehvermögen. Für die praktischen Bedürfnisse der Aufbewahrung und des Versandes von Stückkalk ist es vorteilhaft, zu wissen, wie lange Zeit ein Kalk braucht, um sich durch freiwillige Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft selbst abzulöschen und zu zerfallen. Je länger die Zeit, welche ein Kalk dazu braucht, um so besser ist es für den Kalkbrenner; er kann die Ware länger auf Lager halten und auf weitere Strecken versenden.

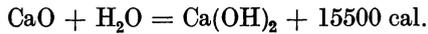
b) Löschfähigkeit. Hartgebrannter, reiner Kalk soll sich bei der Behandlung mit Wasser unter Wärmeentwicklung rasch und vollständig ablöschen. Kalk löscht um so rascher, je schneller er gebrannt ist. Bei zu langem Brennen kann er selbst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur „tot“ gebrannt werden.

Der Wert eines gebrannten Kalkes für seine Verwendung in vielen Industrien wird bestimmt durch die in ihm enthaltene Menge ablöschbaren Kalkes. Von den Beimengungen, welche in den Kalksteinen vorkommen, ist es vor allem die Kieselsäure, welche durch den Brennprozeß je nach der Art des Vorhandenseins sich mit einem mehr oder weniger großen Teil des Kalkes zu nicht ablöschbaren Calciumsilicaten verbindet. Diese Menge gebundenen Kalkes kommt für den Ablöschprozeß nicht in Betracht. Grobe Quarzadern werden beim Brennen von Kalksteinen weit weniger nachteilig wirken als die gleiche Menge Kieselsäure, die gleichmäßig im Kalkstein verteilt ist. Daneben ist, abgesehen von der Struktur, die Kieselsäurewirkung abhängig von der Brenndauer wie auch der Brenntemperatur, die beide beim Brennen der Kalksteine im Kalkofen beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein können. Aus der Literatur ergibt sich, daß unter Umständen schon 6,27% Kieselsäure genügen können, um innerhalb zweier Stunden bei

¹⁾ Eine einfache Bestimmung des freien CaO und der CO₂ von Lunge, s. Bd. I, S. 977.

normaler Kalkbrenntemperatur (etwa 1200°) das Totbrennen des Kalkes zu verursachen, derart, daß der Kalk sich nicht mehr unter praktisch wahrnehmbarer Wärmeentwicklung ablöscht, und mithin für viele Zwecke unverwendbar ist.

Die Umsetzung des Ätzkalkes mit Wasser verläuft im Sinne der Gleichung



Löscht man daher Ätzkalk mit einer überschüssigen Menge Wassers, so wird die frei werdende Wärmemenge an dieses übertragen und ist durch eine Temperaturerhöhung des Wassers wahrzunehmen.

Nimmt man das Ablöschen beliebiger Mengen reinen Calciumoxydes in einer bestimmten Menge Wasser unter stets gleichen Bedingungen vor, so kann man aus den ermittelten Temperaturerhöhungen die Verhältniszahlen berechnen, in welchen bei verschiedenen Ablöschungen die verwendeten Calciumoxydmengen zueinander gestanden haben.

Verwendet man auf der anderen Seite sowohl eine stets gleiche Menge Wasser wie auch gleiche Mengen eines gebrannten Kalksteines, der also nicht mehr reines Calciumoxyd ist, so ersieht man aus der sich gegenüber der beim Ablöschen der gleichen Menge reinen Calciumoxyds ergebenden Temperaturdifferenz, wieviel reines Calciumoxyd in dem gebrannten Kalkstein abgelöscht worden ist.

Benutzt man zuletzt nicht mehr ein Thermometer mit einer Einteilung in Grade Celsius, sondern ein solches, bei welchem unter bestimmten, stets in gleicher Weise innegehaltenen Versuchsbedingungen der Abstand zweier Teilstriche der Temperaturerhöhung entspricht, welche 1% Calciumoxyd hervorruft, so ist man in der Lage, an diesem Thermometer sogleich die Prozente ablöschbaren Kalkes abzulesen, welche ein beliebiger Kalkstein enthält.

Auf diesen Grundsätzen ist Stiepel's Kalkcalorimeter aufgebaut.

Der Apparat besteht aus einem äußeren, auf drei Metallfüßen ruhenden zylindrischen Hohlkörper aus Hartgummi von etwa 20 cm lichter Weite und 23 cm Höhe. In diesen ist ein zweiter Hartgummi-Hohlkörper der gleichen Form von etwa 6 cm lichter Weite und 20 cm Höhe eingesetzt, welcher auf einer Spiralfeder ruht, die bewirkt, daß dieser Körper sich gegen den Deckel dicht andrücken kann. Letzterer Zylinder nimmt ein Becherglas auf, in welchem das Ablöschen des Kalkes vorgenommen wird. Verschlossen wird das Ganze durch einen Hartgummi-Deckel, der vermittels Bajonettverschluß sich festlegt.

Der Deckel nimmt in zwei Durchbohrungen das Thermometer und ein Rührwerk auf. Letzteres besteht aus einem Metallstab, an welchem unten ein ringförmiges Metallsiebkörbchen zur Aufnahme des abzulöschenden Kalkes angelötet ist. Mittels einer Schraube kann das Rührwerk in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden.

Das Thermometer hat eine Skala, die derart eingeteilt ist, daß beim Ablöschen der für jeden Apparat genau bestimmten Menge reinen Calciumoxyds (etwa 8 g) in 50 ccm Wasser, das vor dem Versuch auf die Nullmarke eingestellte Thermometer bis zur Hundert-Marke steigt, wobei die Strecke 0—100 etwa 15 cm beträgt. Diese Strecke ist in hundert

gleiche Teile geteilt, so daß also ein Teilstrich einem Prozent Calciumoxyd entspricht. Um nicht immer bei ein und derselben Temperatur arbeiten zu müssen, für welche der Quecksilberfaden vor dem Versuch auf Null einsteht, sondern bei beliebigen Temperaturen zwischen 15—25° C, ist die Skala durch eine besondere Vorrichtung im Thermometer beweglich angebracht, so daß man leicht vor jedem Versuch den Nullpunkt in der Höhe des Quecksilberfadens einstellen kann, wodurch also jede Rechnung vermieden wird.

Das Gewicht der bei jeder Bestimmung abzulöschenden Kalkmenge ist jedem Apparat in Form eines Gewichtsstückes beigegeben, auf dem das Grammgewicht vermerkt ist.

Zur Ausführung der Bestimmung wird der Apparat wie auch das Wasser auf die Temperatur des Raumes gebracht und die Null-Marke in gleiche Höhe mit dem Quecksilberfaden eingestellt. Nachdem auf einem Trierblech der Kalk in Form erbsengroßer Stücke abgewogen worden ist, wobei die genaue Abwägung zuletzt durch Zugabe von etwas feinem Kalk bewirkt werden kann, wird die abgewogene Menge in das Körbchen des Rührwerkes (das feine Pulver in das Becherglas) gegeben und 50 cm Wasser in das Glas gefüllt. Mittels der Schraube wird das Rührwerk dabei so hoch festgehalten, daß es beim nunmehr erfolgenden Aufsetzen des Deckels sich über dem Wasser befindet.

Nunmehr wird die Schraube gelockert und das Rührwerk so lange in langsame ununterbrochene Bewegung gesetzt, bis der Quecksilberfaden seinen höchsten Stand erreicht hat, wozu es bei guten Kalksteinen nur einer Zeit von 2 Minuten bedarf. Die Ablesung an der Skala ergibt sofort die Prozente ablöschbaren Kalkes in dem untersuchten Kalkstein. Nach der Bestimmung wird der Deckel abgehoben, das Rührwerk abgelöst und dieses nebst Thermometer und Becherglas mit Wasser gereinigt und abgetrocknet.

Berücksichtigt muß werden, daß der Apparat nur die Bestimmung des leicht ablöschbaren Kalkes zuläßt, nicht aber geeignet ist, den mörteltechnischen Wert eines Kalkes zu bestimmen, denn langsame oder in der Kälte nur unvollkommen löschende hydraulische Kalke erscheinen bei der Prüfung im Calorimeter als schlecht, sind aber für Mörtelzwecke häufig wertvoller als reine, gut und leicht löschende Kalke.

Nach Schoch ist die Schnelligkeit bzw. Langsamkeit des Steigens des Quecksilbers im Thermometer ein sehr belangreicher und sehr zuverlässiger Faktor, um die Zeitdauer des Löschens genau beobachten zu können. Der Kalksandstein-Fabrikant hat damit in diesem Apparat ein sehr einfaches Mittel, um zu beurteilen, wie lange bzw. wie energisch er seinen Kalk ablöschen muß, um ein glatt und durchaus vollkommen abgelöschtes Kalkhydrat zu gewinnen.

Auch für andere Industrien ist die Löschfähigkeit des Kalkes von größter Bedeutung. So z. B. müssen die Schlackenzement- und Kalksandstein-Fabrikanten unbedingt wissen, in welcher Zeit sich der von ihnen benutzte Kalk ablöscht, um danach den Löschprozeß einrichten zu können und nicht etwa durch vorzeitiges Abbrechen desselben noch unabgelöschten Kalk in die Rohmasse hineinzubekommen. Dieser

unvollkommen abgelöschte Kalk könnte infolge späteren Nachlöschens die Ursache von Treiben werden und zur Zerstörung der damit hergestellten Bauteile führen. (Sprengkörner s. S. 800.)

Einige Worte über die Formen des gelöschten Kalkes¹⁾.

Nach Einwirkung von Wasser auf Calciumoxyd werden nach Bildungsweise, Zusammensetzung und Verhalten wesentlich drei Gebilde unterschieden: Calciumhydroxyd, Kalkmilch, Kalkwasser. Geschieht die Behandlung mit Wasser nur ganz kurze Zeit (Eintauchen auf 1–2 Minuten, bis der Kalk sich eben mit Wasser vollgesogen hat!) und in geringem Maße, so bildet sich Kalkhydrat, indem der Kalk nach und nach zu einem feinen, unfühlbaren Pulver vom spez. Gew. 2,08 zerfällt. Erfolgt die Behandlung mit viel Wasser und in längerer Dauer (in der Mörtelpfanne), so quillt der Kalk allmählich zu einem steifen Brei auf: er „gедeiht“. Letzteres Verfahren ist das auf der Baustelle übliche. Das beim Kalklöschten mit wenig Wasser unter starker Wärmeentwicklung entstehende Hydroxyd ist ein weißes, staubfreies, amorphes Pulver von der Dichte 2,078, das aus gesättigter Lösung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hexaedrischen Kristallen erhalten wird.

Kalkbrei, Kalkmilch entstehen durch Aufnahme weiterer H_2O -Moleküle. Es bildet sich nach Karez (Chem. Ztg. 22, 38; 1898) und Herzfeld (Zeitschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1897, 817) eine neue Hydratstufe $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, die mit mehr oder weniger Wasser aufgeschlämmt, das Bindemittel des Luftkalkmörtels darstellt. Kalkwasser ist die Auflösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dessen Löslichkeit von Lamy bei 15° C auf 1000 g Lösung bestimmt worden ist zu:

1,277 g aus Nitrat mit Ammoncarbonat gefällt,
1,299 g aus Marmor,
1,348 aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Die Unterschiede in der Löslichkeit sind begründet in Teilchengröße und Gefüge.

Über den Gehalt der Kalkmilch hat Blattner (Dingl. pol. Journ. 250, 464; 1883) eine Tabelle veröffentlicht, wonach man ihn mittels des Aräometers bestimmen kann (vgl. Bd. I, S. 978).

Andernfalls bestimmt man den Gesamtgehalt an Kalk durch Titrieren mit Normalsalzsäure, während man den etwa in kohlen-sauren Kalk übergeführten Ätzkalk, wie S. 794 beschrieben, ermittelt. Feste Rückstände, besonders also Sand, bestimmt man durch Abschlämmen, wie noch näher bei der Tonuntersuchung ausgeführt ist.

Die Löslichkeit des Kalkes in Wasser wird um so geringer, je länger die Berührung von Kalk und Wasser dauert (Pharmaz. Zentralhalle 1885, 442). Beim Löschen von 50 g gebranntem Marmor mit 25 g Wasser und Schütteln mit 1 l Wasser enthielt 1 l des Filtrats nach zwei Minuten 1,37 g, nach einem Tage 1,288 g und nach 3 Tagen 1,249 g CaO . Beim

¹⁾ Kohlschütter und Walther, Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 1919; Kosmann, Tonind.-Ztg. 555, 1920; G. Lenart, Zeitschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie Jan. 1919.

Schütteln von ungelöschtem Kalk mit Wasser lösten sich bei 0° bis 2,4 g CaO, bei 12° bis 1,8 g. Es scheint somit, als ob sich das Calciumoxyd als solches gelöst habe.

Kaiser (Tonind.-Ztg. 1895, 203) hat beobachtet, daß das Wasser je nach seiner Härte das Ablöschen des Kalkes verschieden beeinflusst. Weiches (aber auch warmes) Wasser befördert das Ablöschen. Das Wasser als Dampf, oder genauer als Feuchtigkeit der Luft, bewirkt ein viel stärkeres Quellen des Kalkes als flüssiges Wasser. Das Abbinden durch Dampf geht jedoch viel langsamer vor sich als durch Wasser, weil der verbrauchte Dampf immer wieder erneuert werden muß.

Andererseits übt auch die Dichtigkeit des Kalkes auf die Dauer des Ablöschens einen großen Einfluß aus (Tonind.-Ztg. 1892, 1033). Je dichter ein Kalk ist, um so weniger Fläche bietet er dem Wasser, um so länger dauert auch das Ablöschen.

Homogene Beimengungen fremder Stoffe, wie Tonerde und Magnesia, verringern, wie man dies an den sog. mageren Kalken beobachten kann, die Fähigkeit des Kalkes, abzubinden, ganz beträchtlich. Unter Umständen haben solche Erzeugnisse die Eigentümlichkeit, daß sie mit kaltem Wasser abbinden, mit warmem Wasser und an der feuchten Luft dagegen ablöschen.

Nach diesen Erörterungen wird man verstehen, wie es möglich ist, daß Mörtel im Mauerwerk nach Jahren noch treiben und zerstört werden.

c) Ausgiebigkeit. Je nach der Reinheit und Dichte des Kalkes ist also das Aufquellen und Gedeihen, d. h. die Ausgiebigkeit eine mehr oder minder große. Je reiner und dichter der Kalk ist, desto besser geht er auf. In zweiter Linie wird aber die Ausgiebigkeit durch das Brennen, die Höhe des Brandes und die Dauer desselben beeinflusst.

Um die Ausgiebigkeit des Kalkes in Teigform zu messen und Vergleichswerte zu finden ist von dem Verein der Kalkinteressenten ein besonderes Lösungsverfahren vereinbart worden:

5 kg des zu Körnern zerkleinerten Ätzkalkes, die durch ein Sieb mit 7 mm Maschenweite fallen und auf einem Sieb mit 2,5 mm Maschenweite liegen bleiben, so daß also das Feinste entfernt wird, werden zunächst mit 6 l Wasser von 20° C übergossen und erst, wenn der Kalk abzulöschen beginnt, wird das übrige Wasser (10 l) langsam unter ständigem Rühren zugesetzt. Dann läßt man eine halbe bis ganze Stunde absetzen, rührt den Brei mit einem Spaten durch und gießt ihn durch ein Sieb mit 120 Maschen auf 1 qcm. Der Brei bleibt dann in dem Normal-Löschkasten stehen und der Rückstand wird 7 Tage lang beobachtet, wobei man ihn gelegentlich mit Wasser benetzt, um zu untersuchen, ob er etwa noch nachlöscht oder in harten Körnern erhalten bleibt. Wenn der Kalkbrei rissig wird, stellt man seinen Rauminhalt durch Messung mit dem Zollstab fest. Die Differenz zwischen mehreren Versuchen darf nicht mehr als 0,5 l betragen (etwa 5⁰/₀).

Das hygroskopische Wasser wird an 50 g Kalkbrei und das Hydratwasser an 2 g trockenem Kalkhydrat bestimmt.

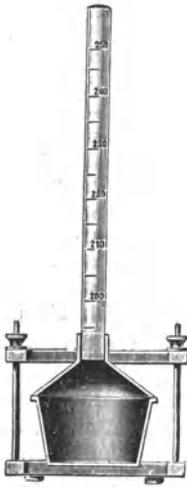


Fig. 3. Apparat zur Bestimmung der Ausgiebigkeit von Kalk nach Michaelis.

Für den Versuch im Kleinen hat Michaelis einen Raummesser (Fig. 3) eingeführt, der allerdings nur die Verwendung von 50 g Kalk gestattet, also eine sehr sorgfältige Probenahme voraussetzt, um einen zuverlässigen Durchschnittswert zu erhalten. Der Apparat besteht aus einer Messingdose von 400 ccm Fassungsvermögen, auf welche eine in Grade geteilte Glasröhre luftdicht aufgeschraubt werden kann. Die Teilung der Röhre geht von 200—300 ccm. Zur Ausführung des Versuches bringt man ein Stück Kalk von 50 g oder bei hydraulischem Kalk 100 g in die Dose und gibt für den Vorversuch 120 g bzw. 200 g Wasser auf: die richtige Menge Wasser kann nur durch einige Vorversuche ermittelt werden. Nun bedeckt man sofort mit einem Uhrglase und erwärmt auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den sich bildenden Kalkbrei durch kurzes, hartes Aufstoßen des Gefäßes zusammerrüttelt. Sobald der Kalkbrei Schwindungsrisse aufweist, läßt man abkühlen und schraubt den Deckel auf. Dann gibt man mittels einer Vollpipette 200 bzw. 300 ccm Wasser zu und liest nun direkt den Rauminhalt des erhaltenen Kalkbreies ab.

Das Gewicht des normalen Kalkbreies schwankt zwischen 1350 bis 1450 g für ein Liter (Steingraber, Tonind.-Ztg. 1906, 1851).

Will man nicht vom Gewichte, sondern von der Raumeinheit ausgehen, so taucht man das Kalkstückchen, 50 g, rasch in geschmolzenes Paraffin und berechnet in entsprechender Weise den Paraffinüberzug. Auf diese Art ergibt sich ein Ausgiebigkeitskoeffizient zwischen 3,0—4,5.

Als Normalstufe für Kalkbrei galt früher diejenige Steifheit, die bei eben eingetretener Rissebildung des Kalkbreies einen Stempel des Vicat-Apparates von 2 kg Gewicht 25 mm tief eindringen läßt. Die Handhabung desselben ist eine sehr einfache und ergibt sich von selbst nach der Abbildung Fig. 4.

Nach Tetmajer ist die Steife eines Kalkbreies keine unmittelbare Funktion seines Wassergehaltes; die Steife scheint bei gleichem Wassergehalt mit der Lagerung des Stückalkes an der Luft, sowie mit dem Gehalt von Magerungsbestand-

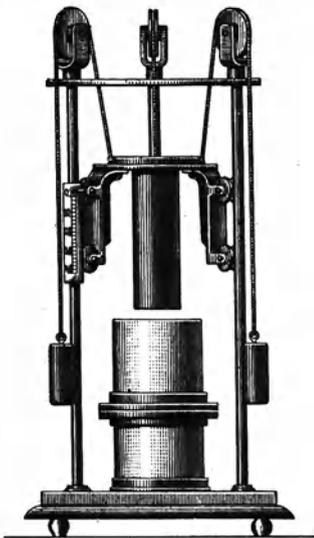


Fig. 4. Steifigkeitsmesser nach Tetmajer.

teilen abzunehmen. Mittel, welche das Aufgehen des Stückkalkes befördern, scheinen die Steifigkeit des Breies bei gleichen Wassermengen zu erhöhen.

Normenkalk (fälschlich Normalkalk genannt). Der vom deutschen Verbands für die Materialprüfungen der Technik für die normenmäßige Traßprüfung (s. S. 822) ausgewählte Kalk ist nicht „normal“ in dem Sinne des Maßstabes für die Bewertung anderer Luftkalke, speziell also auch in bezug auf Mörtelfestigkeit, sondern einzig und allein in bezug auf Reinheit.

Normenkalk wird aus den reinsten Kalksteinen des Bruches Christinenklippe zu Rübeland der Vereinigten Harzer Kalkindustrie zu Elbingerode unter Aufsicht des Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem erzeugt. Große, möglichst reine Stücke dieses Kalksteines werden im Ringofen im Großbetriebe gebrannt. Von den gebrannten Stücken werden wiederum die reinsten ausgesucht, von allen etwa anhaftenden Verunreinigungen, Krebsen, Schlacken usw. befreit und abgelöscht. Beim Löschen wird Sorge getragen, daß das Löschwasser über dem Kalk einige Zeit steht, und daß von der Kalkmilch nur die obersten $\frac{3}{4}$ in die Grube abgelassen werden, so daß die schwer löslichen Teile in der Pfanne zurückbleiben.

Die Kalkmilch wird in eine zweiteilig gemauerte Grube abgelassen, von der die eine Hälfte stets gefüllt und verschlossen gehalten wird, während aus der anderen Hälfte der Normenkalk in luftdicht verschlossenen Gefäßen unter der Plombe des Materialprüfungsamtes in den Handel kommt.

Das spezifische Gewicht des Kalksteines beträgt 2,713, sein Raumgewicht 2,696; der Dichtigkeitsgrad 0,994.

Die chemische Zusammensetzung im rohen wie im gebrannten Zustande ist:

	Kalkstein	Kalk
Glühverlust	43,89 ⁰ / ₀	—
Kieselsäure und Unlösliches	0,40 ⁰ / ₀	0,71 ⁰ / ₀
Eisenoxyd-Tonerde	0,24 ⁰ / ₀	0,43 ⁰ / ₀
Kalk (CaO)	54,87 ⁰ / ₀	97,79 ⁰ / ₀
Magnesia (MgO)	0,18 ⁰ / ₀	0,32 ⁰ / ₀
Schwefelsäure (SO ₃)	0,07 ⁰ / ₀	0,12 ⁰ / ₀
Rest: Alkalien usw.	0,35 ⁰ / ₀	0,62 ⁰ / ₀
	100,00 ⁰ / ₀	99,99 ⁰ / ₀

Der Vertrieb dieses Normenkalkes (Mitt. a. d. Mat.-Prüf.-Amt 1903, 188—196 und Tonind.-Ztg. 1904, 587) ist dem Tonindustrie-Laboratorium, Berlin NW 21, Dreysestr. 4, übertragen.

Eine kombinierte Methode, festzustellen, welche Mengen Wasser mit irgendeinem Kalke zum Zwecke der Ablöschung verbunden werden können, mit dem Endzweck, welche Steifigkeit dieser Brei annimmt, um als ein guter Löschkalk zu gelten, hat Cramer (vgl. das Vereinsprotokoll: Tonind.-Ztg. 1904, 517) dem Deutschen Kalkverein vorgeschlagen.

Pulverförmiges Kalkhydrat (Sackkalk). In neuerer Zeit bevorzugt man der leichteren Verschickung wegen vielfach vor dem Kalkbrei den Sackkalk, d. i. völlig oder teilweise gelöschtes, staubfeines, in Säcken verpacktes Kalkhydrat. Solcher Kalk darf auf dem Siebe von 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr als 10% Rückstand hinterlassen (Leitsätze des deutschen Kalkvereins für einheitliche Prüfung von Kalk. 1916). Zu jeder Siebprobe sind 100 g Kalk zu verwenden. Das Sieben erfolgt ruckweise, damit der Kalk auf dem Sieb aufgerüttelt wird. Als zweckmäßig hat sich ein Sieb mit Klopffgriffen (Fig. 5) erwiesen. Das Sieben ist beendet, wenn nach sechsmaligem ruckweisen Hin- und Herbewegen auf reinem, farbigem Schreibpapier oder buntem Glanzpapier kein Kalkstaub mehr sichtbar ist. Zeigt sich solcher, so muß noch eine Weile weiter gesiebt werden, bis bei erneutem Sieben das Papier sauber bleibt.

Die Prüfung des Kalks soll sich nach den Leitsätzen noch erstrecken auf:

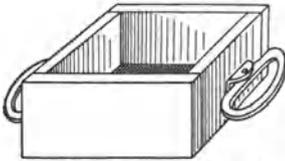


Fig. 5. Sieb mit Klopffgriffen.

Abbindeverhältnisse,
Raumbeständigkeit,
Mörtelfestigkeit.

Beim Abbinden eines Kalkes ermittelt man den Erstarrungsbeginn des Breies, d. h. den Zeitpunkt, wo der Brei die ersten Anzeichen eines Übergangs vom breiigen in den starren Zustand äußerlich erkennen läßt. Bei Luftkalk wird das Abbinden nicht bestimmt.

Die Ermittlung der übrigen Eigenschaften wird weiter unten geschildert.

d) Sprengkörner im Kalk. Sprengkörner können sowohl im Kalkbrei wie im Sackkalk vorkommen; sie sind ihrer Natur nach noch nicht ganz sicher festgestellt. Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, daß sie eine Zwischenstufe zwischen Kalk und Kalkkrebsen bilden, also dichte Kalkstückchen sind, welche infolge hohen Gehaltes an Silicat nicht sofort ablöschen oder sie sind magnesiareiche Teilchen, die sich ebenfalls langsamer löschen als reiner Kalk. Sie entstehen besonders leicht beim Löschen unter allzuviel Wasserzusatz (Ersäufen von Kalk!).

Das chemische Laboratorium für Tonindustrie hat zur Erkennung derartiger Sprengkörner das folgende einfache Verfahren angegeben (Tonind.-Ztg. 1904, 530).

Der zu untersuchende sandfreie Kalk wird mit der dreifachen Menge Wasser gut verrührt, durch ein Sieb mit 120 Maschen auf ein qcm gegossen und sorgfältig mit Wasser nachgespült. Der gefundene Rückstand an Körnchen wird auf die benutzte Menge Kalkbrei verrechnet.

Von Wichtigkeit für die Genauigkeit des Ergebnisses ist die Entnahme der Probe. Hierfür wurden zwei Apparate konstruiert, der eine für festen, der andere für flüssigen Brei.

Der erstere (Fig. 6) besteht aus einem einzölligen Gasrohr, welches an einem Ende einen völlig geschlossenen, nur mit einem seitlichen Spalt versehenen Blechzylinder trägt. Die Spaltlänge beträgt $\frac{2}{3}$ der Höhe des Zylinders. Darüber ist der Zylinder zerschnitten und der untere Teil an dem oberen durch Bajonettverschluß befestigt. Das Gasrohr ist am oberen Ende durch eine Überwurfmutter mit Gummidichtung luftdicht zu schließen. — Beim Gebrauch wird der Apparat oben geschlossen, in die Kalkgrube gestoßen und am Boden gedreht. Dabei wird durch die vorstehende scharfe Kante des 1 cm breiten Schlitzes Kalk in den Blechzylinder geschabt. Man kann so von verschiedenen Stellen am Boden der Grube Proben entnehmen, ohne daß diese mit Kalk aus den höheren Schichten vermischt werden. Nach Lösen des Bajonettverschlusses ist der Kalk leicht aus dem Apparate zu entfernen, und dieser kann dann mühelos gereinigt werden.

Der Apparat für flüssigen Brei (Fig. 7) besteht aus einem Blechrohr, das oben mit einem luftdicht schließenden abnehmbaren Deckel, unten mit einer fest angelöteten Platte, die etwas über den Rand hervorsteht, verschlossen ist. Am unteren Ende ist eine 7 cm lange und 2 cm breite rechteckige Öffnung in das Rohr eingeschnitten. Über diesem Teil des Rohres ist ein zweites Blechrohr leicht drehbar angeordnet, das auf dem erwähnten hervorstehenden Rand aufsitzt. Es hat eine der ersten entsprechende Öffnung und eine in radialer Richtung außen angebrachte Platte, ein sog. Schwert. Beim Niederstoßen des Apparates in die Grube muß die Öffnung durch das zweite Rohr geschlossen sein. Am Boden dreht man den Apparat, dabei wird das äußere Rohr durch das Schwert festgehalten, beide Öffnungen kommen zur Deckung und das Rohr füllt sich nach Entfernung des oberen Deckels mit Kalkbrei. Dann schließt man durch Drehen wieder die untere Öffnung, ferner den Kopfverschluß und kann nun den Apparat herausziehen, ohne daß noch Kalk eindringt. Auch bei diesem Apparat hängt der untere Teil an dem oberen mittels Bajonettverschluß, man kann ihn also leicht leeren und gut reinigen.

Der gewonnene Probekalk wird dann wie oben ausgeschlämmt und die reingspülten Körner werden weiter sorgfältig getrocknet. Zerfallen

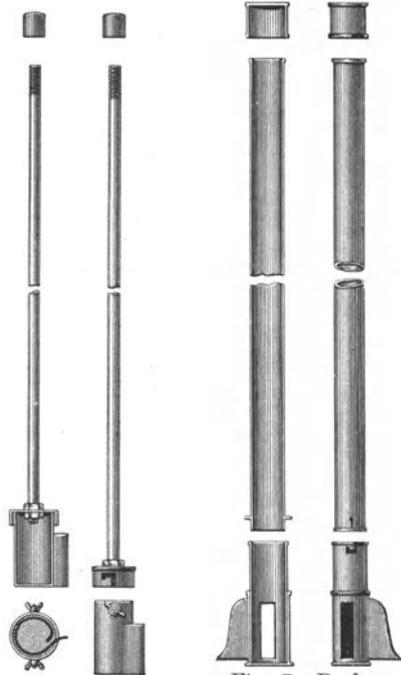


Fig. 6. Probe-nehmer für dicken Kalkbrei.

Fig. 7. Probe-nehmer für flüssigen Kalk.

sie hierbei zu Staub, so liegen Sprengkörner vor, die bei wiederholter Befeuchtung und Trocknung stets zerfallen. Unter Umständen muß man also Trocknen, Befeuchten und Wiedertrocknen mehrmals vornehmen.

2. Hydraulische (Wasser-) Kalke.

Außer den oben beschriebenen Luftkalken (Fett- oder Weißkalken) werden durch Brennen von Kalksteinen unterhalb der Sintergrenze noch folgende Erzeugnisse hergestellt:

Schwach hydraulische Kalke,
Stark hydraulische Kalke oder Wasserkalke.

Schwach hydraulische Kalke löschen sich wie Luftkalke, gedeihen jedoch etwas weniger stark; eingesumpft, werden sie nach einiger Zeit in der Grube hart. Ihre Mörtel erhärten durch Bindung von Kohlensäure und Wasser an der Luft und nach vorausgegangener genügender

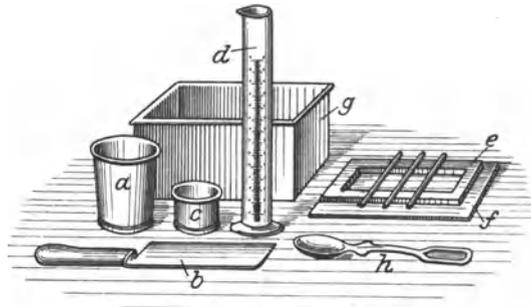


Fig. 8. Abbindeprüfer nach Ritter.

Luftherhärtung auch unter Wasser bei stetig zunehmender Festigkeit. Sie bedürfen einer längeren, mehr als 7tägigen, höchstens jedoch 21tägigen Luftherhärtung, ehe sie der Einwirkung des Wassers ausgesetzt werden können. Mit hydraulischen Zusätzen (Zement, Traß usw.) können sie bereits nach kürzerer Zeit unter

Wasser verwendet werden. Kalke, deren Mörtel eine längere als 21tägige Luftherhärtung brauchen, um dem Wasser zu widerstehen, sind den Luftkalken zuzuzählen.

Stark hydraulische Kalke oder Wasserkalke zerfallen beim Trockenlösen unter Wärmeentwicklung und mäßigem Gedeihen zu Pulver, oft jedoch nicht vollständig. Die stark hydraulischen Kalke werden daher häufig nach dem Löschen gesiebt und die nicht löschbaren Teile gemahlen. Ihre Mörtel erhärten an der Luft und nach genügender, höchstens jedoch siebentägiger Luftherhärtung unter Wasser bei stetig zunehmender Festigkeit. Hydraulische Kalke werden meist trocken gelöscht; sie sollen staubfein sein und sich weder ballen noch Klumpen bilden.

a) Abbindeverhältnisse. Zur Bestimmung des Erstarrungsbeginnes der Kalke bedient man sich der Ritterschen Vorrichtung (Fig. 8). Diese besteht aus einem Anrührbecher *a*, einem Messer *b* zum Anrühren, einem Meßbecher *c* für Kalk, einem Meßglase *d* für Wasser, einer innen konischen Form *e* mit Einkerbungen für 3 Eisenstäbchen, einer Eisenplatte *f*, einer Zinkblechwanne *g*, einem Blechlöffel *h*.

Beim Gebrauch legt man in einem zugfreien, nicht überheizten Raume auf die Eisenplatte *f* ein gleich großes angefeuchtetes Blatt Papier, streicht es glatt und bringt die Rittersche Form *e* darauf. Den Meßbecher *c* füllt man mit Hilfe des Löffels *h* lose mit Kalk und entleert ihn in den Anrührbecher *a*. Hierzu bringt man so viel mit dem Meßglase *d* abgemessenes reines Wasser, daß bei 2 Minuten langem Durchrühren ein Brei entsteht, der sirupartige Beschaffenheit hat. Die Richtigkeit des gewählten Wasserzusatzes prüft man derart, daß man mit einem der Eisenstäbchen durch den Brei fährt: dieser muß binnen einer Minute wieder zusammengelaufen sein. Den sirupartigen Brei gibt man in die Form *e*, welche auf dem angefeuchteten Papier liegt, und erzielt ein gleichmäßiges Setzen durch leichtes Klopfen an die Seiten der Form. Von Zeit zu Zeit fährt man mit einem der Eisenstäbchen in der Querrichtung der Form durch den Brei und beobachtet den Zeitpunkt, an dem der Brei nicht mehr von selbst zusammenfließt, bzw. an dem die Ränder des Weges des Stäbchens deutlich sichtbar stehen bleiben. Der Zeitraum zwischen dem Einbringen des Breies in die Form und dem Stehenbleiben der Ränder entspricht dem Erstarrungsbeginn des Kalkbreies.

b) Raumbeständigkeit. Jeder sachkundig und vollständig gelöschte Luftkalk ist raumbeständig.

Die Prüfung der hydraulischen Kalke auf Raumbeständigkeit geschieht folgendermaßen:

Eine der vorbeschriebenen Ritterschen Platten wird bis zur erlangten Wasserwiderstandsfähigkeit in einem Zinkkasten aufbewahrt, dessen Deckel mit einer Filzplatte bekleidet ist, die stets feucht gehalten wird. Die Anstellung der Ritterschen Probe muß in einem zugfreien Zimmer erfolgen, damit nicht durch vorzeitiges Verdunsten des Anmachewassers das Abbinden beschleunigt wird. Nach dem Erhärten des Kalkbreies wird die konische Form *e* durch behutsames Abheben entfernt. Die so vor Austrocknung geschützte Platte wird dann in eine mit Wasser von Zimmerwärme gefüllte Wanne gelegt. Zeigt die Platte nach zehntägiger Lagerung weder Risse noch Krümmungen, so ist das Bindemittel als raumbeständig anzusehen.

Die Wasserwiderstandsfähigkeit wird derart ermittelt, daß man täglich eine Platte nach verschiedenen langer Lufterhärtung unter Wasser bringt und beobachtet, ob sich nach 24stündiger Wasserlagerung Risse oder sonstige Zerstörungserscheinungen zeigen. Solange solche Erscheinungen noch auftreten, ist die Wasserwiderstandsfähigkeit noch nicht erreicht.

Erfahrungsgemäß wird das Erhärten des Kalkes durch die Wärme der Luft und des zur Verwendung gelangenden Wassers beeinflusst, insofern, als hohe Wärme das Abbinden beschleunigt, niedrige dagegen es verzögert. Es ist deshalb ratsam, alle Versuche bei einer mittleren Wärme des Wassers, des Kalkes und der Luft von 15–18° C vorzunehmen.

Kaltes Brunnenwasser oder Kalk, der von der Sonne bestrahlt wurde, sind nicht unmittelbar zu verwenden. Will man zu übereinstimmenden

und maßgebenden Zahlen gelangen, so empfiehlt es sich, den Kalk und das Wasser einige Stunden im Prüfungsraum stehen zu lassen, ehe die Versuche begonnen werden. Das Wasser muß klar sein und darf sich beim Stehen nicht trüben.

Von besonderer Wichtigkeit für die Prüfung ist die Bestimmung der Wassermenge. Um in allen Fällen unter gleichen Verhältnissen zu arbeiten, werden in einen Becher 200 g Kalk nach und nach mit so viel Wasser aus dem Meßzylinder vermischt, bis der mit dem Messer gut und schnell durchgerührte Kalkbrei eine sirupartige Beschaffenheit annimmt. Er zieht dann beim Abfließen von dem Messer wie Sirup lange dünne Fäden, ohne Klumpen zu bilden. Bei einiger Übung läßt sich auf diese Weise der Wasserzusatz so genau bestimmen, daß selbst Unterschiede von $\frac{1}{2}\%$ noch bemerkt werden. Der Wasserzusatz für die sirupartige Beschaffenheit schwankt bei den Kalken erheblich. Zur Erzielung der richtigen Dickflüssigkeit für die Anfertigung von Kuchen werden ohne Aufenthalt zu dem sirupartigen Brei von einer zweiten gewogenen Kalkmenge nach und nach unter beständigem Rühren kleine Mengen zugesetzt, bis die Masse sich zu ballen beginnt, nicht mehr am Gefäße haftet und eine glänzende Oberfläche zeigt. Die nicht verbrauchte Kalkmenge wird später zurückgewogen. Dann ist die gewünschte Dickflüssigkeit erreicht. Je etwa die Hälfte der Masse wird mit dem zum Rühren benutzten Messer in einem dicken Klumpen auf eine Glasplatte von 15 : 15 cm Größe gebracht. Durch mehrmaliges Aufstoßen der Glasscheibe muß der dicke Kalkklumpen zu einem dünnen in der Mitte etwa 15 mm starken, nach den Seiten hin sich verflachenden Kuchen auslaufen. Die Kuchen werden im bedeckten Zinkkasten aufbewahrt und beobachtet.

B. Sand.

Von erheblicher Bedeutung für die Herstellung guter Mörtel ist die Auswahl des Sandes.

Sande sind Ablagerungen, welche von zerstörten Gesteinsmassen herrühren und aus deutlich wahrnehmbaren Körnern oder Körnchen bestehen. Sie entstammen allen geologischen Epochen und sind deshalb sehr verschiedenartig in Körnung und Reinheit.

Wie die Sande in der Natur und in lange währenden Zeitläuften mit tonigem oder kalkigem Bindemittel zu Sandsteinen verfestigt werden, so sollen sie auch mit den künstlich hergestellten Bindemitteln in kürzerer Zeit zu festen Körpern, Mörteln, erhärten, die die Fugen der Bausteine ausfüllen und diese miteinander verkitten. Je besser der Sand hierfür geeignet ist, desto besser, fester oder dichter wird der Mörtel, desto vollkommener erfüllt er seinen Zweck. Den Eigenschaften der Sande ist deshalb dieselbe Aufmerksamkeit zu widmen, wie den Eigenschaften der Bindemittel.

Guter Bausand soll nicht zu grob sein, möglichst alle Korngrößen bis zu den größten enthalten (gemischtkörnig sein) und keine Verunreinigungen aufweisen.

In Amerika füllt man eine $\frac{1}{2}$ -l-Meßflasche bis etwas über $\frac{1}{3}$ mit dem zu prüfenden Sand, fügt unter öfterem Umschütteln eine Lösung von 3% Natriumhydroxyd (NaOH) bei, bis die Flasche über die Hälfte gefüllt ist und läßt nach weiterem kräftigem Schütteln 24 Stunden lang stehen. Ist dann die Lösung über dem Sand farblos oder nur leicht gelb, so enthält der Sand keinerlei organische Stoffe, ist sie dagegen dunkel gefärbt, so ist der Sand für Mörtelzwecke ungeeignet. Organische Stoffe im Sand werden unter gewissen Voraussetzungen durch den Ätzkalk unter Bildung von salpetersaurem Ammon zerlegt, das in der Mauer auswittert, zerfließt und Veranlassung zu dem sog. Mauerfraß wird.

A. S. Cooper (Journ. of the Franklin Institute 140, Nr. 5; 1895) untersuchte anlässlich des Baues von Kasematten in Nordamerika eine Anzahl Bausande, um festzustellen, ob nicht an Stelle des kostspieligen groben Flußsandes feiner Dünenand Verwendung finden könne. Er bildete zur Erlangung gleichmäßiger, wissenschaftlich verwertbarer Ergebnisse ein besonderes Prüfungsverfahren aus und zerlegte den Sand auf 13 Sieben. Die Festigkeitsergebnisse zeigten, daß feiner Sand mehr Wasser als grober erfordert und daß geringe Schwankungen im Wasserzusatz beträchtliche Festigkeitsunterschiede zur Folge hatten.

Sandkörner mit rauhen, unebenen Flächen geben festere Mörtel als solche mit glatter Oberfläche.

Nach Pufahl (Tonind.-Ztg. 1920, Nr. 69) empfiehlt es sich, bei der chemischen Analyse reiner Quarzsande folgenden Weg einzuschlagen:

*Nach dem Verstampfen im Hartgußmörser wird das Eisen sorgsam mit dem Magneten entfernt; es löst sich beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) auf. Bleibt Magnetisches ungelöst (Magnesit, Titaneisen usw.), so ist es nach dem Abspülen und Trocknen dem Zerkleinerten beizumischen. Liegen größere Stücke der Durchschnittsprobe vor, so kann man das Zerkleinern derselben wesentlich durch Glühen und Abschrecken in Wasser erleichtern und beschleunigen. Das Feinreiben geschieht in einer Achatreibschale; Porzellan wird gewöhnlich sehr stark angegriffen. Etwa 5 g des sehr feinen Pulvers werden in einer Platinschale mit einigen Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) durchfeuchtet, mit 50 ccm reiner Flußsäure übergossen und auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren mit dem Platinspatel so lange gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Darauf dampft man ab, erhitzt bis zum beginnenden Fortrauchen von H_2SO_4 auf dem Finkener-Turm, löst das Eisen aus dem Rückstande durch Erwärmen mit reiner Chlorwasserstoffsäure und titriert es in dieser Lösung. Hat man die Schale vorher gewogen, so kann die Kieselsäure annähernd genau aus dem Gewichtsverluste ermittelt werden, wenn man den Abdampfdruckstand nach dem Verjagen der H_2SO_4 stark glüht und die Schale nach $\frac{1}{2}$ Stunde wieder wägt. Durch gelindes Erwärmen mit rauchender, reiner Chlorwasserstoffsäure ist auch in diesem Falle das Eisen (Oxyd) in Lösung zu bringen. Will man sonstige Bestandteile des Glührückstandes (Titansäure, Tonerde usw.) bestimmen, so schließt man ihn zweckmäßig durch Schmelzen mit einer entsprechenden Menge (zwölfaches Gewicht des Rückstandes) an Kaliumpyrosulfat auf.

Da der Abdampfrückstand auch nach dem starken Glühen Sulfate der Alkalien, CaSO_4 usw. enthalten kann, wird die Bestimmung des Gehaltes an reiner SiO_2 genauer, wenn man etwa 3 g des feinen Pulvers mit 12 g KNaCO_3 im Platintiegel aufschließt, die Schmelze in Wasser vollkommen aufweicht, mit Salzsäure übersättigt, abdampft, die abgeschiedene SiO_2 durch Erhitzen unlöslich macht, wieder mit Salzsäure erwärmt, mit Wasser aufnimmt, filtriert usw. Die **zuletzt** auf dem Gebläse geglühte und gewogene SiO_2 wird mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 durchfeuchtet, mit reiner Flußsäure abgedampft und der Rückstand nach dem starken Glühen bestimmt. Er besteht gewöhnlich aus einer geringen Menge von KNa-Sulfat. In dem salzsauren Filtrate von der SiO_2 bestimmt man Eisen (nötigenfalls auch Al, Ca, Mg) nach bekannten Verfahren, wie bei einer Silicatanalyse. Die verwendeten Chemikalien (KNaCO_3 , Salzsäure und Flußsäure) müssen vollkommen frei von Eisen sein, anderenfalls ist der Gehalt daran zu bestimmen und entsprechend den angewendeten Mengen vom gefundenen Eisengehalt des Quarzsandes in Abzug zu bringen.

Die mineralogische und chemische Zusammensetzung von Dünenansanden hat Retgers zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht (Jahrb. f. Mineral. 1895, I, 16).

Retgers benutzte die Schwebeanalyse und trennte den Sand mit Hilfe von schweren Flüssigkeiten in Gruppen von Mineralien, welche annähernd das gleiche spezifische Gewicht haben. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die große Menge des Quarzes ziemlich vollständig von den übrigen Mineralien getrennt wird und diese selbst wieder in Gruppen geteilt werden, innerhalb deren es sich nur noch um die Unterscheidung einer kleinen Zahl von Mineralien handelt. Als Trennungsmittel benutzte er Thouletsche Flüssigkeit (HgI_2 in KI-Lösung), Methylenjodid und Thalliumsilbernitrat, letzteres über seinen Schmelzpunkt (etwa 75°) erhitzt. Indem er das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeiten durch Verdünnen noch passend wechselte, gelang es ihm, den zu untersuchenden Sand in 9 Mineralgruppen zu zerlegen. Jede derselben wurde dann mikroskopisch und chemisch untersucht. Dieser Behandlung ist z. B. Dünenand aus der Nähe von Scheveningen unterworfen worden. Außer dem die Hauptmasse bildenden Quarz wurden in diesem Sande folgende Mineralien gefunden: Granat, Augit, Hornblende, Turmalin, Epidot, Staurolith, Rutil, Zirkon, Magnetit, Ilmenit, Orthoklas, Kalkspat, Apatit; untergeordnet: Plagioklas, Mikroklin, Cordierit, Titanit, Silliment, Olivin, Disthen, Korund, Spinell. Alle diese Mineralien lagen ungeordnet durcheinander, nirgends ließ sich eine Schichtung nach dem spezifischen Gewicht beobachten. Auffällig ist das gänzliche Fehlen von Glimmerblättchen im Dünenande, während sie im Meeresande gefunden wurden. Die chemische Untersuchung ergab neben 92% SiO_2 geringe Mengen aller Elemente, welche in vulkanischen Gesteinen angetroffen werden.

Um zu bestimmen, welche Mengen von Bindemitteln erforderlich sind, um mit einem gewissen Sande einen möglichst dichten Mörtel zu ergeben, stellt man vielfach auf dem Wege des Versuchs die Hohlräume

des Sandes und die Ergiebigkeit des reinen Bindemittels fest und berechnet daraus die Gewichtsmenge des Bindemittels, welches erforderlich ist, um gemeinsam mit dem Wasser die Hohlräume des Sandes zu füllen. Dieses Verfahren kann zu beträchtlichen Irrtümern Veranlassung geben.

Feret hat darauf hingewiesen, daß die Menge der Hohlräume im Sande sich je nach dem Einrütteln und dem Feuchtigkeitsgrade beträchtlich ändert, um so mehr, wenn der Sand mit Wasser und einem hydraulischen Bindemittel einen Mörtel bildet.

Für einen bestimmten Sand hat Feret nachgewiesen, daß die Hohlräume zwischen 0,350 und 0,567 schwanken können je nach den Bedingungen, unter denen der Sand gemessen wird (Tonind.-Ztg. 1898, 600).

Abgesehen von der Unsicherheit, welche in der Bestimmung der Hohlräume des Sandes liegt, gelingt es in der Praxis nicht, einen völlig dichten Mörtel zu erzeugen. Bei gewissem Sande nimmt die Dichte mit der Menge des Bindemittels fortwährend zu. Feret empfiehlt deshalb aus dem gegebenen Sande und Bindemittel Mörtel in verschiedenen Mischungsverhältnissen herzustellen, bei denen man die Raumteile der Mörtelstoffe, die Dichte, und, wenn notwendig, die hauptsächlichsten Eigenschaften bestimmt und zeichnerisch die gefundenen Werte in eine Schaulinie einträgt, welche deutlich zeigt, wie diese verschiedenen Faktoren entsprechend der Menge des angewandten Bindemittels wechseln.

C. Kalkmörtel.

1. Erhärtung.

Das Festwerden des Mörtels vollzieht sich nach Le Chatelier (Tonind.-Ztg. 1892, 1032) in zwei Abschnitten. Es ist zunächst eine mechanische Erscheinung, die Folge des Austrocknens; dabei spielt der Sand im Mörtel dieselbe Rolle, wie im Ziegelton; er verhindert ein zu starkes Schwinden der Masse. Der zweite Vorgang, der sich beim Festwerden des Kalkmörtels abspielt, ist die allmähliche Verwandlung des Kalkhydrates in kohlsauren Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft. Dadurch erst bekommt der Mörtel eine größere Festigkeit und die nötige Widerstandsfähigkeit gegen den lösenden Einfluß des Regenwassers.

Den richtigen Maßstab für die Güte eines Kalkmörtels gibt deshalb die Prüfung auf Festigkeit, die im allgemeinen in gleicher Weise vorgenommen wird, wie die der Zemente (vgl. S. 906).

Der Verein Deutscher Kalkwerke hat in seinen „Leitsätzen“ die Prüfungsverfahren von Kalkmörteln wie folgt festgelegt.

2. Mörtelfestigkeit.

Die Ermittlung der Festigkeit erfolgt an Mörtel aus einem Gewichtsteil Bindemittel und drei Gewichtsteilen Kalknormensand.

Dieser Normensand für Kalkprüfungen wird erhalten, wenn man reinen Freienwalder Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein 120-Maschen-sieb die größten Teile ausscheidet und aus dem so gewonnenen Sande mit dem 625-Maschen-sieb die feinsten Teile entfernt.

a) **Ermittlung des Wasserzusatzes:** Man stellt Mörtel aus einem Gewichtsteil Kalk und drei Gewichtsteilen Kalknormensand her, indem man 500 g Kalk und 1500 g Kalknormensand abwägt. Liegt für die Prüfung Stückkalk vor, so wägt man so viel trocken gelöschten Kalk ab, als 500 g Stückkalk entsprechen. Das Gemisch wird in einer Schüssel eine Minute lang trocken gemengt, und dann mit 250 g Wasser von 15—18° C versetzt, so daß eine feuchter Erde ähnelnde Mörtelmasse entsteht, die drei Minuten lang mit einem starken Blechlöffel von Hand gehörig durchzuarbeiten ist.

Kalk, Wasser und Normensand müssen vor der Verarbeitung längere Zeit im Versuchsraum stehen, um gleichmäßig dessen Wärme anzunehmen. 800 g des fertigen Mörtels werden in die eiserne Druckform, die Würfel mit 50 qcm Fläche ergibt, eingefüllt und mit einem schweren Spatel eingeschlagen. Dabei folgt man zweckmäßig folgender Anleitung: Auf eine schwere Gußeisenplatte von 30 × 20 × 6 cm wird die Druckform gesetzt, nachdem die Innenflächen mit einem ölfeuchten Tuch abgerieben sind. Nach dem Einfüllen von 800 g Mörtel unter sanftem Fingerdruck und Bildung eines gewölbten Haufens über der Form wird der Mörtel zunächst sehr behutsam von den Kanten nach der Mitte, dann heftiger eingeschlagen, ohne daß Verspritzen des Mörtels stattfindet und die Kanten der Form erheblich getroffen werden.

Das Einschlagen ist beendet, wenn der Mörtel plastisch wird und sich an der Oberfläche Wasser zeigt.

Das die Form überragende streicht man in der Weise ab, daß mit dem Messer zunächst die überstehende Mörtelmasse vorsichtig mit sägeartiger Bewegung abgeschnitten wird, doch so, daß noch ein Teil des Mörtels über die Form übersteht. Nun wird das Messer flach auf die Form gelegt und unter sanftem Druck und beständigem Hin- und Herziehen rückwärts bewegt. Der Messerrücken verdrängt hierbei langsam den überstehenden Mörtel, und die Klinge glättet die Oberfläche des Probekörpers. Das Abgestrichene ist zu entfernen. Nach etwa 5 Minuten wird der Probekörper behutsam entformt.

Rissige Seitenflächen lassen auf zu hohen, abbröckelnde Kanten auf zu niedrigen Wasserzusatz schließen. Dem entsprechend sind die Ermittlungen mit verändertem Wasserzusatz zu wiederholen.

Man verwendet dann falls nötig, 240 bzw. 260 ccm Wasser. Wird auch jetzt noch nicht der richtige Wassergehalt getroffen, so sind 230 bzw. 270 ccm Wasser anzuwenden usw.

b) **Zur Herstellung der Zug-Probekörper** werden je 160 g mit dem richtigen Wasserzusatz hergestellten Mörtels, der während des Verarbeitens in einer bedeckten Schüssel aufbewahrt wird, in Zugformen mit 5 qcm Zerreißquerschnitt (s. Zementprüfung, S. 910) eingelegt und mit dem Spatel von 5,8 cm Fläche und 38 cm Länge von Hand eingeschlagen.

Beim Einschlagen ist genau zu verfahren, wie bei der Herstellung der Würfel geschildert wurde. Auch beim Abstreichen wird mit dem Messer zunächst die überstehende Mörtelmasse vorsichtig unter sägeartigem Hin- und Herbewegen abgeschnitten. Die aus 500 g Kalk und 1500 g Normensand angemachte Mörtelmenge reicht zur Anfertigung von 10 Zugproben. Die abgestrichenen und geglätteten Körper werden durch eine eingedrückte Ziffer oder einen Buchstaben bezeichnet und mit der Form von der Unterlagplatte abgezogen, auf Glasplatten als Unterlage in den Kasten gebracht. Die Zugproben können nach etwa einer halben Stunde vorsichtig entformt werden, wozu man sich des Hauenschild-Entformers bedienen kann (Fig. 9).

Beim Gebrauch des Apparates hebt man die Form *E* mit dem Probekörper *P* von der Glasplatte *H* ab und schiebt sie auf den Messingrahmen *D*, bis sie an der hinteren Längsseite anliegt. Die Schraubenspindel *B* muß sich dabei in der oberen Lage befinden, und auch der Tisch *F* muß an seinem höchsten Punkte sein und nur auf der unteren Blattfeder *J* ruhen. Auf den Tisch wird die Glasplatte *H* gelegt. Dann dreht man das Handrad *C* vorsichtig und langsam rechts herum, wobei durch die Spannung der großen Stahlfeder *L* an sich für eine gleichmäßige Bewegung gesorgt ist und drückt den Probekörper *P* nach unten aus der Form *E* heraus, bis er auf der Glasplatte *H* aufliegt. Dann faßt man die Glasplatte *H* an beiden Seiten mit Daumen und Zeigefinger und zieht sie nach unten, bis die Sperrvorrichtung *G* einschnappt und den Tisch festklemmt. Nun kann man die Glasplatte *H* mit dem Körper *P* bequem seitlich herauschieben. Das Handrad *C* dreht man links herum, so daß die Entformungsplatte *A* wieder in ihre obere Stellung zurückkehrt, schiebt den messingenen Wulst des Gesperres *G* mit dem Daumen der rechten Hand nach rechts, worauf der Tisch hochgeht und entfernt die leere Form *E*.

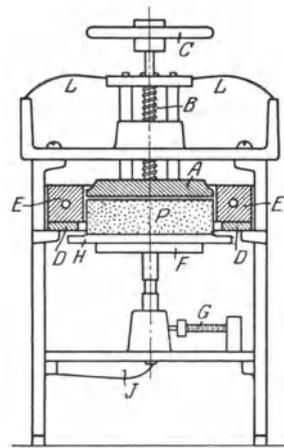


Fig. 9. Probenentformer
nach Hauenschild.

Der Apparat ist nach jedesmaligem Gebrauch gut zu reinigen, alle beweglichen Teile sind zu ölen und die Federn dürfen, wenn er außer Betrieb ist, nicht gespannt sein.

c) Lagerung der Probekörper: Die Probekörper aus Luftkalk werden im Alter von 24 Stunden an der Luft auf Holzrosten in einem geschlossenen, zugfreien Raum mit einer Durchschnittswärme von 15–20° und einer durchschnittlichen relativen Luftfeuchtigkeit von 85% gelagert. Die Luftfeuchtigkeit wird zweckmäßig mittels des Saussure-Koppeschen Haar-Hygrometers gemessen. Der Vorteil dieses Hygrometers vor anderen Haarhygrometern besteht in der Leichtigkeit der Neubestimmung des Sättigungspunktes und der leicht zu bewirkenden Richtigstellung.

Die Probekörper aus Luftkalk müssen besonders vorsichtig behandelt werden, da sie nur geringe Widerstandsfähigkeit haben.

Die Probekörper aus hydraulischen Kalken werden nach genügender Lufterhärtung von höchstens 7 bzw. 21 Tagen unter Wasser von 15–20° gebracht.

d) Prüfung der Probekörper: Im Alter von 28 bzw. 56 Tagen werden die Zugprobekörper im Zerreißapparate (Fig. 10) geprüft. Dieser Apparat ist aus dem weiter unten beschriebenen für die normale Zementprüfung fast auf der ganzen Erde eingeführten Apparat von Frühling-Michaelis (Fig. 41) entstanden und unterscheidet sich von diesem durch einen kleinen Stutzen *a*, der die untere Klaue *b* aufnimmt, so daß nunmehr der Apparat nur eine Übersetzung 1 : 10 aufweist, während der Zementprüfungsapparat (Fig. 41) eine 50fache Übersetzung hat.

Um den Kalkprüfungsapparat zusammensetzen, wird zunächst der Hebel *h* eingehängt, die Schraube *i* gelöst, das Gehänge *k* übergeschoben und die Schraube *i* wieder eingeschraubt. Nun wird das Gehänge *l* mit Klaue aufgehängt und links auf den Hebel das Ausgleichsgewicht *m* geschoben und so eingestellt, bis der Hebel *h* ohne angehängten Eimer in der Ruhe auf der Marke *n* auf dem Bügel *d* stehen bleibt. In dieser Stellung liegen die drei

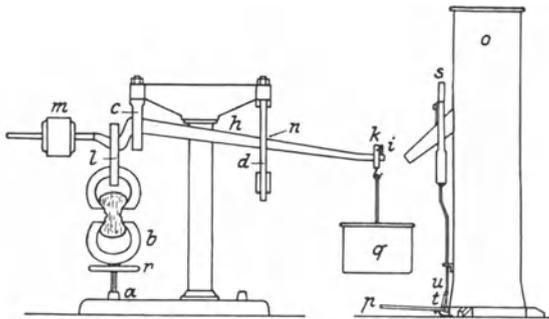


Fig. 10. Zugfestigkeitsprüfer für Kalkmörtel nach Frühling-Michaelis.

Schneiden des Hebels *h* in einer wagerechten Ebene. Es wird dann die Stellschraube des Gewichtes *m* festgezogen.

Zur Prüfung der Zugkörper werden der Zugfestigkeitsapparat und der mit Schrot gefüllte Schrotzuführer *o* zusammengestellt. Der Ausklinkhebel *p* muß unter den Eimer *q* zu stehen kommen. Nun wird der Probekörper behutsam in die Klauen eingeschoben, und zwar so, daß die ebene Fläche der Probe mit den senkrechten Flächen der Klauen in derselben Ebene liegt. Besonders ist aber darauf zu achten, daß die beiden Enden der gegenüberliegenden Klauen zueinander parallel stehen. Nun wird mittels der Stellschraube *r* der Hebel *h* mit angehängtem Eimer so angezogen, bis er bei der Marke *n* steht. Jedes plötzliche ruckweise Anziehen muß streng vermieden werden. Es ist daher die Schraube in *a* am Handrädchen *r*, wie auch das Gelenk, welches die Schraube mit der Klaue verbindet, gut zu ölen. Es empfiehlt sich, mit der linken Hand den Probekörper und die untere Klaue *b* seitlich zu umspannen, damit beim Drehen des Handrädchens *r* Klaue und Körper in der richtigen Lage bleiben. Ist eingestellt, dann wird der Sperrschieber *s* des Schrotzuführers *o* so weit hochgezogen, bis der Zahn *t* in

die Verbindungsstange u einschnappt, wodurch der Schieber s in einer bestimmten Lage feststeht und den Abfluß eines regelmäßigen Stromes Schrot zuläßt.

In dem Augenblicke des Bruches der Zementprobe durch die Zunahme der Eimerlast fällt der Eimer auf den Ausrückhebel p und löst gleichzeitig den Zahn t aus, so daß sich die Ausflußöffnung von selbst schließt. Um den heftigen Schlag des Hebels h im Augenblicke des Bruches zu dämpfen, sind in der Gabel d Lederplättchen angeordnet. Der Ausfluß des Schrotzulaufs ist so geregelt, daß in der Sekunde 100 g Schrot in den Eimer laufen, so daß der Belastungsanstieg für 1 qcm Zerreißquerschnitt in der Sekunde 0,2 kg beträgt. Von Zeit zu Zeit ist die Ausflußmenge mit der Uhr nachzuprüfen und durch Höher- und Tieferstellen des mit einer Schraube gehaltenen verstellbaren Schiebers s zu regeln. Das Gewicht des Eimers samt Füllung ermittelt man auf einfacher Tafelwage. Da die Last mit 10facher Kraft wirkt, und der Querschnitt der Probe 5 qcm beträgt, so ist das in Kilogramm gefundene Gewicht mit 2 zu multiplizieren, um das Gewicht für 1 qcm zu finden. Beträgt das Gewicht beispielsweise 1750 g, so ist die Zugfestigkeit

$$\frac{1750 \times 2}{1000} = 3,5 \text{ kg/qcm.}$$

e) **Mindestfestigkeiten.** Die Festigkeiten sollen nachstehenden Mindestzahlen entsprechen:

für Luftkalke:

nach 28 Tagen Luftlagerung	nach 56 Tagen Luftlagerung
Zugfestigkeit: 2,0 kg/qcm	3,0 kg/qcm
Druckfestigkeit: 6,0 „	8,0 „

für schwach hydraulische Kalke:

nach 21 Tagen Luft- und 7 Tagen Wasserlagerung
Zugfestigkeit: 2,0 kg/qcm
Druckluftfestigkeit: 6,0 „
nach 21 Tagen Luft- und 35 Tagen Wasserlagerung
Zugfestigkeit: 3,0 kg/qcm
Druckfestigkeit: 10,0 „

für stark hydraulische Kalke:

nach 7 Tagen Luft- und 21 Tagen Wasserlagerung
Zugfestigkeit: 5,0 kg/qcm
Druckfestigkeit: 12,0 „
nach 7 Tagen Luft- und 49 Tagen Wasserlagerung
Zugfestigkeit: 8,0 kg/qcm
Druckfestigkeit: 20,0 „

Hierbei ist die Zugfestigkeit an mindestens 10, die Druckfestigkeit an mindestens 5 Probekörpern festzustellen.

Schoch rechnet bei gutem Kalk nach 28 Tagen

auf eine Festigkeit bei	3	4	5	Teilen Bausand
für Zug auf	3—4	4—5	$3\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$	} kg/qcm
für Druck auf	9—16	12—20	10—18	

3. Prüfung des Kalkgehaltes.

In den meisten größeren Städten bestehen Mörtelwerke, welche den fertigen Mörtel einschließlich Wasser auf die Baustelle liefern. Ziurek gibt an, daß ein dauerhafter guter Kalkmörtel 13—15% Kalkhydrat im trockenen Mörtel enthalten soll. Zur Kontrolle, ob diese fertigen Mörtelmischungen auch den richtigen Kalkgehalt haben, sind von Frühling und von Holmblad zwei Verfahren angegeben worden, welche ziemlich leicht ausführbar sind und auch ganz brauchbare Ergebnisse liefern.

a) Verfahren von Frühling (Tonind.-Ztg. 1884, 393): Ein oben und unten offener, genau 100 ccm fassender Hohlwürfel aus Zinkblech wird nach Aufsetzen auf eine glatte Unterlage vollständig (unter Vermeidung von Hohlräumen) mit dem zu untersuchenden Mörtel gefüllt und der über den äußeren Rand tretende Überschuß durch Abstreichen entfernt.

Hierauf wird der Mörtelinhalt des Würfels durch einen Blechtrichter unter Vermeidung jeglichen Verlustes in eine verschließbare Flasche gefüllt und der an Würfel und Trichter haftende geringe Rückstand mit genau 150 ccm Salmiaklösung, welche inzwischen in einem kalibrierten Standgefäße abgemessen wurden, in die Flasche nachgespült. Sodann wird nach Abnehmen des Trichters die Flasche mit einem eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und einige Zeit kräftig geschüttelt, bis Mörtel und Salmiaklösung innig gemischt sind. Jetzt läßt man die Flasche etwa 15 Minuten gut verschlossen ruhig stehen, damit sich der Sand von der den Kalk gelöst enthaltenden Flüssigkeit möglichst vollkommen trenne. Es ist jedoch nicht erforderlich, daß die über dem Sande stehende Lösung ganz klar wird; die etwa in der Flüssigkeit suspendiert bleibenden Flocken üben auf den weiteren Gang des Verfahrens keinen wesentlichen Einfluß aus.

Von der über dem Sande stehenden Flüssigkeit mißt man sodann in dem Standglase genau 100 ccm ab, gießt sie in eine Porzellanschale, welche bereits mit 400—500 ccm Wasser bis etwa zur Hälfte gefüllt ist, und färbt die Flüssigkeit mit etwa 20 Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung intensiv rot. Hierauf bringt man die Schale sogleich unter eine 200 ccm fassende Bürette, die inzwischen mit Salzsäure, von der 1 ccm 0,05 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sättigt, gefüllt ist, und läßt durch Öffnen des Quetschhahnes Salzsäure aus der Bürette unter Umrühren in die Schale fließen, bis die intensiv rote Farbe der Flüssigkeit in eine schwach gelbliche übergeht.

Die Zahl der verbrauchten ccm Salzsäure entspricht genau den kg Kalk, welche in einem cbm des geprüften Mörtels enthalten waren, so daß also bei 130 ccm bis zur Reaktion verbrauchter Säure 130 kg Kalk in 1 cbm Mörtel enthalten sind. Will man daraus den Ätzkalkgehalt (CaO) berechnen, so muß die gefundene Zahl mit 0,757 ($\log = 0,87910 - 1$) multipliziert werden.

In derselben Weise kann natürlich auch eingelöschter Grubenkalk auf seinen Festgehalt kontrolliert werden, wenn man eine abge-

messene oder eine abgewogene Menge der Untersuchung unterwirft. Die Ergebnisse schwanken nicht mehr als um etwa $\frac{1}{2}\%$.

Frühling geht bei diesem Verfahren von der Eigenschaft des Kalkhydrates aus, Ammonsalze schnell zu zersetzen.

Zur Probenahme verwendet das chemische Laboratorium für Tonindustrie den sogenannten Stecher. Er besteht aus einem Messingzylinder mit Kolben, der genau 50 ccm faßt. Vor der Probenahme schiebt man den Boden bis zur Rohrmündung und drückt dann den Stecher mit der Mündung nach unten in die Mörtelmasse. Durch den Widerstand, den der Mörtel beim Eindringen des Stechers ausübt, wird der Boden zurückgeschoben und das Rohr füllt sich mit 50 ccm Mörtel. Nach dem Herausziehen des Stechers aus dem Mörtelhaufen streicht man den überstehenden Mörtel ab, entleert den Stecher durch Herausdrücken des Kolbens in eine Pulverflasche von etwa 300 ccm Inhalt und verschließt diese mittels eines paraffinierten Stöpsels. Da der Mörtel eine gewisse Bildsamkeit hat, so hinterläßt er keine Rückstände im Stecher. Die Flaschen tragen eine matte Schreibfläche zum Anmerken, wo und wann die Probe entnommen ist. †

b) Noch einfacher und handlicher als das Frühling'sche ist das Verfahren von Holmblad (Tonind.-Ztg. 1889, 143). Die Salzsäure ist so gestellt, daß 1 ccm Säure 0,05 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert, also 1% gelöschten Kalk angibt. Der Meßapparat, mit welchem die Probe entnommen wird, hat einen kubischen Inhalt, welcher 5 g Mörtel mit 14% Wasser entspricht. Das Gewicht des darin enthaltenen trockenen Mörtels ist also bei diesem Wassergehalt $0,86 \times 5 = 4,3$ g. Dieser Wassergehalt ist nämlich für Mörtel der mittlere, und Abweichungen nach der einen oder der anderen Seite werden die Genauigkeit des Ergebnisses nicht erheblich beeinflussen.

Der Apparat besteht aus dem Probenehmer, dem Probeglas und der Flasche mit Normalsäure. Der Probenehmer ist auch hier ein kleiner Zylinder aus Messing, der an dem einen Ende geschlossen und mit einem beweglichen Kolben versehen ist. Das Probeglas ist mit Teilung versehen, und zwar gibt jeder ganze Teilstrich 0,86 ccm an, also 1% Kalk des trockenen Mörtels. Die Flasche, welche die Säure enthält, ist nach Art der bekannten Tropfgläser eingerichtet.

Der Probenehmer wird mit Mörtel gefüllt und die gewünschte Mörtelmenge in das Probeglas gedrückt. Hierauf wird Wasser bis zum Nullpunkt des Probeglases aufgegossen und nach aufgesetztem Stöpsel der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt. Danach erfolgt der Zusatz der Säure.

Wenn angenommen werden kann, daß der Mörtel nicht unter 5 bis 6% gelöschten Kalk enthält, kann man aus der Säureflasche direkt mit abgenommenem Stöpsel bis zum Teilstrich 5 oder 6 Säure eingießen. Sobald diese Säure durch Schütteln sich mit der Flüssigkeit gemischt hat, tritt die rote Färbung der Rosolsäure auf. Dann wird nach aufgesetztem Stöpsel aus der Flasche mehr Säure tropfenweise zugegossen. Sobald beim Umschütteln die rote Färbung eben verschwindet und eine schmutzig-gelbe Färbung erscheint, ist die Neutralisierung des Kalkes erfolgt, und man kann nun den Prozentgehalt von gelöschtem

Kalk einfach an der Teilung des Glases ablesen, indem man die Zahl nimmt, welche dem Spiegel der Flüssigkeit entspricht. Bei normalem Mörtel wird man 8–10% gelöschten Kalk finden.

Dieses sonst sehr einfache Verfahren leidet nur darunter, daß durch die Salzsäure auch im Sand vorhandene Kalksteinstückchen neutralisiert werden können, damit also der Gehalt des Mörte's an Kalk zu hoch gefunden würde. Wenn man aber beim Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig ist, so wird zunächst immer erst das freie Kalkhydrat neutralisiert.

Will man diese Fehlerquelle ausscheiden, so arbeitet man sicherer und ebenso schnell nach der Lungeschen Methode, welche bereits früher beschrieben ist (vgl. hierzu Bd. I, S. 977), und bei welcher das vorhandene Calciumcarbonat keinen Fehler verursacht. Als Farbenindicator wird dabei Phenolphthalein angewendet.

Von dem Tonindustrie-Laboratorium wird dann noch ein Verfahren empfohlen (vgl. Tonind.-Ztg. 1907, 619), welches sich auch sehr gut für die Prüfung von Kalksandsteinen eignet und darum bei diesen beschrieben ist (s. unten).

Über das gleiche Thema haben ferner noch Reiser und Ferd. M. Meyer einige Untersuchungsmethoden veröffentlicht (Tonind.-Ztg. 1906, 1633 und 1733, 1907, 327); auch hier wird speziell auf den Gehalt mancher Sande an Kalksteinkörnchen aufmerksam gemacht, die natürlich das Ergebnis stark beeinflussen können.

4. Verlängerte Zementmörtel.

Kalkmörtel, denen Portlandzement zugesetzt wurde, sind als verlängerte Zementmörtel bekannt und auch durch Beschluß der Berliner Handelskammer vom Jahre 1909 als solche anerkannt (Tonind.-Ztg. 1913, 293), obgleich diese Benennung eigentlich mit Kalk versetzten Portlandzementmörteln zukommen sollte, bei denen der Portlandzementmörtel als Bindemittel überwiegt, während der geringe Kalkgehalt die Erhärtungsdauer verlängert. Zweck der Zugabe von Kalk ist, einerseits den Mörtel geschmeidig zu machen, um ihn leichter verarbeiten zu können, andererseits durch Verhinderung allzu rascher Erhärtung Schwindrisse und Abblätterungen zu vermeiden.

D. Kalksandsteine.

Für die Kalkbestimmung in Kalksandgemengen, also zur Kontrolle des richtigen **Kalkgehaltes in Kalksandsteinen** ist im Laboratorium für Tonindustrie eine einfache Methode ausgearbeitet worden (Tonind.-Ztg. 1902, 1719ff.). Die zur Untersuchung kommende Rohmasse wird am besten als feuchte Kalksandsteinmasse von den Mischapparaten bzw. dem Kollergange entnommen. Es ist jedoch meistens zweckmäßig, die Masse mittels eines Borstenpinsels durch ein Sieb zu reiben, damit eine gleichmäßige Verteilung des Kalkes gewährleistet

ist. Zur Ausführung der Kalkbestimmung wägt man 100 g Kalksandmasse ab, bringt sie in eine Pulverflasche, fügt etwa 25 g Salmiak hinzu, füllt die Flasche zur Hälfte mit Wasser und schüttelt gut durch. Dann setzt man etwa 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, wodurch das Wasser und die Masse rot gefärbt werden, und schüttelt nochmals gut durch. Nunmehr läßt man aus einer Meßröhre 50 ccm Salzsäure von bestimmter Stärke vorsichtig in die Pulverflasche fließen, wodurch die Rötung verschwindet, jedoch nur scheinbar, denn nach kräftigem Schütteln tritt sie wieder auf. Solange die Rötung sichtbar bleibt, ist noch Kalk zugegen, welcher nicht durch die Salzsäure aufgelöst ist. Die noch vorhandene Rötung nimmt man durch weiteren Salzsäurezusatz fort, die man von ccm zu ccm zulaufen läßt und gut durchschüttelt. Zuletzt, wenn die Rotfärbung längere Zeit ausbleibt, fügt man jedesmal nur noch 0,5 ccm hinzu und überzeugt sich beim Umschütteln der Pulverflasche, ob noch schwache Rötung eintritt. Ist die Rötung ganz verschwunden, und erscheint erst nach 5 Minuten eine weinrote Tönung, so braucht man sich um diese nicht zu kümmern.

Der beim Umschütteln aufgeschlammte Sand stört das Erkennen des Farbenumschlages nicht. Er setzt sich sehr rasch wieder zu Boden, so daß man die Färbung mühelos erkennen kann.

Die ganze Prüfung dauert nur wenige Minuten. Ist die Rotfärbung endgültig verschwunden, so liest man die verbrauchte Anzahl ccm Salzsäure ab, dividiert diese durch 10 und erhält den Kalkgehalt in Hundertteilen, unter der Voraussetzung, daß 100 ccm der benutzten Salzsäurelösung 12,8 g Chlorwasserstoff enthalten, welche 10,0 g Ätzkalk (Calciumoxyd) entsprechen.

Zum sicheren Nachweis von **treibendem Kalk** im Preßmörtel hat Beil das folgende Verfahren empfohlen (Tonind.-Ztg. 1908, 1353): Wenn man etwa 2 Stunden, bevor eine neue Menge Kalkhydrat, konzentrierter Mörtel oder fertiger Mörtel zur Verarbeitung gelangt, aus diesem dünne Kuchen stampft oder preßt und diese Kuchen in einem kleinen Probier-Härtekessel der Einwirkung des Dampfes von der Spannung des Härtedampfes aussetzt, so wird sich je nachdem in kurzer Zeit ein etwaiges Treiben bemerkbar machen, das in Form von Treibrissen, von Aussprengungen oder von starker Dehnung der Kuchen sichtbar werden wird. — Als Härtegefäß kann z. B. ein leerer Kondenstopf oder dergleichen benutzt werden. Manche Erzeugnisse binden mit Wasser ab, ohne zu treiben, während sie unter der Einwirkung feuchter Luft treiben.

Über die Bestimmung der **löslichen Kieselsäure** in Kalksandsteinen hat Glasenapp - Riga mehrfach berichtet (Tonind.-Ztg. 1906, 1405). — Prüfungen auf Wetterbeständigkeit, Frostbeständigkeit von Kalksandsteinen Tonind.-Ztg. 1908, 1801 ff.

Die Fabrikation der Kalksandsteine beruht auf der unter Dampfdruck sich vollziehenden Bildung kieselsauren Kalkes, der sich erst allmählich an der Luft wieder in kieselsauren Kalk umbildet. Wie sehr dieser Erhärtungsvorgang abhängig ist von dem Druck, unter dem die Formlinge gepreßt sind, von Dampfdruck und Härtezeit hat Leduc

durch Versuche erwiesen. Fig. 11 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Versuche und stellt das Gesetz dar, unter dem sich die Erhärtung innerhalb der angewendeten Druck- und Zeitgrenzen vollzieht. Eine Härtezeit von 10 Stunden der mit 1000 kg/qcm gepreßten Steine unter 10 Atm. Dampfdruck erzielt etwa die praktisch erreichbare höchste

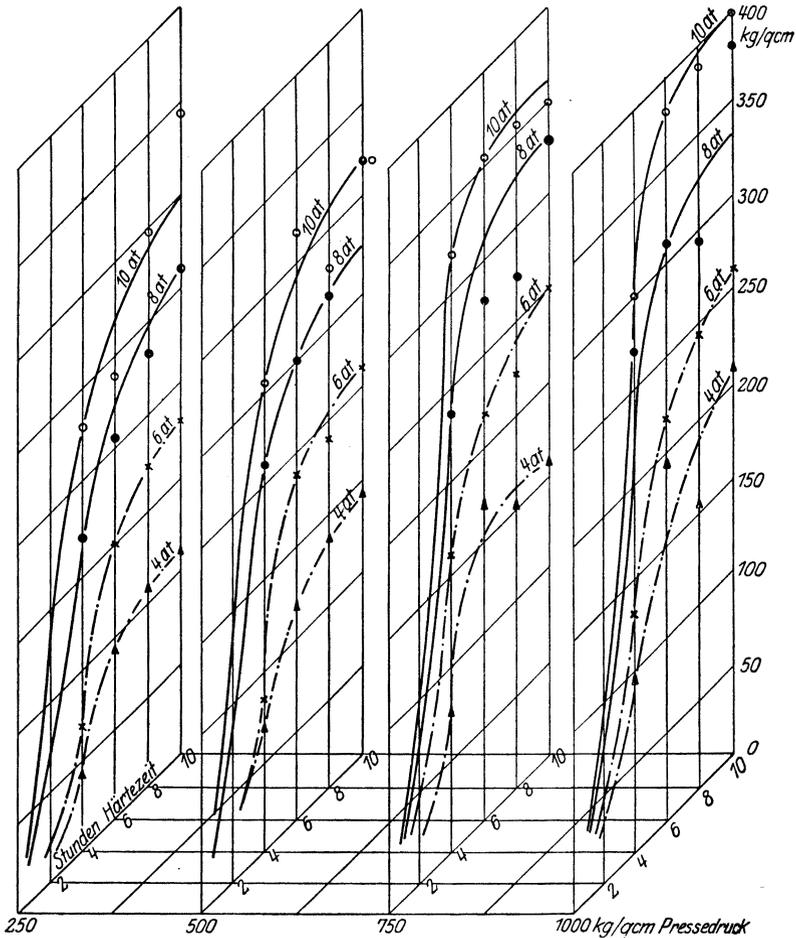


Fig. 11. Festigkeitsentwicklung von Kalksandsteinen mit wachsendem Presse-
druck, Dampfdruck und Länge der Härtezeit.

Druckfestigkeit der Kalksandsteine. An den Kurven kann abgelesen werden, durch welche höheren Drucke oder Härtezeiten die Druckfestigkeit eines bestimmten Kalksandsteinerzeugnisses, dessen Fabrikationsgang bekannt ist, verbessert werden kann.

Gefügeprüfung. Für die Untersuchungen des Kalkmörtels auf Gefüge kann unter Umständen das Mikroskop wertvolle Dienste leisten.

Die Anwendung des polarisierten Lichtes gibt ein Mittel an die Hand, an dünnem Schliff jedes im Mörtel vorhandene Mineralteilchen durch seine bestimmte Interferenzfarbe zu erkennen. Durch die Einwirkung des Kalkes auf den Quarzsand werden die Quarzkörner an ihrer Oberfläche aufgeschlossen, und es entstehen wasserhaltige, kieselsaure Kalke (Calciumhydro-Silicate). Wo eine ausreichende Umwandlung in Calciumhydro-Silicat, d. h. eine gute Festigung des Mörtels stattgefunden hat, erscheinen die Sandkörnchen unter dem Mikroskope stark ausgenagt und angefressen. In der Umgebung der Körner, namentlich in der Nähe der ausgenagten Stellen ist die ursprünglich staubartige Kalkmasse in ein krystallinisches Aggregat verwandelt, in dem bei starker Verkleinerung schiefrige Krystalle erkennbar sind. Diese Gebilde wirken auf polarisiertes Licht und zeigen blaugrüne Interferenzfarbe. Hier hat also eine vollkommene Umwandlung in Kalksilicat stattgefunden und nur in größerer Entfernung von den Sandkörnern finden sich noch staubförmige Kalkmassen. Die mikroskopische Untersuchung wird namentlich mit Erfolg auf Kalksandsteine angewendet. Minderwertige Kalksandsteine zeigen die Umwandlung in Kalksilicat nur ganz untergeordnet.

Literatur.

Mitteilungen d. k. k. Techn. Versuchsamtes 1914, Heft I, S. 54.
Zur mikroskopischen Struktur von Kalksandstein, Prof. Dr. Rinne - Hannover, Tonind.-Ztg. 1903, Nr. 16. Ferner Tonind.-Ztg. 1914, 815.

E. Hydraulische Zuschläge zum Kalk.

Hydraulische Zuschläge sind Stoffe, die, einem Luftkalk zugesetzt, diesem die Eigenschaft geben, unter Wasser zu erhärten. Sie vermögen nicht für sich zu erhärten, können also an sich keinen Mörtel bilden. Man hat zwischen natürlichen und künstlichen hydraulischen Zuschlägen zu unterscheiden.

a) Natürliche Zuschlagstoffe (Puzzolanen).

Die am meisten verwendeten Zuschlagstoffe sind Traß (in Deutschland), Puzzolanerde (in Italien), Santorinerde (in Griechenland).

Alle drei Vorkommen sind vulkanischen Ursprunges, und zwar Tuffgesteine aus dem Gebiete der vulkanischen Eifel, aus Puteoli bei Neapel und Auvergne (Frankreich) und schließlich von den Cycladen-Inseln Santorin, Theresia und Aspronisi. Ihre charakteristische chemische Zusammensetzung ist:

	Traß	Puzzolanerde	Santorinerde
Wasser	3—12%	bis 12%	4,29%
Kieselsäure	49—59	52—60	65,43
Titansäure	—	—	0,69
Tonerde	10—19	9—21	15,01
Manganoxydul	—	—	0,50

	Traß	Puzzolanerde	Santorinerde
Eisenoxyd	4—12	5—22	1,88
Eisenoxydul	—	—	2,06
Kalk	1— 8	2—10	2,84
Magnesia	1— 7	bis 2	1,06
Alkalien	3—10	3—16	7,61

Charakteristisch für alle drei Puzzolanen ist der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, derart, daß z. B. Tetmajer ihre Güte als hydraulischen Mörtelzuschlag nach der Höhe des Glühverlustes des bei 110° C getrockneten Pulvers bemessen möchte. Wird dies chemisch gebundene Wasser künstlich ausgetrieben, so verliert die Puzzolane fast vollständig ihre wesentlichste Eigenschaft und damit ihren Wert als Mörtelzuschlag. Bei Untersuchung solcher Puzzolanen hätte man also zunächst, neben der allgemeinen chemischen Zusammensetzung, sein Augenmerk auf dies chemisch gebundene Wasser zu richten.

Feichtinger dagegen (Dingl. pol. Journ. 197, 146; 1870) hält gelegentlich einer Untersuchung von Santorinerde dafür, daß ihre hydraulischen Eigenschaften auf der Anwesenheit von „freier“, verbindungsfähiger Kieselsäure beruhen.

Demgegenüber kommen Lunge und Millberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 428; 1897) bei ihren Untersuchungen zum Schluß, daß bei den Puzzolanen nicht freie Kieselsäure, sondern leicht aufschließbare Silicate tätig sind. Hiernach enthalten alle diese Hydraulite (Santorinerde, Puzzolanerde, Traß usw.) keine freie amorphe Kieselsäure, sondern (neben schwer aufschließbaren, vermutlich inaktiven Silicaten und Quarz) als aktiven Bestandteil zeolithähnliche Silicate, welche durch 30% Kalilauge schon bei Wasserbadtemperatur aufgelöst werden. Auf diesem Wege findet also auch sehr zweckmäßig die Prüfung solcher Materialien auf ihren Wert als hydraulische Zuschläge statt.

Brauns (Der Bauingenieur 1920, Heft 12 u. 13) hat die Vorkommen der vulkanischen Eifel eingehend studiert und vertritt die Meinung, daß, da der Mineralbestand des meisten Bimssteintuffes und des Trasses derselbe ist, sich der Unterschied in der Erhärtungsfähigkeit mit Kalk bei der Entstehung beider durch Abschreckung herausgebildet haben müsse, daß daher das Glas der wirksame Bestandteil des Trasses ist. Nach Brauns Ansicht spricht gegen die Annahme, der wirksame Stoff in den Puzzolanen bestehe aus Zeolithen, die Tatsache, daß im Traß noch niemals Zeolith im krystallisierten Zustand gefunden ist. Auch die Annahme Tannhäusers (Bautechnische Gesteinsuntersuchungen III 1912, S. 65 und der Steinbruch 1915, Nr. 9 u. 10), daß das Traßglas sodalithähnliche Zusammensetzung habe, verwirft Brauns. Die Ursache, daß das Glas im Traß hydraulische Eigenschaften besitzt, während diese ihm im Bimsstein abgeht, findet Brauns in einem Umwandlungsvorgang des Gesteins, in dessen Folge das Gesteinsglas im Traß eine feste Lösung von Natron-Tonerdesilicat, Kali-Tonerdesilicat und Wasser darstellt und daß es kolloidale Beschaffenheit angenommen hat.

Auf die große Bedeutung, welche der kolloidale Zustand für den hydraulischen Erhärtungsprozeß hat, machte zuerst Michaëlis aufmerksam (Baumaterialienkunde XI u. XII. 1906 u. 1907): Die Kolloide bedingen die Beständigkeit der hydraulischen Mörtel. Da im Traß der kolloidale Zustand und freie Kieselsäure vereinigt sind, erklärt sich seine hervorragende Eignung als hydraulisches Bindemittel.

Traß.

Ein Urteil über die Reinheit und Güte von Traß bietet neben dem Glühverlust (S. 821) nur die chemische Untersuchung, insbesondere auf Lösliches in Salzsäure und Natronlauge.

Für diese Untersuchungen hat J. J. Pennink (De Ingenieur 1893, Nr. 8, Tonind.-Ztg. 1893, 1228) Anweisungen gegeben. Er schlägt vor, die Muster für die Analyse durch ein 900-Maschensieb zu reiben, so zwar, daß auch das Grobe dieses Sieb passiert.

In Salzsäure Lösliches. 1 g des Traßpulvers wird 5 Minuten mit 20 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure gekocht, dann wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Der Rückstand wird gewaschen und nach Verbrennung des Filters mäßig geglüht und gewogen. Diese Prüfung ergibt indessen sehr verschiedene Resultate, ohne daß sie mit der Erhärtungsenergie und -Fähigkeit in Zusammenhang ständen, und die mit Säure erschöpften Puzzolanen erhärten mit Kalk noch eben so vorzüglich; z. B. wurde feingemahlener Plaidter Traß mit einem großen Überschuß 10%iger Salzsäure 6 Stunden auf dem Wasserbade digeriert; er ließ dabei 68% Rückstand. Dieser, bei 2 mm Sekundengeschwindigkeit eines gerade aufwärts steigenden Wasserstromes abgeschlämmt, hinterließ etwa 50% Rückstand von der ursprünglich angewendeten Menge und dieser Rückstand erhärtete gepulvert ebenso energisch wie der Traß an sich.

In Natronlauge lösliche Kieselsäure. Je nach Konzentration und Temperatur löst die Lauge sehr verschiedene Mengen Kieselsäure aus dem Traß auf. Penninks Verfahren ist folgendes:

6 g Natronhydrat werden in ein kleines Becherglas gebracht, ungefähr 6 g Wasser hinzugefügt, das Glas mit einem Uhrglase bedeckt und das Natronhydrat durch vorsichtiges Erwärmen gelöst. Darauf wird die Lösung abgekühlt, deren gesamte Menge dann etwa 5,8 g beträgt. In die Lauge werden 2 g Traß von dem Analysenmuster gebracht, und mit einem Stab, der in der Flüssigkeit bleibt, gut umgerührt. Dann wird das Glas verkorkt an eine Stelle gesetzt, deren Wärme auf etwa 15° C erhalten wird.

Nach ungefähr 6 Stunden wird noch einmal gut umgerührt, worauf das Ganze nochmals 6 Stunden stehen bleibt. Zum Schluß wird der Inhalt des Glases schnell unter möglichstem Vermeiden von Erhitzung mit Wasser in einen 100-ccm-Kolben gespült, der Kolben gefüllt, der Inhalt gut gemischt und abfiltriert. Von dem Filtrat werden 50 ccm in eine Porzellanschale gebracht und mit Salzsäure etwas angesäuert. Die Schale mit Inhalt läßt man über Nacht stehen, um die Flüssigkeit

am folgenden Tage auf dem Wasserbade zu verdampfen. Ist der Verdampfungsrest ungefähr trocken, dann wird er mit Wasser befeuchtet und wieder getrocknet, was noch einmal wiederholt wird.

Darauf bleibt die Schale noch einige Stunden auf dem Wasserbade, im ganzen ungefähr $5\frac{1}{2}$ Stunden. Nach dem Abkühlen der Schale wird der Inhalt mit Salzsäure befeuchtet. Man läßt kurze Zeit stehen, übergießt mit heißem Wasser und filtriert durch ein dichtes Filter. Das Auswaschen der zurückbleibenden Kieselsäure geschieht mit heißem Wasser, wenn nötig, damit sie vollkommen klar läuft, mit einem Tropfen Salzsäure. Filtrat und Waschwasser betragen bei Pennink ungefähr 500 ccm. Die Kieselsäure wurde mäßig geglüht, gewogen und auf trockene Substanz berechnet.

Die Behandlung mit Lauge ist sehr zeitraubend und die Trennung der löslichen von der freien quarzartigen bzw. noch nicht löslichen Kieselsäure gehört zu den schwierigsten, langwierigsten und unsichersten analytischen Operationen des Chemikers. Zeitdauer und Menge spielen dabei eine so große Rolle, daß es noch vieler mühsamer Versuche bedarf, um für alle Puzzolanen ein brauchbares Verfahren aufzufinden; selbst zehnmal je 10 Stunden mit Lauge digerierter Traß gibt noch immer erhärtenden Rückstand.

Dreimal 24 Stunden mit Lauge behandelter Plaidter Traß ergab 26,75% in Lauge gelöste SiO_2 und Al_2O_3 ; dagegen sechsmal 12 Stunden behandelt 44,60% und zehnmal 10 Stunden behandelt 43,60%.

Eine andere, ebenso vorzüglich erhärtende Puzzolane ergab bei dreimal 24 Stunden nur 16,95% und eine dritte in derselben Zeit 41,70% Lösliches, bei zehnmal 10 Stunden aber 72,80% Lösliches. Da aber die Behandlung mit Lauge in den Händen eines tüchtigen Chemikers geeignet ist, Aufschlüsse zu liefern, muß die Einwirkung von Lauge auf alle Puzzolanen weiter studiert werden und wahrscheinlich in Verbindung mit der Behandlung durch Salzsäure, schon um zu ermitteln, wieviel unwesentliche Verunreinigungen, insbesondere Carbonate von Kalk, Magnesia und Eisenoxyd vorhanden sind.

Es muß ferner weiteren Versuchen überlassen bleiben, festzustellen, ob nicht eine Trennung der verbindungsfähigen, die Erhärtung bedingenden Kieselsäure von der quarzartigen inerten Kieselsäure dadurch erzielt werden kann, daß man Traß mit Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert und hierauf mit heißer Alkalilauge auszieht, wobei die verbindungsfähige Kieselsäure in Lösung geht. Nach der gegenwärtigen Ansicht über die Puzzolanmörtel-Erhärtung kann der so entstehende, von verbindungsfähiger Kieselsäure befreite Traß-Rückstand nach dem Anmachen mit Kalk keine erhärtende Wirkung mehr äußern.

Bautechnische Prüfung. Für die Prüfung von Traß auf seinen mörteltechnischen Wert hat der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik 1900 Prüfungsnormen aufgestellt, die 1908 in einigen Punkten abgeändert sind und nunmehr folgenden Inhalt haben.

Den Vorschriften ist eine Begriffserklärung vorangestellt.

1. Bestimmung des hygroskopischen Wassers und des Hydratwassers (Glühverlust).

Vorbemerkung: Guter Traß wird aus hydraulischen Tuffsteinen gemahlen. Er soll mindestens 7% Glühverlust (Hydratwasser, chemisch gebundenes Wasser) ergeben; doch soll diese Prüfung nicht allein als entscheidend für den Wert des Trasses angesehen werden.

a) Vorbereitung der Proben. — Von dem zu untersuchenden gemahlene Traß wird eine Durchschnittsprobe von etwa 20 g entnommen und in einer Reibschale so weit zerkleinert, daß alles durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm geht.

Wird der zu untersuchende Traß aus angelieferten ungemahlene Tuffsteinen hergestellt, so ist darauf zu achten, daß die aus den letzteren entnommene Probe eine möglichst richtige Durchschnittsprobe von etwa 10 kg aus der Lieferung darstellt, und daß die entnommenen Steine genügend durcheinander gemischt werden.

Die 10 kg faustgroßen Stücke sind im Mörser zu zerstoßen, bis auf dem Sieb mit 1 Masche auf 1 qcm kein Rückstand verbleibt. Von dem Siebgut ist nach gründlichem Durchmischen 1 kg zu entnehmen, welches so weit zerkleinert wird, daß auf dem 60-Maschen-Sieb kein Rückstand verbleibt. Von diesem Siebgut sind 100 g fein zu reiben, bis auf dem 900-Maschen-Sieb kein Rückstand liegen bleibt.

b) Ermittlung des Trockenverlustes. — Um die Menge des hygroskopischen (mechanisch festgehaltenen) Wassers zu bestimmen, werden von der nach der Vorschrift unter a) vorbereiteten Traßmenge 10 g in ein Wägegläschen mit eingeschlifftem Stopfen und einer Bodenfläche von mindestens 4 cm Durchmesser gefüllt. Das Gläschen wird offen mit geneigt auf die Öffnung gelegtem Stopfen in einem Trockenschrank mit Wasserumspülung und Lüfterneuerung gebracht und während drei Stunden gleichmäßig auf annähernd 98° C erhitzt. Zu beachten ist, daß die Flamme nicht unter dem Boden des Schrankes hervorschlägt und die Tür erhitzt, wodurch der Trockenraum stärker erwärmt wird, als es das kochende Wasser bedingt. Es ist ferner darauf zu achten, daß sich keine Wasserdämpfe im Innern des Schrankes niederschlagen können.

Als dann wird das Gefäß mit dem warmen Stopfen verschlossen, herausgenommen und zum Abkühlen in einen Exsiccator gebracht. Die dann festgestellte Gewichtsabnahme wird als der Gehalt des Trasses an hygroskopischem Wasser angesehen. Für die genaue Ermittlung des mechanisch gebundenen Wassers ist es notwendig, die Trocknung bei ungefähr 98° C bis zu gleichbleibendem Gewicht fortzusetzen; für die Praxis werden aber meistens drei Stunden Trockenzeit genügen, da nach dieser Zeit die Gewichtsabnahme nur noch Zehntel-Prozente zu betragen pflegt, um welche sich der Glühverlust als dann höher stellt.

c) Ermittlung des Glühverlustes. — Um den Glühverlust zu bestimmen, werden von der nach der Vorschrift unter a) vorbereiteten Traßprobe 10 g (die zweite Hälfte der vorbereiteten Menge) in einem Platin- oder Porzellantiegel entweder 30 Minuten über dem Gasgebläse

oder im Hempelschen Glühofen mindestens 40 Minuten bis zur Rotglut erhitzt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Anfangserwärmung des Trasses, der außer Wasser auch Luft enthält, nur langsam gesteigert wird, so daß erst in 5—10 Minuten Rotglut eintritt. Bei zu schneller Erhitzung reißen das heftig austretende Wasser sowie die eingeschlossene Luft feine Teile des Trasses mit sich, wodurch Stoffverlust entsteht, der sich fälschlich als Glühverlust geltend machen würde.

Nach Ablauf der Glühzeit ist der Tiegel mit einer angewärmten Zange sofort zum Erkalten in einen Exsiccator zu bringen.

Nach dem Erkalten wird die Gewichtsabnahme festgestellt.

Bei Berechnung des Glühverlustes (Hydratwassers) muß von dem Gewichtsverlust des geglühten Trasses der Gewichtsverlust des gleichzeitig getrockneten Trasses (das hygroskopische Wasser) in Abzug gebracht werden. Der dann noch verbleibende Gewichtsverlust des geglühten Trasses muß auf die Gewichtsmenge des vorgetrockneten Trasses, also Trasses ohne hygroskopisches Wasser, in Prozenten berechnet werden.

2. Mahlfeinheit.

Traß soll auf einem Siebe von 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr als 20% Rückstand aufweisen. Die Maschenweite des Siebes soll 0,222 mm betragen. Da indessen genaue Siebe im Handel nicht zu haben sind, so sollen Schwankungen in der Maschenweite zwischen 0,215—0,240 mm zulässig sein.

Für die Siebung sollen je 100 g bei 98—100° C getrocknetes Pulver verwendet werden.

Aus der Feinheit der Mahlung läßt sich nicht auf die Güte des Trasses schließen.

3. Festigkeitsproben.

Traß soll in Mischung mit Kalk und Sand nach einheitlichem Verfahren auf Festigkeit geprüft werden, und zwar in Form von Zugprobekörpern mit 5 qcm Zerreißquerschnitt und von Würfeln mit 50 qcm Fläche.

Um die erforderliche Einheitlichkeit bei den Prüfungen zu wahren, wird empfohlen, derartige Apparate und Geräte zu benutzen, wie sie beim Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem in Gebrauch sind. Dieses Amt führt auf Antrag die Prüfung und den Vergleich aller Geräte und Vorrichtungen zur Materialprüfung aus.

Zug- und Druckfestigkeit. Mörtelkörper aus 1 Raumteil Traß, 1 Raumteil Kalkteig (Normenkalk) und 1 Raumteil Sand (Normensand) sollen nach 28 Tagen Erhärtung — 3 Tage in feuchter Luft von 15—20° C, 25 Tage in Wasser von gleicher Wärme — mindestens 14 kg/qcm Zugfestigkeit und 70 kg/qcm Druckfestigkeit aufweisen.

Aus der Begründung für diese Vorschrift ist ersichtlich, daß, um zu übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, überall Kalk von gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung (Normenkalk, siehe S. 799), sowie gleichmäßiger Sand (Normensand, siehe S. 913) benutzt

werden muß. Der nach verschiedenen Kontrollproben für gut befundene Normensand wird gesackt, und jeder Sack kommt unter der Plombe des Materialprüfungsamtes in den Handel.

Herstellung der Probekörper¹⁾ zur Ermittlung der Zug- und Druckfestigkeit.

a) Mischen des Mörtels.

Der Traßnormen-Mörtel aus

1	Raumteil (= 1 Gewichtsteil)	Traß,
1	„ (= 1,4 „)	Normenkalk und
1	„ (= 1,5 „)	Normensand

soll in dem Traßnormen-Kollergang (s. Fig. 12) wie folgt gemischt werden:

1 kg des Trasses im Anlieferungs-Zustande und 1,4 kg des vorher in einem starken porösen Tuch bis auf etwa 43—46% Wassergehalt abgepreßten Normenkalkteiges werden in einer Schüssel mit einem Löffel drei Minuten lang gemischt. Dann werden sie im Traßnormen-Kollergang gleichmäßig verteilt und durch 50 Tellerumdrehungen bearbeitet. Diesem Gemisch wird der Normensand in dem vorgeschriebenen Anteil unter gleichmäßiger Verteilung im Kollergang zugesetzt und die Masse nochmals im Kollergang unter Anwendung von 25 Tellerumdrehungen durchgearbeitet. Der Mörtel wird dann, wenn nötig, auf Gipsplatten so lange abgesaugt, bis er erdfeucht ist, d. h. sich in der Hand eben noch ballen läßt.

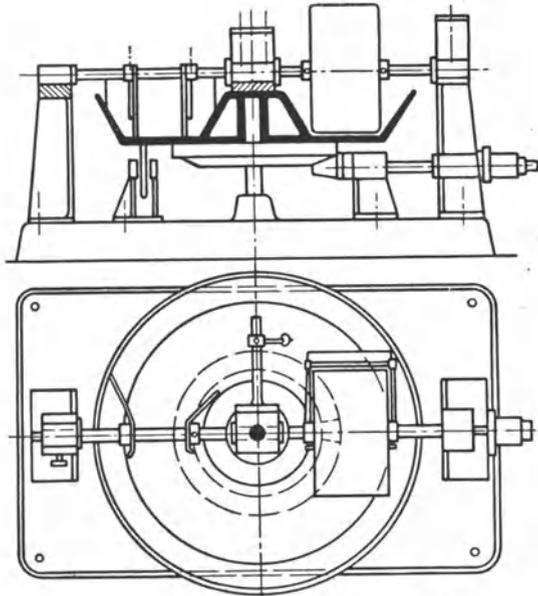


Fig. 12. Kalktraß-Mischapparat.

Der Mörtel wird dann, wenn nötig, auf Gipsplatten so lange abgesaugt, bis er erdfeucht ist, d. h. sich in der Hand eben noch ballen läßt.

b) Formarbeit.

Aus dem formgerecht bereiteten Mörtel sollen Zug- und Druckproben in den für die Zementprüfungen üblichen Formen und Größen gefertigt werden (s. S. 910).

¹⁾ Um bei der Prüfung des Trasses an verschiedenen Stellen übereinstimmende Werte zu erhalten, ist es notwendig, auf die genaue Einhaltung der nachstehend gegebenen Vorschriften besonders zu achten.

210 g des Mörtels werden in die Normenzugformen und 860 g in die Normendruckformen eingefüllt und mit 150 Schlägen des Normenhammerapparates (Bauart Böhme mit Festhaltung Martens) gleichmäßig eingerammt (s. S. 908).

Die Oberfläche der so hergestellten Probekörper wird mit einem Messer abgestrichen, geglättet und gezeichnet. Die Körper werden mit der Form auf nicht absaugende Unterlagen (Glasplatten) in einen feucht gehaltenen, bedeckten Kasten gebracht und die Zugproben nach etwa einer halben Stunde, die Druckproben nach etwa 2 Stunden entformt.

Drei Tage nach Herstellung werden die Körper unter Wasser von 15—20° C gelagert. Das Wasser wird während der Lagerzeit nicht erneuert. Soweit es verdunstet, wird es durch Wasser gleicher Wärme ersetzt.

Prüfung.

Die Körper werden unmittelbar vor der Prüfung dem Wasser entnommen. Der Druck soll stets auf zwei Seitenflächen des Würfels, nicht aber auf die Bodenfläche und die bearbeitete obere Fläche des Würfels ausgeübt werden. Um zuverlässige Durchschnittswerte zu erhalten, ist es erforderlich, von jeder Mischung mindestens zehn Zugproben und fünf Druckproben zu prüfen.

In der Begründung wird ausgeführt, daß die große Gleichmäßigkeit der verschiedenen Traßsorten im Gewicht es unbedenklich erscheinen läßt, für die zu prüfende Normenmischung 1 Raumteil Traß = 1 Gewichtsteil zu setzen.

Die Verwendung plastischer Mörtel (wie sie in Frankreich üblich ist, s. S. 927) ist erwogen, aber fallen gelassen worden, weil die Erfahrung gelehrt hat, daß mit plastischen Mörteln nur sehr schwer gleichmäßige Körper herzustellen sind, die übereinstimmende Werte liefern.

Die Mischung muß durch Kneten der Masse so weit getrieben werden, daß sie eine gleichmäßige Farbe annimmt und, mit einem Messer flach ausgestrichen, keine weißen Kalkteilchen mehr erkennen läßt. Wenn der Kalk in Form von Kalkbrei verwendet wird, so empfiehlt es sich, das Traßpulver vorher unter Wasser zu bringen und das überschüssige Wasser ablaufen zu lassen, bevor die Mischung mit dem Kalkbrei vorgenommen wird. Sonst bietet die Vermischung des trockenen Traßmehles mit dem steifen Kalkbrei beträchtliche Schwierigkeiten.

Auf die Innehaltung der vorgeschriebenen Wasserwärme muß besonderer Wert gelegt werden, weil die Traßkalkmörtel im Anfange der Erhärtung gegen Kälteeinflüsse empfindlicher sind als andere Mörtel und weil auf vergleichbare Werte nur zu rechnen ist, wenn die Körper unter tunlichst gleichbleibenden Bedingungen erhärten.

4. Die Nadelprobe,

die in den ältesten Vorschriften noch enthalten war, ist als leicht irreführend fallengelassen worden, da sie aber noch immer hie und da als orientierende Probe benutzt wird, sei sie kurz geschildert.

Das Traßpulver ist im Anlieferungszustande zu verwenden; doch sollen die auf dem 144-Maschen-Sieb liegenbleibenden Körner ausgeschlossen werden, da sie den Nadelversuch vereiteln können. Eine Mischung von 2 Gewichtsteilen Traß, 1 Gewichtsteil Kalkhydratpulver und 0,9—1 Gewichtsteil Wasser ist bei 15—18° C anzurühren, in Hartgummidosen ohne Boden, die auf eine Glasplatte gesetzt werden, zu füllen und glatt abzustreichen. Die Dose soll sofort unter Wasser von 15—18° gebracht (die Ausführung der Nadelprobe bei Luftlagerung wird empfohlen, wenn der Traßmörtel zu Luftbauten verwandt werden soll), und nach 2, 3, 4 und 5 Tagen im normalen Nadelapparat derartig geprüft werden, daß festgestellt wird, mit welcher Belastung die 300 g schwere Normalnadel mit 1 qmm kreisförmigem Querschnitt den Mörtel durchdringt.

Wenn der Traßmörtel bei niederen Temperaturen verwendet wird, z. B. im Winter oder bei Grundbauten, so empfiehlt es sich, eine zweite Versuchsreihe bei entsprechender Wärme auszuführen. In jedem Falle ist die Wasser- und Luftwärme anzugeben.

In der Praxis ist es meist üblich, zu fordern, daß nach 4 Tagen die Vicatnadel bei 15° C und unter einer Belastung von 1 kg nicht mehr als 5 mm in die Mörtelmischung eindringt, während schon am zweiten Tage der Eindruck eines Fingers nicht mehr bemerkbar sein soll. — Bei höherer Temperatur als 15° C soll die Belastung gesteigert werden, und zwar soll dieselbe bei etwa 19° C 2 kg, bei 22° C 3,25 kg betragen. (Hambloch, Der rheinische Traß usw. Andernach 1903.)

Als Fortsetzung der Nadelprobe hat Michaëlis die sogenannte Lochungsfestigkeit in Vorschlag gebracht. Der Mörtel sollte in der Normalnadeldose zu Kuchen von 8 cm Durchmesser und 4 cm Höhe verarbeitet werden, an welchen der Widerstand gegen das Eintreiben eines Stahldornes von 1 qcm Querschnitt gemessen werden sollte. Aber auch dieses Verfahren hat sich nicht einbürgern können, ebensowenig wie die Prüfung der Biegefestigkeit von Stäben wegen der mit diesen Versuchen verbundenen Unsicherheit in Deutschland Fuß fassen konnte. In Frankreich dagegen wendet man die Prüfung auf Biegefestigkeit an.

Literaturangaben über Traß und Puzzolane finden sich in den Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1901, S. 31, und zeichnerische Darstellungen über Festigkeit und Dichte von Traßmörteln nebst Angaben der hauptsächlichsten Verwendungszwecke hat Hambloch herausgegeben. Leipzig 1913, Siegismund Volkening.

Nach den „allgemeinen Vorschriften“ der Holländischen Regierung soll 1. gemahlener Traß nicht mehr als 30% Rückstand auf dem 900-Maschen-Sieb hinterlassen; 2. soll die Menge des hygroskopischen Wassers, bestimmt nach zweistündiger Trocknung bei 100° C und 40 Minuten langem Glühen bei Rotglut, mindestens 7½% betragen. 3. Zwei Gewichtsteile Traß, ein Gewichtsteil Kalkhydratpulver, drei Gewichtsteile Normensand und 0,9—0,95 Gewichtsteile Wasser werden zu Zug- und Druckfestigkeitskörpern verarbeitet. Diese bleiben 24 Stunden im mit Wasserdampf gesättigten Raume und kommen dann in Wasser von ungefähr 15° C. Die Zugfestigkeit nach 14 Tagen soll

wenigstens 8 kg/qcm, nach 28 Tagen 12 kg/qcm, die Druckfestigkeit nach denselben Zeiträumen 40, bzw. 40 und 60 kg/qcm betragen.

Féret hat auf dem 4. Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Brüssel folgende Vorschläge für die allgemeine Prüfung der Puzzolane gemacht (Tonind.-Ztg. 1906, 1698 ff.):

Die Puzzolane ist so weit zu zerkleinern, daß sie auf dem 4900-Maschen-Siebe 20–30% Rückstand hinterläßt. Der Vergleichskalk muß vollständig zu Pulver abgelöscht und abgeseibt sein, er darf nicht mehr als 3% feste Verunreinigungen und nicht mehr als 7% kohlen-sauren Kalk, sowie nicht weniger als 24,3% und nicht mehr als 30% Wasser enthalten und auf dem 900-Maschen-Siebe keinen Rückstand hinterlassen. Der Normensand ist derselbe wie beim Portlandzement. Die Mörtelzusammensetzung erfolgt im Verhältnis Kalk zu Puzzolane zu Normensand = 1 : 4 : 15. Die Herstellung des Mörtels geschieht durch Trockenmischung von 50 g Kalk und 200 g Puzzolane, Zusatz von 750 g Normensand, Trockenmischen mit diesem und 5 Minuten Durcharbeiten mit der richtigen Wassermenge. Diese wird mit Hilfe eines mit 2 kg belasteten Stempels von 1 qcm Durchmesser ermittelt. Der richtige Wasserzusatz ist erreicht, wenn dieser Stempel 6 mm über dem Boden der Dose stehen bleibt. Die Abbindezeit wird an dem Normenmörtel mit Hilfe des Fingernagels ermittelt. In Streitfällen tritt zu diesem Versuch ein Festigkeitsversuch, indem das Ende der Bindezeit dann als erreicht betrachtet wird, wenn der Normensandmörtel 5 kg/qcm Druckfestigkeit besitzt. Die Zimmerwärme während dieser Versuche soll zwischen 15–18° C betragen. Druck- und Biegezugfestigkeiten werden an 16 cm langen Seitenlänge des quadratischen Querschnittes Probestäben von 4 cm ermittelt. Diese werden plastisch angemacht, mit den Fingern in die Metallform eingedrückt und mit der Kelle abgestrichen. Das Ausformen der Probekörper erfolgt nach 24stündiger Erhärtung an feuchter Luft, an welcher sie dann noch 6 Tage liegen bleiben. Nachdem sie dann noch 3 Wochen in Süßwasser gelagert haben, wird zunächst die Prüfung auf Biegezugfestigkeit vorgenommen. Die von dieser herrührenden Bruchstücke werden auf Druck geprüft, indem man quer über die Bruchstücke Stahlplättchen von der Breite der Seitenlänge des Querschnittes des Probestückes legt. In bezug auf Raumbeständigkeit ist das Verhalten der für die Festigkeitsversuche hergestellten Stäbe während der Lagerung maßgebend. Die sogenannten beschleunigten Proben, die man zuweilen für die Prüfung von Zementen anstellt, sind für die Beurteilung von Puzzolanmörteln unstatthaft. Die Siebfeinheit wird ermittelt. Mit den ausgesonderten verschiedenen Korngrößen kann man dann die verschiedenen Versuche über Festigkeit, Abbindezeit usw. durchführen.

5. Raumbeständigkeit.

Das Verhalten der Mörtelkuchen bei Wasserlagerung soll über die Raumbeständigkeit der Mörtel Aufschluß geben. Die auf Glasplatten

und Dachziegeln ausgebreiteten Kuchen werden aus denselben Mörteln, wie sie zu den Festigkeitsversuchen benutzt werden, hergestellt, jedoch mit höherem Wasserzusatz, und zwar in mauer-(kellen-)gerechter Beschaffenheit. Die auf Dachziegeln ausgebreiteten Kuchen beanspruchen etwas mehr Wasser als diejenigen auf Glasplatten, auch wenn die Dachziegel vorher gut angefeuchtet werden. Die Proben erhärten ebenfalls wie die Festigkeitsprobekörper einige Zeit an der Luft (in einem mit feuchtem Filz bedeckten Zinkkasten) und dann unter Wasser. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Luft in dem Behälter, in welchem die Kuchen während der Luftlagerung aufbewahrt werden, genügend feucht bleibt, da sonst die Kuchen leicht schwindrissig werden.

Aufschwemmung und Rissigwerden der Kuchen infolge Treibens während der Wasserlagerung ist leicht erkennbar.

Zahlenmäßig wird die Raumveränderung durch die Messung der Längenänderung prismatischer Probekörper von 10 cm Länge und 5 qcm Querschnitt mittels des Bauschingerschen Tastapparates ermittelt (s. S. 899).

Versuche zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit bzw. Dichtigkeit von Traßmörteln werden an scheibenförmigen Proben von 7,1 cm Durchmesser und 2,3 cm Dicke vorgenommen, die aus erdfeuchtem Mörtel, wie er zur Herstellung der Festigkeitsproben benutzt wird, in Metallformen mittels eiserner Spatel von Hand eingeschlagen werden. Ist der zur Mörtelbereitung verwendete Sand sehr grobkörnig, so werden Kuchen von größerer Dicke (3 cm) geformt. Die Probekörper werden nach der vorgeschriebenen Erhärtungsdauer einem Wasserdrucke von 2—2½ atm ausgesetzt und ihr Verhalten unter diesem Drucke 3 Tage lang oder auch länger beobachtet. Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist in den „Mitteilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten“ 1894, 228 beschrieben (s. S. 937).

Weitere Eigenschaften, die außer den vorgenannten bei der Prüfung der Traßmörtel festgestellt werden, sind die Mörtelergiebigkeit, Putzfähigkeit und Frostbeständigkeit. Da die zu ihrer Bestimmung benutzten Verfahren von den bekannten bei anderen Bindemitteln zur Anwendung gelangenden nicht abweichen, dürfte sich ein näheres Eingehen auf sie erübrigen.

Außer diesen Laboratoriumsprüfungen ist es in der Praxis auch wohl noch üblich, das Maßgewicht des Trasses festzustellen. Hierbei soll das Hektolitergewicht (lose eingeschüttet) nicht mehr als höchstens 94 kg betragen.

Die Puzzolanen sind meistens dunkel gefärbt; beim Traß ist diese dunklere Färbung ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem viel heller gefärbten wilden Traß, welcher sich als lockere vulkanische Asche auf dem echten Traß aufgelagert findet und so gut wie gar keine hydraulischen Eigenschaften besitzt.

6. Einfluß des Mischverfahrens auf die Erhärtung von Kalktraßmörteln.

Daß die Art der Mischung der Kalktraßmörtel auf deren Erhärtung von wesentlichem Einfluß ist, hat Gary durch Versuche nachgewiesen. Verwendet wurden zwei bekannte Trasse aus dem Nettethal bezeichnet I u. II (Handelsware), die mit einem beliebigen zu Brei abgelöschten Stückkalk einmal mit der Hand, das andere Mal mit Steinbrücks Mörtelmischer zu kellengerechten Mörteln verarbeitet wurden. Beim ersten Verfahren wurde der steife Kalkbrei mit dem Traß in einer Schüssel mit einem Pistill gemischt und der entstehende Brei unter langsamem Zusetzen von Wasser gut durchgerührt. Dann wurde der Sand zugesetzt und die ganze Mörtelmasse nochmals gut durchgearbeitet. Nach dem zweiten Verfahren wurde der etwas verdünnte Kalkbrei und der Traß unter Anwendung von 20 Schüsseldrehungen in Steinbrücks Mörtelmischer gemischt und dem Gemisch dann noch so viel Wasser zugesetzt, daß die Steife gleich der beim ersten Verfahren war. Dann wurde der Sand zugesetzt und die ganze Masse nochmals mit 20 Schüsseldrehungen gemischt. Die so bereiteten Mörtel gingen glatt von der Kelle. Sie waren zusammengesetzt aus:

	Gewichtsteile		=	Raumteile	
	I	II		I	II
Traß	1,775	1,745	=	$1\frac{1}{2}$	
Kalkteig	1,413	1,413	=	1	
Normensand	1,547	1,547	=	1	

Für die nach Raumteilen zu mischenden Materialien wird im Materialprüfungsamt das arithmetische Mittel aus den Ge-

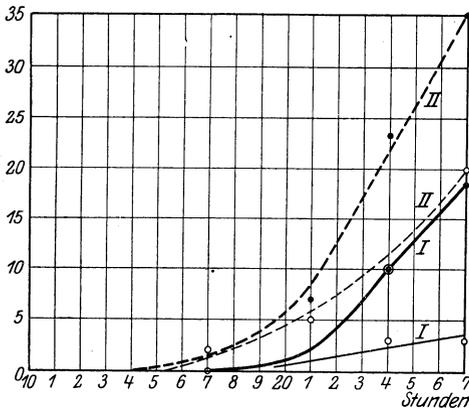


Fig. 13. Einfluß des Hand- und Maschinenmischverfahrens auf das Abbinden von Kalktraßmörteln.

wichten des lose eingelaufenen und des fest eingerüttelten Liters (bei Kalkteig das Gewicht des eingefüllten Liters) zugrunde gelegt. Die auf diese Weise ermittelten Gewichte entsprechen annähernd den beim Meßverfahren in der Praxis gewonnenen Einheitsgewichten. Die so hergestellten Mörtel wurden in Blechdosen gefüllt und der bekannten Probe mit der Vicatschen Nadel ausgesetzt. Die Eintauchtiefe der Nadel wurde innerhalb gewisser Zeitabschnitte festgestellt. In Fig. 13 sind als Ordinaten die Abstände

der Nadel vom Boden der Dose nach den als Abszissen aufgetragenen Zeiten verzeichnet. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf den Traß I, die gestrichelten auf den Traß II, die dünnen auf das Hand-

mischverfahren, die dicken auf das Maschinenmischverfahren. Die Überlegenheit des letzteren, was Gleichmäßigkeit und Schnelligkeit der Erhärtung anbetrifft, ist ersichtlich. Der Maschinenmörtel wird außerdem geschmeidiger und fließt besser von der Kelle.

In gleicher Weise wie der Traß würden die anderen natürlichen Puzzolanen, Puzzolanerde, Santorinerde, schließlich auch Infusorienerde (Kieselgur, Moler) anzuwenden und zu prüfen sein.

b) Künstliche Zuschlagstoffe (Puzzolanen).

Als sogenannte künstliche Puzzolanen gelten in erster Linie die im Wasser gekörnten (granulierten) Schlacken der Hochöfen, die bei der Herstellung von Gießerei-Roheisen fallen und neben den Hüttenwerken oft zu gewaltigen Hügeln aufgehäuft sind.

Neben den Schlacken vermögen aber auch noch andere Stoffe die Kalkmörtel mehr oder minder wasserhärtend zu machen, z. B. die bei der Alaunfabrikation gewonnenen kieselsäure- und tonerereichen Rückstände (sogenannte Si-Stoffe) und unter Umständen auch schwach gebrannter Ton (Ziegelmehl).

Kennzeichnend für alle künstlichen Puzzolanen ist das Vorhandensein freier (verbindungs-fähiger) Kieselsäure neben beträchtlichen Mengen Tonerde. Für die Auswahl der Hochofenschlacken kommen noch andere Gesichtspunkte in Betracht:

a) Die Schlacke soll basisch sein, in dem Sinne, daß der Quotient $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ nicht kleiner als 1 ist¹⁾.

b) Die Schlacke soll möglichst reich an Tonerde sein.

c) Die Schlacke soll möglichst arm an Mangan, Magnesia und Schwefel (Schwefelcalcium) sein.

d) Die Schlacke soll weißglühend in schnell fließendes kaltes Wasser geleitet oder sonst in geeigneter Weise plötzlich abgeschreckt worden sein.

Die chemische Zusammensetzung gut geeigneter Schlacken gibt Schoch wie folgt an:

SiO_2	25—36%	CaO	30—50%
Al_2O_3	10—22	MgO	bis 3
Fe_2O_3	bis $1\frac{1}{2}$	CaSO_4	bis 2
FeO	bis 2	CaS	bis 3
MnO	bis 3	KNaO	. . .

Für die Herstellung von Kalk-Puzzolanmörteln genügt nicht die einfache Mischung beider Körper, um ein wasserhärtendes Bindemittel zu erzeugen, es muß vielmehr eine innige Mahlung beider stattfinden. Man darf also nicht die granulierten Hochofenschlacke an sich als Puzzolane ansprechen, sondern diese gilt als Schlackensand und bildet als solche einen wertvollen Mörtelstoff. Über die Verwendbarkeit des

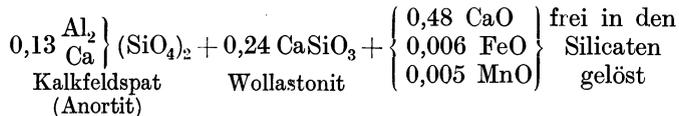
¹⁾ Nach Passow (Hochofenzement, Berlin 1913, Tonind.-Ztg., Verlag) sollen basische Hochofenschlacken auf 1 Gewichtsteil Säuren, lösliche Kieselsäure und Tonerde 1 Gewichtsteil Basen, Kalk und Magnesia enthalten, sie sind jedoch noch verwertbar, wenn bei hohem Tonerdegehalt der Gehalt an Basen etwas unter der angegebenen Grenze liegt. Früher (1900) vertrat Passow auch den Standpunkt „entglaste“ Schlacke sei ungeeignet.

Schlackensandes für die Zementfabrikation wird weiter unten gesprochen werden. In der Mühle hergestellte Mischungen aus Kalkhydrat und granulierter Hochofenschlacke nennt man Puzzolanzement und beim Überwiegen der Schlacken Schlackenzement, in Wirklichkeit gehören diese Bindemittel aber unter die hydraulischen Kalker.

Eine Hochofenschlacke, die Tetmajer als zu Schlackenzement vorzüglich geeignet bezeichnete, enthielt:

SiO_2	—	30,55%	=	0,51	Äquivalent
Al_2O_3	—	13,68%	=	0,13	„
CaO	—	48,06%	=	0,86	„
FeO	—	0,43%	=	0,006	„
MnO	—	0,34%	=	0,005	„

Alle Schlacken werden bei reduzierendem Feuer geschmolzen, darauf verweist schon das Vorhandensein der Metalle in Form von Oxydul. Sie sind Metasilicate; die obige Schlacke läßt sich nach Jex schreiben:



Die außerordentliche Verschiedenheit der Schlacken, die vom Ofengang abhängig ist, der sie als Abfall erzeugt, erfordert deren genaue chemische Untersuchung. Soweit diese nicht bereits unter dem Kapitel Kalk besprochen ist, wird dies unter dem Kapitel Ton geschehen.

Canaris jun. schreckte feuerflüssige Hochofenschlacke in Kalkmilch ab und erzielte damit zwar keine chemische Bindung des Kalkes, wohl aber eine Lockerung des Molekulargefüges. Die Schlacke nahm bei einem Versuche nur 1% Kalk auf, aber sie war viel reaktionsfähiger geworden und löste sich in Säuren sofort auf (Tonind.-Ztg. 1904, 1339).

Auch Si-Stoffe sind Abfälle aus chemischen Fabriken und bedürfen vor der Verwendung sorgfältiger Prüfung. Lundteigen (Tonind.-Ztg. 1896, 516) versetzt 1 Teil gelöschten Kalk mit 2 Teilen eines von ihm S-Stoff genannten natürlichen traßähnlichen Körpers angeblich aus Amerika mit 6 Teilen Sand und ermittelte für diese Mischung bei Erhärtung unter Wasser

Zugfestigkeit nach 7 Tagen 2,35 kg/qcm

„ „ 28 „ 13,51 „

Er fand, daß auch Zement-Kalkmörtel durch Zusatz dieses Stoffes wesentlich verbessert werden.

Im staatlichen Materialprüfungsamt Dahlem wurde die Zusammensetzung eines geeigneten Si-Stoffes wie folgt gefunden (Mitt. 1912, Heft 3, S. 133):

Glühverlust	6,04
Kieselsäure, unlöslich	22,49
Kieselsäure, aufgeschlossen	58,19
Tonerde	15,96
Schwefelsäureanhydrid	2,91
Rest (nicht bestimmt)	0,45

Das Raumgewicht dieses Stoffes betrug 0,386.

Der zu den Mischungen verwendete Wasserkalk schwankt im Raumgewicht zwischen 0,550 und 0,702.

Der Zusatz von Si erhöhte die Erhärtungsfähigkeit der Kalke beträchtlich. Zusatz von Portlandzement wirkte weniger fördernd auf die Erhärtungsfähigkeit der Kalke als Si-Stoff.

Versuche über den Zusatz von Si-Stoff, Traß und Infusorienerde zu Zementmörteln haben erwiesen, daß die Infusorienerde die am wenigsten wirksame Puzzolane ist (Mitt. 1904, 220).

Gary (Mitt. 1903, S. 110) hat nachgewiesen, daß eine von Lundteigen vorgeschlagene Formel zur Wertbestimmung der Puzzolane irreführend ist.

Die technischen Prüfungen der unter Verwendung von Puzzolanen irgendwelcher Art hergestellten Bindemittel, Puzzolan- oder Schlackenzemente vollziehen sich wie die der nachstehend aufgeführten anderen unter Wasser erhärtenden Bindemittel (hydraulischen Kalke), insbesondere auch die wirklichen Zemente unter gleichen Formen, wie sie unter dem Kapitel Portlandzement beschrieben sind.

Merkmalbestimmungen lassen sich wegen der großen Verschiedenheit der Mischungen nicht allgemein festsetzen. Spezifisches Gewicht und Raumgewicht schwankten innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Der Glühverlust läßt sich bei Schlackenbindemitteln nicht bestimmen, da er durch Oxydationsvorgänge während des Glühens stark beeinflußt wird.

Da der Kalk in Form von Kalkhydrat zugeschlagen wird, so ist zu prüfen, ob auch vollständige Hydratisierung desselben stattgefunden hat und nicht etwa Körnchen von Ätzkalk nachgeblieben sind. Dieselben würden sonst leicht durch nachträgliches Ablöschen die Festigkeit des Mörtels erheblich beeinträchtigen und zu dem sogenannten „Treiben“ führen können. Geringe Mengen solcher Ätzkalkkörnchen schaden im Mörtel nicht wesentlich, da sie bei schwachem Treiben zunächst nur die Hohlräume ausfüllen. Größere Mengen dagegen rufen Spannungen im Mörtel hervor, welche sich durch Verkrümmungen und Rissebildung äußern und bis zur vollständigen Zerstörung der Mörtelproben führen können. Man hat also bei der Untersuchung von Puzzolan- und Schlackenzementen besonders auch auf „Raumbeständigkeit“ zu prüfen. Tadellose Schlackenzemente sollen nicht nur im Wasser und an der Luft vollkommen raumbeständig sein, d. h. also ihre bei der Verarbeitung erhaltene Form auch dauernd beibehalten, sondern sie sollen auch schärfere Proben wie die dreistündige Dampfdarre und die dreistündige Kochprobe vollkommen bestehen, ohne irgendwelche Verkrümmungen oder Netz- bzw. Kantenrisse aufzuweisen.

Da indessen alle Puzzolan- und Schlackenzemente meist sehr langsam abbinden, so dürfen besonders die „beschleunigten“ Prüfungen jedenfalls nicht vor erfolgtem Abbinden vorgenommen werden.

Als Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem einfachen Luftkalk kann die Festigkeit dienen, da auch der reine Puzzolanmörtel an sich, also ohne Sandzusatz, erhebliche Festigkeiten erreicht und selbständig erhärtet.

Die Mörtelfestigkeiten in der Mischung 1 Schlackenzement : 3 Sand betragen nach Schoch bei 7 tägiger Luftlagerung und folgender 21 tägiger Wasserlagerung:

	Erhärtungsdauer	Zugfestigkeit kg/qcm	Druckfestigkeit kg/qcm
Schnellbinder	7 Tage	8	—
	28 „	12	120
Mittel- und Langsambinder	7 „	12	—
	28 „	18	180

Die Ursachen der Zerstörung der unter Wasser erhärtenden Mörtel können nach Le Chatelier sein: Verwitterung gewisser Hydrate durch Wärme und Trockenheit, Ablösen durch Wasseraufnahme bei verschiedenen hochbasischen Erzeugnissen, Zersetzung von Kalksalzen durch Auflösung, und Zersetzung im Meerwasser durch Magnesiumsalze.

Den unter Verwendung von Puzzolanen hergestellten Bindemitteln wird eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Salzlösungen nachgerühmt.

F. Wassermörtel.

Ein besonderer Ausschuß des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten, dem die Aufgabe gestellt war, einheitliche Benennungen der hydraulischen Bindemittel festzusetzen, um damit der Verwirrung auf dem Baumarkte durch allerlei phantasievolle, häufig irreführende Bezeichnungen entgegenzuwirken, hat folgendes Schema aufgestellt (s. S. 833), aus dem die Eigenart und die Verwandtschaft der unter Wasser (selbständig) erhärtenden Bindemittel untereinander leicht ersichtlich ist.

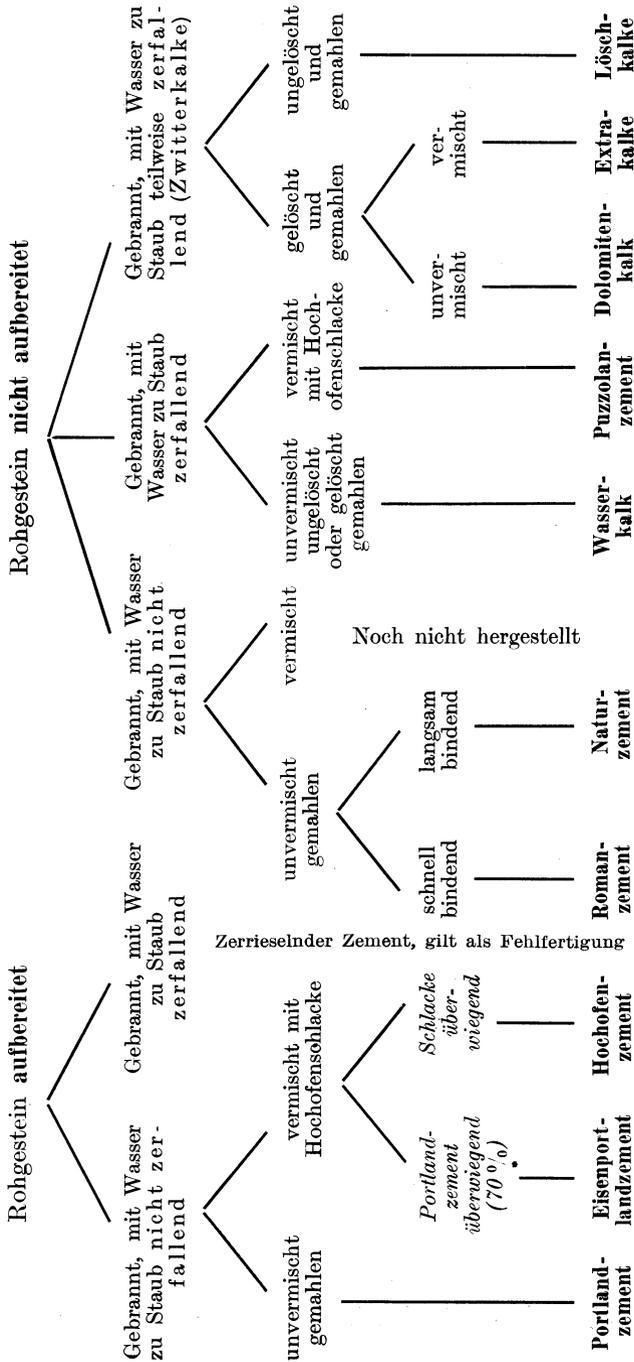
Begriffserklärungen.

Nach dem nachstehenden Schema lassen sich für die einzelnen Bindemittel unter Berücksichtigung der mehr oder minder sorgfältigen Aufbereitung folgende Begriffserklärungen aufstellen, die gleichzeitig Hinweise geben, wo die chemische und die technische Prüfung etwa einzusetzen hat.

Hydraulischer Löschkalk.

Hydraulische Kalke entstehen durch Erhitzen von Kieselkalcken oder Kalkmergeln bis zum Garbrand. Sie zerfallen, mit Wasser benetzt, ohne erhebliche Raumvergrößerung und unter geringer Erwärmung zu mehr oder weniger feinem Pulver. Der Löschvorgang ist der gleiche wie beim Weißkalk, nur bildet sich neben dem entstehenden pulverförmigen Kalkhydrat ein je nach den Beimengungen von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd usw. mehr oder weniger fein zerteiltes Gemenge

Unter Wasser erhärtende Bindemittel.



sogenannter Hydraulefaktoren, das sind solche Stoffe, die, durch Kalk aufgeschlossen, diesen zur Erhärtung unter Wasser befähigen.

Die durch Brennen eines gleichmäßig zusammengesetzten silicat-haltigen Kalksteines erzeugten hydraulischen Kalke sind äußerst innige Mischungen mit oft sehr feinem Korn aus Fettkalk und Kieselsäure, sowie Kieselsäureverbindungen, namentlich Tonerdesilicat. Stellt man alle möglichen Kalke in einer Reihe so auf, daß die Fettkalke die unterste Stufe einnehmen, so bauen sich über ihnen die hydraulischen Kalke nach ihrem Gehalt an hydraulisch wirksamen Bestandteilen auf. Je reicher oder ärmer sie daran sind, um so näher stehen sie entweder dem Zement oder dem Fettkalke.

Extra-Kalke sind hydraulische Kalke, deren Bindefähigkeit durch Zumahlen (oder auch durch bloße Beimischung) von wassergekörnter Hochofenschlacke, Si-Stoff und ähnlichen tonerde- und kieselsäure-reichen Zuschlägen erhöht wird.

Dolomitenkalke (Grau- und Schwarzkalke). Unter den Begriff der hydraulischen Kalke fallen auch die aus dolomitischen Kalken (magnesiahaltigem Gestein) erbrannten, mit Wasser nur unvollkommen ablöschenden Erzeugnisse, die, wie manche andere hydraulische Kalke, in gemahlenem Zustande in den Handel gebracht und vor der Verwendung längere Zeit eingesumpft werden müssen, um nachträgliches Treiben zu vermeiden.

Alle hydraulischen Kalke binden langsam ab, und zwar sowohl an der Luft wie unter Wasser. Von den bei höheren Wärmegraden gebrannten Bindemitteln unterscheidet sich der hydraulische Kalk durch den höheren Glühverlust (meist über 8%). An der Luft erhärten hydraulische Kalke wesentlich schneller als Luftkalke, unter Wasser wesentlich langsamer als Portlandzemente und seine Verwandten. Sie erhärten besser, wenn sie nicht sofort nach dem Anrühren unter Wasser gebracht, sondern erst noch eine Zeit lang zum Erstarren in der Luft belassen werden.

Hydraulische (Wasser-) Kalke. Bindemittel, die aus vorwiegend kalkhaltigem Rohgestein (Kalkstein, Mergel) erbrannt werden und mit Wasser befeuchtet, teilweise zu Staub zerfallen. Sie kommen unvermischt als löschtfähige Stücke in den Handel oder werden nach dem Löschen gemahlen und ohne Beifügung von Zusätzen gehandelt.

Nach den Leitsätzen des Vereins deutscher Kalkwerke 1911 werden hydraulische Kalke durch Brennen von Kalksteinen unterhalb der Sintergrenze gewonnen. Beim Trockenlöschen zerfallen sie unter Wärmeentwicklung zu Pulver, oft jedoch nicht vollständig. Diese Kalke werden häufig nach dem Löschen gesiebt und die nicht löschtbaren Teile gemahlen. Ungelöschter gemahlener Kalk ist als „gemahlener ungelöschter hydraulischer Kalk“ zu bezeichnen, um Verwechslungen mit trockengelöschtem Kalk zu vermeiden.

Glühverlust bis 10%.

Puzzolanzement (Schlackenzement). Nach der Begriffserklärung des Österreichischen Ingenieur- und Architektenvereines ist Schlackenzement ein Erzeugnis, welches aus gekörnter, basischer

Hochhofenschlacke und aus pulverförmigem Kalkhydrat durch Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit und innigster Mischung gewonnen wird.

Zur Regelung technisch wichtiger Eigenschaften des Schlacken-zementes ist ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2⁰/₀ des Gewichtes ohne Änderung des Namens zulässig.

In Deutschland führen diese Zemente seit den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts den Namen **Puzzolan-zement**. Sie binden unter mäßiger Erwärmung langsam ab und eignen sich für Wasserbauten oder Luftbauten, die keine hohe Anfangsfestigkeit erfordern und in der Erhärtung langsam fortschreiten. Während der Erhärtung müssen die Puzzolan-zementmörtel vor dem Austrocknen bewahrt werden, weil sie sonst schwindrissig werden und dem Zerfall entgegengehen. Das spezifische Gewicht der Puzzolan-zemente beträgt meist weniger als 2,8 und ihr Glühverlust schwankt in weiten Grenzen je nach der Beschaffenheit der verwendeten Zuschlagstoffe, ist auch, wie bereits erwähnt, schwer bestimmbar.

Römischer Zement (Romanzement). Romanzement nannten zuerst die Engländer den aus dem Brennen der Kalknieren des Themsetones erzeugten Wassermörtel, weil er dem Puzzolanmörtel der alten Römer gleichwertig befunden wurde. Nach Feodor Ast sind Romanzemente hydraulische Bindemittel, die man aus passend zusammengesetzten Kalkmergeln, wie sie die Natur an manchen Orten darbietet, erbrannt. Diese Kalkmergelarten müssen mehr als 0,6 Gewichtsteile Tonerdesilicate auf 1 Gewichtsteil Kalk enthalten und nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Brennen bei Überbrausen mit Wasser nicht mehr ablösen und zu Pulver zerfallen, sondern ihre Form bewahren. Die Bindezeit schwankt zwischen einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

Die Romanzemente werden unterhalb der Sinterung gebrannt. Würde man zu Romanzementen geeignete Mergel bis zur Sinterung brennen, so ginge die Lösch- und Abbindefähigkeit der Erzeugnisse zurück und es entstünden leicht „Treiber“, d. h. solche Zemente, die innerhalb einer gewissen Zeit wesentliche Raumvergrößerung erleiden und für Bauwerke gefährlich sind.

Der Glühverlust der römischen Zemente liegt selten über 5⁰/₀.

Naturzement. Das wenigstens bis zur annähernden Sinterung gebrannte Rohgestein zerfällt angenäht nicht zu Staub und kommt gemahlen, ungemischt in den Handel.

Nach den bisherigen Begriffen sind Naturzemente aus dem Portlandzement-Rohmehl ähnlich zusammengesetzten Naturgesteinen durch unmittelbares Brennen bis zur Sinterung und nachfolgendes Feinmahlen hergestellte Erzeugnisse, die jedoch infolge der Unverbürgbarkeit einer durchgängig gleichmäßigen Zusammensetzung des verwendeten Gesteins keine völlige Sicherheit für gleichmäßige Eigenschaften bieten. Auch die Naturzemente sollen nicht weniger als 1,7 Gewichtsteile Kalk auf 1 Gewichtsteil Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd haben und in länger als einer halben Stunde abbinden.

Portlandzement. Der Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel mit nicht weniger als 1,7 Gewichtsteilen Kalk (CaO) auf 1 Gewichtsteil Kieselsäure (SiO_2) + Tonerde (Al_2O_3) + Eisenoxyd (Fe_2O_3), hervorgegangen aus feiner Verteilung und inniger Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindestens zur Sinterung und Zerkleinerung des so gewonnenen Brennproduktes bis zur Mehlfeinheit. Diesem technisch einheitlichen Erzeugnis dürfen zur Regelung der Abbindezeit 3% andere Stoffe zugesetzt werden. Portlandzement soll nach den deutschen Normen von 1909 folgenden Anforderungen genügen:

1. Das spezifische Gewicht soll bei ausgeglühtem Zement mindestens 3,1 betragen;
2. der Magnesiumgehalt soll höchstens 5% betragen;
3. der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid soll nicht höher als 2,5% sein, auf den geglühten Zement berechnet.

Norwegen hat im Jahre 1917 neue Normen für Zement aufgestellt, in denen für in Salzsäure Unlösliches eine obere Grenze von 1,5% und als Glühverlust 4% festgelegt worden ist, während die deutschen Normen Höchstgrenzen für Unlösliches und Glühverlust nicht enthalten.

Erzzement. Erzzement ist ein nach Angaben von W. Michaelis gefertigter Portlandzement, der sich im wesentlichen durch seine chemische Zusammensetzung vom gewöhnlichen Portlandzement unterscheidet, indem der größte Teil der Tonerde der Rohmischung durch Eisenoxyd ersetzt wird. Der Unterschied ergibt sich durch Vergleich der nachstehenden Analysen. A sind die mittleren Analysenzahlen deutscher Portlandzemente, B ist die chemische Zusammensetzung des von der Portlandzementfabrik „Hemmoor“ im großen hergestellten Erzzementes, dem man besondere Widerstandsfähigkeit gegen Angriffe des Meerwassers zuschreibt.

	A ¹⁾	B
Kalk	65,59—58,22	64,04
Kieselsäure	25,53—19,80	23,26
Eisenoxyd	4,47— 2,19	8,20
Tonerde	9,11— 4,16	1,67
Magnesia	2,89— Spuren	0,66
Schwefelsäure	2,19— 0,19	1,88
Kalk (Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd) . . .	2,20— 1,71	1,933

Eisenportlandzement. Mit Eisenportlandzement bezeichnet man Erzeugnisse, die mit oder ohne Verwendung granulierter basischer Hochofenschlacke im Rohmehl hergestellt sind, und zwar aus einem Gemisch von Portlandzementklinker, den man möglichst kalkreich zu halten sucht, und aus Hochofenschlacke, die mit dem Klinker zusammen oder getrennt von diesem gemahlen und dem Klinkermehl nachträglich zugemischt wird. Die Menge des Schlackenzusatzes soll nicht mehr als 30% des Gesamterzeugnisses betragen. Die Eigenschaften des Eisenportlandzementes sind im wesentlichen die gleichen, wie die des Port-

¹⁾ Portl.-Zement 1905, 13.

landzementes. Das spezifische Gewicht ist infolge des Schlackenzusatzes etwas niedriger, der Glühverlust etwas höher als die der reinen Portlandzemente. Zusätze zur Regelung der Bindezeit sind mit 3% der Gesamtmasse begrenzt.

Hochofenzement. Hochofenzemente sind innige Gemische von Hochofenschlacke mit kalkreichen Portlandzementklinkern, in denen erstere überwiegt. Die Schlacken sollen der folgenden Anforderung entsprechen:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3} > 1.$$

Sie sollen nicht mehr als 5% Manganoxyd (MnO) haben. Zusätze zu besonderen Zwecken, namentlich zur Regelung der Abbindezeit, sind in Höhe von 5% der Gesamtmasse begrenzt, um die Möglichkeit von Zusätzen lediglich zur Gewichtsvermehrung auszuschließen.

Den Hochofenzementen ähnlich ist Passow- (Hansa-) Zement und Hercyniazement.

Passow will durch Granulieren von geeigneter flüssiger Hochofenschlacke im Luftstrom ein portlandzementähnliches Erzeugnis herstellen und Hercyniazement wurde nach Colloseus durch Behandeln heißflüssiger Hochofenschlacke mit Lösungen alkalischer Stoffe (D.R.P. 189144) erzeugt. Lösungen der Salze der Alkalien oder Mischungen derselben werden unter Druck in den feuerflüssigen, gegebenenfalls fein verteilten Schlackenstrom so eingespritzt, daß das Lösungsmittel in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft.

Beide Erfinder benutzen gegebenenfalls Zusätze von Portlandzementklinkermehl zu ihren Erzeugnissen.

Sandzement. Portlandzemente, denen beim Mahlen oder nachher fein gemahlener Quarzsand zugesetzt worden ist, bezeichnet man mit dem Namen Sandzement. Das spezifische Gewicht der Sandzemente ist niedriger als das der reinen Portlandzemente, der Glühverlust annähernd derselbe.

Andere gemischte Zemente. Außer Hochofenschlacken und Quarzsand hat man auch andere Stoffe dem Mehl aus guten Portlandzementklinkern zuzusetzen versucht. So hat man z. B. in England vor Jahren in großem Maßstabe dem Portlandzement Zusätze von gemahlenem Kalkstein (Kentish Ragstone) gegeben. Gute Zementklinker vertragen derartige Zusätze, falls sie nur fein genug gemahlen sind, in erheblichen Mengen, ohne daß die Festigkeit proportional der Menge der Zusätze herabgeht. Erst beim Übersteigen gewisser Grenzen, deren Höhe abhängig ist von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Klinkermehles und von der Feinheit der Mahlung des Zusatzstoffes treten wesentliche Festigkeitsverminderungen ein. Da mit geringen Ausnahmen die Möglichkeit besteht, das fertige Erzeugnis auf seine Eigenschaften zu prüfen, ist gegen die Verwendung von Zusatzstoffen zum Zementklinker technisch nichts einzuwenden. Im Interesse des realen Geschäftsverkehrs muß man indessen fordern, daß alle gemischten Zemente mit einem Namen bezeichnet werden, der erkennen läßt, daß dem Zement irgendwelche Zusätze gegeben sind. Als Portlandzemente dürfen solche gemischten Zemente nicht gehandelt werden.

a) Der eigentliche hydraulische Kalk.

Unter den natürlichen hydraulischen Kalken stehen sich der eigentliche hydraulische Kalk, der Naturzement und der Romazement sehr nahe, so daß sie fast unmerklich ineinander übergehen.

Zur Unterscheidung ist die chemische Untersuchung notwendig, um den Tongehalt, das einzige charakteristische Merkmal, das die Löslichkeit beeinflußt, festzustellen.

Die einfache Calcimeterprüfung auf kohlen-sauren Kalk oder diejenige auf Kohlensäure ist hier nicht immer maßgebend, weil ja auch brauchbares dolomitisches Material vorliegen kann, welches anders zu beurteilen ist.

Die chemische Analyse darf sich nicht nur auf Feststellung des Gesamtgehaltes an Silicaten (Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd) beschränken, sondern sie soll diese drei Bestandteile auseinanderhalten. Demgemäß ist auch der Gang der Analyse ein wesentlich anderer als beim Luftkalk.

Analyse des hydraulischen Kalkes. Zunächst wird von dem bei 105° C getrockneten Material der Glühverlust in derselben Weise wie beim Luftkalk (S. 797) bestimmt und dann der Glührückstand mit Salzsäure zersetzt. Die salzsaure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade bis zur vollkommnen Trockne eingedampft, wobei der nach und nach sich ausscheidende Rückstand gut mit einem Glasstabe zu verreiben ist, bis er sich zu lockeren, kleinen Bröckchen zusammenballt. Alsdann wird die Porzellanschale nebst Inhalt in einen Thörnerschen Trockenschrank gebracht und nochmals bei 125° C mindestens zwei Stunden lang bis zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und Abscheidung der Kieselsäure nachgetrocknet.

1. Kieselsäure + Rest. Nach dem Trocknen läßt man abkühlen, betupft den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen. Dann füllt man die Schale bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und filtriert. Das Filtrat wird in einem Literkolben aufgefangen und nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt.

Ist der Niederschlag rein weiß, und hat man sich überzeugt, daß kein Sand darin ist (Knirschen unter dem Glasstab in der Porzellanschale!), so kann man ihn direkt noch feucht zur Einäscherung bringen. Dies muß aber vorsichtig geschehen, da Kieselsäure sehr leicht ist und gern zerstäubt. Nach vollständiger Einäscherung des Filterpapiers wird dann die Kieselsäure zur gänzlichen Austreibung ihres Wassers etwa 7—8 Minuten auf dem Gebläse geglüht.

Zeigt dagegen die Kieselsäure eine gelblich-graue Verfärbung, und hat man Sand festgestellt, so muß nochmals eine Scheidung zwischen löslicher, d. h. verbindungsfähiger Kieselsäure und dem unlöslichen, d. h. unwirksamen Rest bzw. Sand erfolgen. Zu diesem Zwecke bringt man den Niederschlag mitsamt dem Filter, ohne es einzuäschern, in dieselbe Porzellanschale zurück und erwärmt unter Zusatz von 200 ccm 10%iger Sodalösung (wasserfreier Soda!) etwa 1 Stunde auf dem Wasser-

bade. Die lösliche Kieselsäure wird hierbei vollständig wieder aufgelöst, und man gewinnt als Rückstand den unwirksamen Rest bzw. Sand. Dieser wird wie vorher durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und dann nochmals mit heißer Sodalösung behandelt. Nunmehr wird vollständig abfiltriert. Im Filter, welches noch feucht verbrannt wird, bleibt Sand und Unlösliches. Die beiden vereinigten Filtrate dagegen enthalten die gelöste, wirksame SiO_2 .

Dieses gemeinsame Filtrat wird angesäuert, wiederum zur Trockne eingedampft und bei 125°C zwei Stunden lang getrocknet. Darauf wird der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure betupft, über Nacht stehen gelassen und darauf am nächsten Tage erst durch Dekantieren und dann im Filter mit heißem Wasser ausgewaschen.

Mit Ätzalkalien darf man hier nicht arbeiten, da Lunge und Millberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 393; 1897) in einer ausgedehnten Versuchsarbeit nachgewiesen haben, daß Ätzalkalien auch die quarzige, unwirksame Modifikation der Kieselsäure erheblich angreifen.

Das ursprüngliche Filtrat von Kieselsäure + Sand und Unlöslichem im Literkolben wird nun zu 400 ccm, 300 ccm und 300 ccm herauspipettiert und in Bechergläser von 800 bzw. 600 ccm Fassungsvermögen gebracht. Hiervon werden die 400 ccm zur Bestimmung der Gesamt-sesquioxyde, des Kalkes und der Magnesia, die ersten 300 ccm zur Trennung der Sesquioxyde (Tonerde und Eisenoxyd) und die anderen 300 ccm zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

2. Sesquioxyde (Tonerde + Eisenoxyd). Die 400 ccm des Kieselsäurefiltrates werden mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, und bis zum Kochen erhitzt. Während des Kochens werden dann sofort Tonerde und Eisenoxyd mittels eines ganz geringen Überschusses von (kohlen-säurefreiem) Ammoniak gefällt. Man gibt so lange Ammoniak tropfenweise hinzu, bis ein Farbenumschlag ins Rotbraune erfolgt, d. h. nahezu neutralisiert ist. Dann genügt für die eigentliche Ausfällung ein ganz geringer Überschuß von Ammoniak¹⁾. Zu viel Ammoniak würde etwas Tonerde wieder in Lösung bringen. Der Zusatz von Chlorammon vor der Fällung ist nur bei sehr viel Magnesia nötig. Nach dem Fällen wird das Becherglas sofort vom Feuer genommen, worauf sich der Niederschlag rasch absetzen wird. Der Niederschlag wird so schnell wie nur irgend möglich abfiltriert und ohne Dekantieren mit heißem Wasser direkt im Filter ausgewaschen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß dabei der Niederschlag durch den Wasserstrahl der Spritzflasche immer wieder aufgerührt wird. Andernfalls legt sich die schleimige Tonerde zu dicht auf das Papier und hindert das rasche Filtrieren. Aus diesem Grunde ist auch streng zu vermeiden, daß der Niederschlag unausgewaschen etwa über Nacht im Filter verbleibt und erst am nächsten Tage ausgewaschen wird. Nach beendetem Auswaschen wird der Niederschlag noch feucht im Platintiegel bei heller Rotglut eingeäschert und

¹⁾ Vgl. hierüber auch oben S. 784 und folgende, wo nachgewiesen ist, daß z. B. bei dem Verfahren nach Blum (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 635; 1889) ein nicht allzugroßer Überschuß von Ammoniak unschädlich ist.

als $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ gewogen. Zu scharfes Glühen ist hierbei zu vermeiden, da sonst ein Teil des Eisenoxyds leicht in Eisenoxyduloxyd übergeht. Ergebnis: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

3. In dem Filtrate von den Gesamtsesquioxyden werden dann nach erfolgter Ansäuerung mit Salzsäure der Kalk und die Magnesia bestimmt, wie bereits S. 787 beschrieben.

4. Trennung von Tonerde und Eisenoxyd. Der zweite Teil des Filtrats von der Kieselsäure, 300 ccm, wird zur Bestimmung des Eisenoxyds verwendet, wofür verschiedene Verfahren in Anwendung sind:

a) Eisenoxyd wird gewichtsanalytisch durch Fällen mit Kalilauge aus salzsaurer Lösung (in der Platinschale), Tonerde aus der Differenz bestimmt.

β) Die Sesquioxyde werden mit KHSO_4 aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser und wenig Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak das Eisen durch Schwefelammon gefällt, das Schwefeleisen in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt.

γ) Die Sesquioxyde werden mit Ammoniak gefällt und wieder in Salzsäure gelöst. Die eine Hälfte wird nochmals mit Ammoniak gefällt, Fe_2O_3 mit KHSO_4 aufgeschlossen, in HCl gelöst und mit H_2S reduziert, H_2S im CO_2 -Strom fortgekocht, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und die Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. — Die andere Hälfte wird direkt in salzsaurer Lösung mit H_2S reduziert und dann wie vorstehend weiterbehandelt.

δ) Die Sesquioxyde werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die eine Hälfte wieder gefällt, mit KHSO_4 aufgeschlossen, die Lösung mit Zink reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert. — Die andere Hälfte wird direkt reduziert und ebenso titriert.

ε) Das Eisen wird elektrolytisch abgeschieden, in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Über Bestimmung von Eisen in kleinen Mengen vgl. noch Bd. I, S. 551 u. 857. — Ferner lese man über vergleichende Bestimmungen noch Tonind.-Ztg. 1908, 1609 nach, wo die Methoden mit Zinnchlorürlösung, mit Natriumthiosulfatlösung und mit Kaliumpermanganatlösung mit der Rothaschen Äthermethode verglichen werden.

5. Handelt es sich darum, neben dem Gehalt an Eisenoxyd auch noch etwa vorhandenes Eisenoxydul zu bestimmen, so nimmt man von der nur bei 100°C getrockneten, aber nicht geglühten Ausgangsmenge 2 g und zersetzt diese in einem Kölbchen mittels Schwefelsäure unter steter Zufuhr von Kohlendioxyd¹⁾. Hiernach spült man die trübe Flüssigkeit in einen Kolben von 400 ccm Fassungsvermögen, in welchen man vorher 1 g Natriumbicarbonat eingegeben hat, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Dann läßt man absetzen, pipettiert 200 ccm heraus und titriert sofort mit Permanganatlösung, um FeO zu erhalten. Die restlichen 200 ccm Flüssigkeit filtriert man ab, reduziert sie wie oben vollends mit Zink und titriert wiederum mit

¹⁾ Über einen kleinen Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat von Barge hat Schoch in der Tonind.-Ztg. 1896, 887 berichtet.

Permanganatlösung. Man hat damit nebeneinander Fe_2O_3 und FeO bestimmt.

6. Der dritte Teil des Filtrats von der Kieselsäure wird in derselben Weise, wie Bd. I, S. 697 beschrieben, zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Hat man es mit stark bituminösem Gestein zu tun, so ist es wohl angebracht, auch die Bestimmung auf Bitumen vorzunehmen.

Die Analyse hat nun zunächst nur gezeigt, in welcher Menge dem Kalkstein Ton beigemischt ist. Einen sicheren Schluß auf Unterscheidung des vorliegenden Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk, Naturzement und Romanzement läßt sie aber nicht zu, nicht einmal einen solchen auf Brauchbarkeit des Materials; hierfür ist die Kenntnis der Herstellung des Materials und seine technische Prüfung unerlässlich.

Der Tongehalt ist nur dann wirksam, wenn er gleichmäßig durch die ganze Masse des Gesteins verteilt ist, und nicht etwa, wenn er, wie das auch wohl vorkommt, in Form von Nestern oder Adern darin enthalten ist.

Über die Untersuchung von Mergeln für hydraulische Zwecke gibt die ausgedehnte Untersuchung von Lunge und Schochor-Tscherny (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 481; 1894) ausreichende Unterlagen.

Das Material wird in grobkörnigem Zustande 2 Stunden lang bei Weißglut geglüht, dann feinst gepulvert und erst mit verdünnter Salzsäure (1 : 3), dann mit 5%iger Sodalösung gekocht. Es müssen sich danach in den beiden Flüssigkeiten die gesamte aufgeschlossene Kieselsäure und Silicate finden, während das unaufgeschlossene Silicat und die unlösliche Kieselsäure als Rückstand verbleiben. Letztere soll dann, gleichsam als „negativer“ Wertfaktor, getrocknet und geglüht einen möglichst geringen Bruchteil des Mergels bilden.

Zur Unterscheidung des Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk, Naturzement oder Romanzement können Lösungsversuche benutzt werden, die indessen ziemliche Übung erfordern. Die Versuche werden mit heißem Wasser und in verdecktem Gefäß ausgeführt, um die Umsetzungswärme gehörig auszunutzen. Oftmals geht die Hydratisierung erst flott vonstatten, wenn man zur Kontaktwirkung zuerst ein Stückchen reinen Ätzkalk hydratisiert und darauf dann die Stücke hydraulischen Kalk auflegt.

Die eigentlichen hydraulischen Kalke und manche Naturzemente löschen nach Wasserbenetzung noch mehr oder minder zu Hydrat ab. Kleine, nicht zu Pulver zerfallene Knötchen weisen auf Tonnerter oder Sand und Steine im Material hin. Sand und Steine wirken verschlechternd auf die Güte des hydraulischen Kalkes. Tonknötchen dagegen können nach Zerreiben und Untermischen unter das Hydratpulver zuweilen sogar die Bindefähigkeit erhöhen.

Bildet der hydraulische Kalk ein homogenes Gemenge, so hängt die Güte wesentlich von dem Gehalt an Kieselsäure ab. So besteht z. B. der berühmte Chaux du Teil fast ausschließlich aus kieselsaurem

Kalk, während Tonerde und Eisenoxyd fast verschwinden. Man nennt darum solche Materialien auch wohl direkt „Kieselkalke“.

Während solche Gesteinsmaterialien für hydraulischen Kalk sehr wertvoll sind, befriedigen sie nicht im selben Maße bei Verwertung zur Zementfabrikation, da der hohe Gehalt an Kieselsäure sehr leicht das Zerrieseln der Klinker bewirkt.

Im übrigen entscheiden über die Güte eines hydraulischen Kalkes einzig und allein die technischen Prüfungen auf Raumbeständigkeit und Festigkeit.

Die Eigenfestigkeit der hydraulischen Kalke ist gering. Demgemäß nimmt die Sandfestigkeit, d. h. die Fähigkeit, größere Mengen Sand fest zu verkitten, gegenüber dem Luftkalk ab; Mörtelmischungen 1 : 5 sind fast immer denen von 1 : 3 an Festigkeit beträchtlich unterlegen.

Nach den Schweizer Normen für einheitliche Benennung und Prüfung der hydraulischen Bindemittel sollen die Mindest-Festigkeiten des Normenmörtels (1 : 3 Sand) für

	Zug	Druck
leichten hydraulischen Kalk	6 kg/qcm	30 kg/qcm
schweren „ „ „	8 „	50 „

betragen, und zwar nach einer Lagerungszeit der Probekörper von 3 Tagen an der Luft und 25 Tagen unter Wasser.

Die Nacherhärtung ist nicht unerheblich; sie geht bis reichlich zu zwei Jahren und mehr und kann Festigkeiten bis zu 30 kg für Zug und 250 kg für Druck erreichen.

Die Abbindezeit der hydraulischen Kalke ist sehr wechselnd. Gewöhnlich beträgt sie etwa 20–30 Stunden; doch kann sie selbst auf 3–4 Stunden hinunter-, andererseits aber auch wieder bis zu 10 Tagen hinaufgehen.

Die Raumbeständigkeit¹⁾. Hydraulische Kalke haben an der Luft fast nie eigentliches Lufttreiben gezeigt. Im Wasser dagegen können sich wohl Treiberscheinungen zeigen, und zwar infolge eines allmählich verlaufenden Nachlöschprozesses körniger Einschlüsse (überbrannter Kalkkörner, mangelhaft hydratisierter Mergelkörner).

Die übliche Wasserprobe ist wegen der zu langen Frist der Probe für die Praxis nicht ausreichend. Dagegen läßt sich die Raumbeständigkeit sehr gut und rasch durch 50° Wasser- oder feuchte Luftbäder (Dampfdarren) bestimmen. Beide Prüfungen sind ziemlich gleichwertig und der trockenen Darre entschieden vorzuziehen. — Die Raumbeständigkeitsprüfung darf natürlich erst nach erfolgtem vollständigen Abbinden des Probekörpers erfolgen²⁾.

¹⁾ Vgl. Tetmajer, Methoden und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel 1893, Heft 6.

²⁾ Über hydraulische Kalke und Krebszemente lese man die Ledueschen Arbeiten Tonind.-Ztg. 1907, 71 nach.

b) Romanzement.

Im wesentlichen Unterschiede von den vorstehenden eigentlichen hydraulischen Kalken löschen sich die Romanzemente bei Benetzung mit Wasser nicht mehr von selbst ab, sondern müssen, um als Bindemittel verwendbar zu werden, zuvor fein gemahlen werden. Auch in der chemischen Zusammensetzung weichen sie meist durch höheren Tongehalt von den eigentlichen hydraulischen Kalken erheblich ab.

Die analytische Untersuchung der Romanzemente vollzieht sich in derselben Weise, wie bereits beim hydraulischen bzw. Luftkalk (S. 785) beschrieben. Der Tongehalt steigt in den betreffenden Materialien derart, daß er im Durchschnitt sich zum Kalk etwa wie 1 : 1,2—1,6 verhält. Letztere Verhältniszahl, also der Quotient „Kalk: Gesamtsilicat“ heißt „hydraulischer Modul“.

Die Analyse von Romanzementen wird etwa folgende Zahlen ergeben:

Kieselsäure	24—27%
Tonerde	8—10%
Eisenoxyd	3—6%
Kalk	48—57%
Magnesia	bis 3%
Schwefelsäure	—
Alkali	—

Liegt die chemische Zusammensetzung in den vorstehenden Grenzwerten, so kann man daraus schon mit ziemlicher Sicherheit auf eine brauchbare Ware schließen, obwohl naturgemäß auch hier nur die mechanischen Eigenschaften, insbesondere also Abbinden, Raumbeständigkeit und Festigkeit zu entscheiden haben.

Die Tatsache, daß Romanzementmörtel sich wiederholt als unzuverlässig erwiesen haben, sollte Veranlassung zu genauerer Prüfung dieser Zemente geben, zu der die Normen für Lieferung und Prüfung von Portlandzement die Richtschnur bilden können. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Mischung der Normen-Mörtel (s. S. 807) nach Gewichtsteilen 1 : 3 der leichtere Romanzementmörtel in der Normenmischung mehr Bindemittel aufweist als der Portlandzementmörtel gleicher Mischung.

Dasselbe gilt übrigens sinngemäß auch für alle anderen nach den Normen zu prüfenden Bindemittel, soweit sie nicht Portlandzement sind.

Die Ursache der gelegentlichen Unzuverlässigkeit der Romanzementmörtel liegt in der Schwierigkeit der Auswahl der für Romanzemente geeigneten Schichten im Kalkbruch und auf deren vielfach äußerlich nicht erkennbare Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung.

Bei der Untersuchung der Rohsteine für Romanzement und Naturzement ist auch hier wieder auf möglichst große Gleichmäßigkeit in der chemischen Zusammensetzung zu sehen, da der Stein direkt aus dem Bruche in den Ofen wandert, ein künstlicher Ausgleich also, wie z. B. beim Portlandzement, ausgeschlossen ist.

Da beide Bindemittel erst künstlich zu feinem Pulver zerkleinert werden müssen, so ist die Prüfung auch auf die Mahlfineinheit des Zementes zu erstrecken; denn mit wachsender Feinheit des Kornes wächst auch die Festigkeit des daraus hergestellten Mörtels.

Das spezifische Gewicht der Romanzemente schwankt zwischen 2,7—3,0, höchst selten darüber. Der Glühverlust beträgt bis zu 5%. Die Farbe ist gelblich bis rötlichbraun.

Da Romanzemente begierig Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so müssen sie bis zur Prüfung in gut verschlossenen Behältern aufbewahrt werden, weil sie sonst in ihren Eigenschaften Einbuße erleiden.

Romanzemente binden in der Regel ziemlich rasch ab; der Erhärtungsbeginn fällt für die Raschbinder innerhalb 7 Minuten, für Mittelbinder bis zu 15 Minuten und für Langsambinder über 15 Minuten hinaus. Die Prüfung auf Abbinden erfolgt wie beim Portlandzement (vgl. S. 883).

Romanzemente sollen raumbeständig sein, d. h. ihre beim Erhärten einmal angenommene Form nicht verändern. Ein 24 Stunden nach dem Anmachen bzw. nach erfolgtem Abbinden unter Wasser gelegter Kuchen soll weder Kanten- noch Netzkrisse oder Verkrümmungen erhalten (Prüfungsdauer: 28 Tage). Außer dieser Normenprobe sind aber, um schneller zu einem Ergebnis zu kommen, einige beschleunigte Prüfungen üblich geworden. Diese bestehen in einer 75°-Warmwasser- und 75°-Dampfdarrprobe, während die bei 100° auszuführende Kochprobe (wie beim Portlandzement) sowie die Glühprobe selbst von guten Romanzementen nicht immer bestanden werden. Diese sog. beschleunigten Prüfungen sollen eine 6-Stundendauer haben und 24 Stunden nach dem Anmachen des Kuchens, jedenfalls aber immer erst nach erfolgtem Abbinden, vorgenommen werden. Halten die Kuchen die 75°-Proben nicht aus, so sind sie weiter noch bei 50° zu prüfen.

Die Mahlung der Romanzemente soll möglichst fein sein; es sollen mindestens 64% Feinmehl durch ein Sieb mit 2500 Maschen auf 1 qcm und mindestens 82% durch ein Sieb mit 900 Maschen auf 1 qcm hindurchgehen.

Die Bindekraft und Festigkeit des Romanzementes ist für Zug und Druck zu prüfen wie Portlandzement. In Normalmörtelmischung (1 Zement : 3 Sand) sollen gute Romanzemente nach 7 bzw. 28 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an feuchter Luft, die folgenden Tage unter Wasser) die nachstehenden Mindestfestigkeiten erreichen:

	nach Tagen	Zug- festigkeit	Druck- festigkeit
Raschbinder	7	4 kg/qcm	—
	28	8 „	60 kg/qcm
Mittel- und Langsambinder .	7	5 „	—
	28	10 „	80 „

Indessen überragen die Festigkeiten bester Romanzemente diese Normenzahlen häufig ganz erheblich. Die Festigkeiten können bis zu 20 bzw. 180 kg nach 28 Tagen steigen. Die Nacherhärtung geht meist

bis zu einem Jahre vorwärts und erreicht Festigkeiten bis zu 30 bzw. 300 kg für Zug bzw. Druck.

Auch die Eigenfestigkeit der Romanzemente ist gegenüber den eigentlichen hydraulischen Kalken erheblich höher und beträgt nach 7 Tagen 12—15, nach 28 Tagen 20—30 kg/qcm Zugfestigkeit.

c) Dolomit-(Magnesia)zement¹⁾.

Enthält ein Kalkstein größere Mengen von kohlensaurer Magnesia, so heißt er „dolomitisch“. Der reine Dolomit ist ein Gemenge von 54,3% CaCO_3 und 45,7% MgCO_3 . Indessen ist dieser Normaldolomit durchaus nicht der beste für die Verwendung als Mörtelmaterial. Vielmehr werden Gesteine mit 8—10% Tongehalt meist günstiger sein. Das liegt an folgendem Umstande. Die Brennwärme des dolomitischen Steines darf 400° C nicht überschreiten, da unter dieser Brennzone nur die Magnesia, nicht aber der Kalk die Kohlensäure entbindet. Würde sich viel Ätzkalk bilden, so würde dieser später unter Wasser zu lockerem Kalkbrei werden und das Gefüge des Mörtels empfindlich schädigen. Hier greift der Tongehalt wirksam ein, indem er den etwa gebildeten Kalk ebenfalls hydraulisch macht. Deshalb kann man bei mangelndem Tongehalt diesen durch Zusatz einer Puzzolane, z. B. fein gestoßenem Ziegelmehl, künstlich hydraulisch machen. — Die Magnesia selbst hat ihrerseits die Fähigkeit, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Wasser zu erhärten.

Über die Brauchbarkeit dolomitischer Gesteine entscheidet zunächst also die Analyse. Gesteine unter 10% MgO sind von vornherein minderwertig, solche mit einem Tongehalt bis zu 10% entsprechend höher zu bewerten.

Sodann ist ein Brennversuch mit dem Material auszuführen, wobei also wesentlich nur die Magnesia, der Kalk aber nur so weit entsäuert sein soll, als er Tonsubstanz zu binden vermag. Mit diesem gebrannten Material werden dann die entsprechenden Versuche auf Abbinden, Raumbeständigkeit und Festigkeit ausgeführt, zu welchem Zwecke das Brenngut, da es sich bei Benetzung mit Wasser kaum oder überhaupt nicht von selbst ablöscht, entsprechend fein zu mahlen ist.

Die Bindezeit des Dolomitzementes beträgt meist 3—12 Stunden. Die Farbe ähnelt sehr derjenigen des schweren hydraulischen Kalkes. Das spezifische Gewicht ist etwa 2,7.

In der Festigkeit steht der Dolomitzement zwischen den eigentlichen hydraulischen Kalken und dem Romanzement. Der Normalmörtel (1 Zement : 3 Sand) eines von Schoch wiederholt geprüften Zementes betrug nach 28 Tagen (7 Tage an der Luft, 21 Tage unter Wasser) im Mittel 12 kg/qcm. Mit 5 Teilen Sand wurde immer noch eine Festigkeit von 9 kg/qcm gefunden. — Die Eigenfestigkeit ist nicht bedeutend.

Zur abgekürzten Bestimmung der Magnesia in Magnesiten schlägt Mayerhofer (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 593; 1908) folgendes einfache Verfahren vor:

¹⁾ Hier sind auch die Magnesite zu berücksichtigen, als das Ausgangsmaterial zum Sorelschen Zement und den hochfeuerfesten Magnesiaziegeln.

5 g des feinst gepulverten Materials werden mit Königswasser im Wasserbade aufgeschlossen, die überschüssige Säure verjagt, der Rückstand zur Trockne eingedampft und eine halbe Stunde auf 180–200° C erhitzt. Der Rückstand wird mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, abfiltriert und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

40 ccm = 0,2 g bei Rohmagnesiten oder 20 ccm = 0,1 g bei gebrannten Magnesiten werden in einem Becherglase mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 100 ccm ammoniakalischer Citronensäurelösung, welche im Liter 100 g Citronensäure und 333 ccm Ammoniak (spez. Gew. = 0,91) enthält, 20 ccm 10%ige Natriumphosphatlösung und 15 ccm konzentriertes Ammoniak genau in der angegebenen Reihenfolge versetzt, die Mischung etwa 5 Minuten gut durchgerührt, wobei das Berühren der Glaswandungen möglichst zu vermeiden ist, nach 2stündigem Stehen (durch den Goochtiiegel) filtriert und gegläht. Das Gewicht des Niederschlages, mit 180 bzw. 360 multipliziert, ergibt die Magnesia in Prozenten.

d) Künstliche hydraulische Kalke (Portlandzement usw.).

1. Rohstoffe.

Die Rohstoffe, aus denen der Zement früher ausschließlich hergestellt wurde, waren Kalk und Ton sowie ihre Zwischenglieder, Kalkmergel und Tonmergel. Auf Grund der chemischen Analyse wurde die Rohmischung gemäß den Bedingungen der Normen eingestellt. Da die Zusammensetzung der beiden Komponenten Kalk und Ton innerhalb gewisser Grenzen schwanken konnte, wenn nur in der Mischung das richtige Verhältnis von $\text{CaO} : \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ gewährleistet war, so erübrigten sich besondere Untersuchungen über die Eignung dieser oder jener Kalke und Tone. Vgl. Killig: Beiträge zur Rohmehluntersuchung, Zement 1918, S. 325–327. Eine systematische Monographie der Zementrohmaterialien gibt es nur für die Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Eingehender erforscht ist die Hochofenschlacke, deren Bedeutung für die Zementindustrie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts erkannt wurde. Zur Herstellung von Zement eignen sich nur die beim Gießerei-Roheisenbetrieb fallenden Schlacken. Ihre mittlere Zusammensetzung haben Guttman und Endell (Über neuere Zementforschung: Zement 1918, Nr. 49, 50, 51) wie folgt angegeben (mittlere Zusammensetzung in Gewichtsteilen-Prozent).

	Gießerei-Hochofenschlacke	Hochofenzement	Eisenportlandzement	Portlandzement	
				nach Framm	nach Schoch
SiO_2	25–27	24–30	20–26	17–26	19–27
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	8–20	10–17	9–15	5–14	6–14
CaO	44–52	46–55	54–60	56–68	57–66
MgO	0,5–5,0	0,5–5,0	0,6–5	0,5–4	—5
Sulfidschwefel	1,0–2,8	0,8–2,0	0,2–1,3	0–0,6	—
SO_2	0–1,5	0,5–2,5	0,8–2,7	0,8–3,3	—3

Die Lage der Gießereirohenschlacken und der Zemente ist im Konzentrationsdiagramm des Dreistoffsystemes Kalk-Tonerde-Kieselsäure in Fig. 14 dargestellt. Langsam erkaltete Gießereirohenschlacke zerrieselt bei etwa 500° zu feinem Pulver, das zementtechnisch wertlos ist. Wird die Schlacke dagegen durch kaltes Wasser oder Luft abgeschreckt, so erhärtet sie bei Gegenwart von Kalk und Wasser.

Passow konnte unter dem Mikroskop nachweisen, daß die abgeschreckte Hochofenschlacke glasig und fast völlig optisch isotrop ist, während die langsam erstarrende Schlacke kristallines Gefüge besitzt.

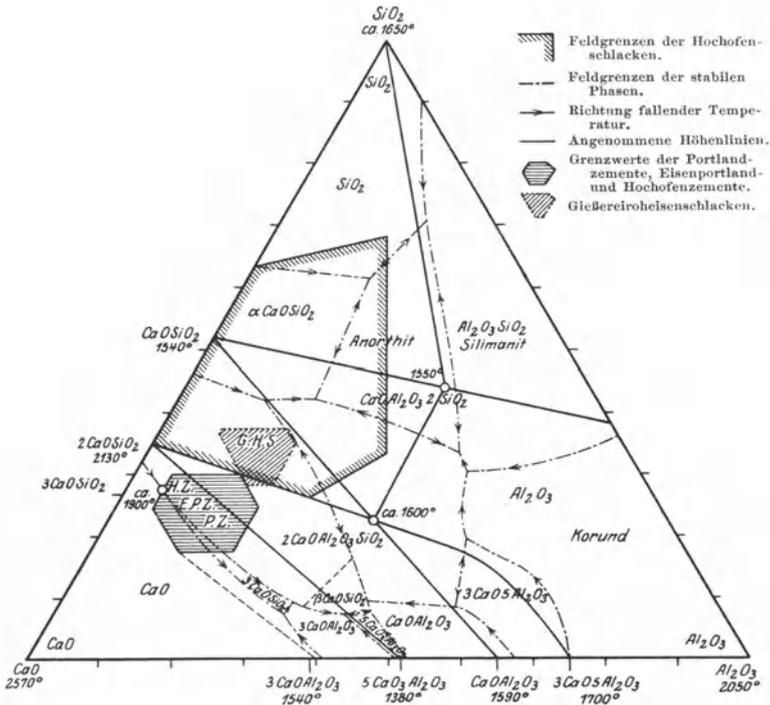


Fig. 14. Dreistoffsystem Kalk-Tonerde-Kieselsäure nach Endell.

Prüfung der Rohstoffe.

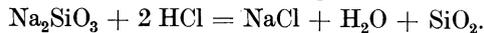
Während die eingangs beschriebenen Mörtel-Rohstoffe der Bindemittel in ihrem natürlichen Zustande zum Brennen und später zur Verarbeitung gelangen, bedürfen die Rohstoffe für Zemente einer sorgfältigen Aufbereitung und Einzeluntersuchung.

Die Analyse der Kalksteine und Mergel ist bereits besprochen (s. S. 774) und auch der Aufschluß des Tones¹⁾ durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali ist erwähnt (s. S. 784). Nur einige ergänzende Zusätze sind nach-

¹⁾ Vgl. hierzu auch S. 787 Rathgens Verfahren.

zuholen. Hatte die Schmelze ein blaugrünes Aussehen, so deutet das auf Mangan. Dieses wird am besten durch die bekannte Natriumacetatmethode ermittelt, bei der Eisenoxyd und Tonerde zusammen gefällt werden, während das Mangan in Lösung bleibt und dann durch Bromwasser als Superoxyd ausgefällt wird. Im Filtrate sind CaO und MgO, die, wie S. 788 angegeben, bestimmt werden.

Um die Kieselsäure, die sich zum großen Teile noch in Lösung befindet, zur vollständigen Abscheidung zu bringen, versetzt man die Lösung der Schmelze mit reiner konzentrierter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, bringt die Schale auf ein Wasserbad und läßt den Inhalt bis zur vollständigen Trockne eindampfen. Den vorher sich bildenden Krystallbrei rührt man so lange um, bis kein Salzsäuregeruch mehr festzustellen und der staubfeine Rückstand fast weiß geworden ist. Nach dem Eindampfen nimmt man die Masse mit wenigen ccm konzentrierter reiner Salzsäure wieder auf und wiederholt das Eindampfen mindestens noch einmal. Erst dann ist die Kieselsäure vollständig unlöslich geworden. Hierauf versetzt man den Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter reiner Salzsäure, fügt 50 ccm heißes Wasser hinzu und läßt die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 1—2 Stunden auf dem erwärmten Wasserbade stehen. Der chemische Vorgang beim Eindampfen mit Salzsäure ist folgender:



Man erhält also das reine Anhydrid der Kieselsäure (SiO_2). Dieses filtriert man ab und wäscht es mit heißem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen der filtrierten Flüssigkeit mit Silbernitrat keine Trübung mehr ergibt (Prüfung auf Chlorjon). Das Filter bringt man hierauf in einen Platintiegel, den man über der Sparflamme des Bunsenbrenners erhitzt, bis das Filter anfängt zu verkohlen, worauf man über voller Flamme und schließlich ungefähr 15 Minuten im Gebläse glüht. Nach dem Wägen wiederholt man das Glühen, bis die Wäageergebnisse keine Unterschiede mehr aufweisen. Der Inhalt des Tiegels muß weiß sein; schwarze oder graue Färbung ist immer eine Folge von ungenügendem Auswaschen und führt zu ungenauen, zu hohen Werten.

In solchen Fällen und auch dann, wo es sich um genaue Analysen handelt, übergießt man den Inhalt des Tiegels mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und einigen ccm reiner Flußsäure und dampft vorsichtig zur Trockne. Hierbei verflüchtigt sich die Kieselsäure als Fluorsilicium, während die Basen zurückbleiben. Man glüht leicht, wiegt von neuem und zieht den Rückstand von dem vorher gefundenen Werte für Kieselsäure ab. Hierauf löst man den Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf und spült die Lösung zu dem Filtrat von der Kieselsäure.

Der im Filtrate verbleibende Rest wird vielfach als $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ angesprochen und diesen späterhin hinzugerechnet.

W. R. Bloor hat nun Untersuchungen über die Berechtigung der obigen Annahme angestellt. Bei der Analyse virginischer Tone hat er 1 g des Tones mit 6—8 g Na_2CO_3 zusammengeschmolzen, wobei nach

dem Entweichen der CO_2 aus der Schmelze diese noch 15 Minuten im Fluß gehalten wurde. Zur Ausscheidung der SiO_2 wurde zweimal eindampft und bis zur vollständigen Eintrocknung 3 Stunden auf 125°C erhitzt. Nach jeder Eindampfung wurde filtriert und der Rückstand ausgewaschen, bis Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr verursachte. Der Rückstand der zweiten Filtrierung wurde im Platintiegel geglüht, dann mit Wasser und Schwefelsäure angefeuchtet und schließlich unter Zusatz von Flußsäure verflüchtigt.

Der gewogene Rückstand wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die Schmelze in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgenommen. Der ungelöste Rest wurde abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als „unlöslicher Rest“ gewogen. Im Filtrate wurden Al_2O_3 und Fe_2O_3 in der üblichen Weise ermittelt, CaO durch doppelte Fällung bestimmt. Der erste Oxalatniederschlag war meistens sehr gering und wurde stets erst am Tage nach der Fällung filtriert. Er wurde in Salzsäure gelöst und fiel dann auf Ammonoxalat-Zusatz rasch wieder aus. Die MgO wurde wie üblich ermittelt. Die Gegenwart von TiO_2 wurde in allen untersuchten Tönen festgestellt, aber nicht der Menge nach bestimmt.

Im Durchschnitt bestand der 1,01% des Kieselsäuregehaltes ausmachende Rückstand der Verdampfung mit Schwefelsäure-Flußsäure aus 57,36% Ammonniederschlag, 21,48% CaO und 14,05% MgO.

Dadurch, daß die abgeschiedene Kieselsäure bei einzelnen Proben zweimal je 3 Stunden auf 125°C erhitzt wurde, stieg die Menge des nach der SiO_2 -Verflüchtigung nachbleibenden Rückstandes auf 40%, wobei bemerkenswert ist, daß gleichzeitig der Gehalt an Sesquioxiden in diesem Rückstande nur um 7% wuchs. Ist die Menge des Rückstandes groß im Verhältnis zur gefundenen Menge Gesamtkieselsäure, so steigt der Gehalt an Sesquioxiden zwar auch, aber nicht im gleichen Verhältnis.

Trotz großer Verschiedenheit der untersuchten Tone war die Menge des Rückstandes ziemlich gleich. In allen Fällen ergab sich, daß die in der beschriebenen Weise gefällte SiO_2 von allen hauptsächlichsten Bestandteilen des Tones verunreinigt war, wenngleich freilich die Sesquioxide stark vorwiegen.

Hillebrand hält dem entgegen, daß, wenn die Zersetzung der Silicat-Schmelze eine vollständige war, eigentlich weder Calcium noch Magnesium einen Bestandteil des „Rückstandes“ bilden könnten. Er führt Bloors Ergebnisse auf verschiedene Fehlerquellen zurück: 1. Ungenügendes Aufschließen des Tones beim Schmelzen. 2. Ungenügendes Auswaschen der gefällten SiO_2 . 3. Verunreinigungen durch die Porzellan-(Eindampf-) Schale; doch zeigte diese beim Kontrollversuch gegenüber dem Eindampfen in der Platinschale keine nennenswerten Differenzen. 4. Abweichendes Verhalten der verschiedenen Tone im Analysengange. (Vgl. hierzu das Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, Novemberheft sowie Tonind.-Ztg. 1907, 1874, ferner auch die noch später folgenden Mitteilungen über die Methoden Hillebrand, Stanger und Blount usw.).

Nach Abscheidung der Kieselsäure ist nun der weitere Gang der Analyse zur Trennung der noch in Lösung verbleibenden Bestandteile in großen Zügen folgender:

Man fällt durch Ammoniak zunächst Al und Fe, hierauf im Filtrat den Kalk und im weiteren Filtrat die Magnesia, während Kalium und Natrium sowie Schwefelsäure nach besonderem Verfahren bestimmt werden (vgl. Zementanalyse, S. 790).

Zur Fällung von Aluminium und Eisen sowie der meist geringen Mengen von Mangan wird das Filtrat von der Kieselsäure zunächst erwärmt, hierauf mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure (zur vollständigen Oxydation der Eisensalze) sowie mit einigen Körnchen Salmiak (NH_4Cl) versetzt, um die Magnesia beim Fällen mit Ammoniak in Lösung zu halten, und hierauf bis zum Sieden gebracht. Magnesia fällt als wolkiger, weißer Niederschlag aus, sobald keine Ammonsalze anwesend sind. Hierauf setzt man der heißen Lösung Ammoniak so lange zu, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr verschwindet, wobei sämtliches Eisen und Aluminium ausfallen. Man stellt dies fest durch Fächeln mit der Hand (durch Blasen mit dem Munde wird infolge der im Atem enthaltenen Kohlensäure das Ausfallen von Calciumsalzen herbeigeführt). Man läßt die Lösung mit dem Niederschlag höchstens eine Minute kochen, da sonst der Tonerdeniederschlag schleimig wird und sich schlecht filtrieren läßt. Der Niederschlag wird heiß filtriert — häufig reicht ein Filter hierbei nicht aus, weshalb man zweckmäßig zwei bereit hält — und wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit keine Reaktion mit Silbernitrat auf Chlor ergibt.

Die meist geringen Mengen von Mangan, deren Anwesenheit sich schon bei der Schmelze durch die grüne Färbung bemerkbar macht, fallen hier ebenfalls mit aus und werden bei der gewöhnlichen technischen Analyse im allgemeinen nicht besonders bestimmt.

Nur selten, wenn größere Mengen von Mangan vorhanden sind, ist die gesonderte Bestimmung erforderlich, was z. B. bei Hochofenschlacken, bestimmten Tonarten, Schlackenzementen oder Zementen, die aus Schönheitsgründen durch einen geringen Zusatz von Braunstein (MnO_2) dunkel gefärbt worden sind, der Fall ist. Die Trennung des Mangans vom Eisen und Aluminium wird ausgeführt, indem man die Chloride in Acetate überführt. In der Siedehitze fallen Aluminium und Eisen als basische Acetate aus, während Mangan in Lösung bleibt und später gefällt wird.

Zur Trennung des Mangans vom Eisen und Aluminium versetzt man einen abgemessenen Teil des Filtrates von der Kieselsäure vorsichtig in der Kälte, bis die Flüssigkeit opalisierend rotbraun wird, ohne daß ein Niederschlag entsteht, mit einer nicht zu starken Sodalösung. Ein entstehender Niederschlag muß durch einige Tropfen Salpetersäure wieder gelöst werden. Nun fügt man tropfenweise eine Lösung, die am besten aus 20–25 g neutralem essigsäuren Natron frisch bereitet wird, hinzu, wobei ein wolkiger Niederschlag entsteht. Jetzt erst erhitzt man bis zum Sieden und läßt die Lösung ungefähr eine Minute kochen, worauf man den Niederschlag, der alles Eisen und Aluminium enthält, abfiltriert und sehr oft mit heißem Wasser auswäscht. Den Niederschlag löst man in verdünnter, heißer Salzsäure auf, die man in das Filter

gießt, und wäscht mit heißem Wasser gründlich nach. In der Lösung fällt man Eisen und Aluminium wie oben angegeben mit Ammoniak.

Das erste Filtrat vom Eisen und Aluminium, das alles Mangan enthält, versetzt man mit Bromwasser, läßt einige Zeit die Lösung unter dem Abzuge stehen und erwärmt schließlich die Lösung, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist. Den entstehenden Niederschlag von Mangansuperoxyd filtriert man ab — da die Lösung sehr oft trübe durchläuft, fügt man vorher ein zerkochtes Filter hinzu — und wäscht ihn oft mit heißem Wasser aus. Dann verascht man das Filter und findet das Mangan als Mn_3O_4 , das man durch Multiplikation mit 0,9301 auf MnO umrechnet.

Da die durch Ammoniak gefällten Niederschläge meist andere Bestandteile (Calcium- und Magnesiumsalze) mitreißen, empfiehlt Killig doppelte Fällung. Man bringt die Niederschläge feucht mit dem Filter in ein Becherglas, löst sie in heißer verdünnter Salzsäure und zerrührt das Filter, hierauf filtriert man die Lösung ab und wäscht sehr oft mit heißem Wasser aus. Im Filtrat wiederholt man die Fällung nach obiger Vorschrift mit Ammoniak und filtriert wie oben angegeben ab. Das Filtrat, das nun alle bei der ersten Fällung mitgerissenen Bestandteile enthält, vereinigt man mit dem der ersten Fällung. Das Filter, welches das Eisen und Aluminium enthält, bringt man feucht in den Tiegel, den man über der kleinen Flamme stehen läßt, bis das Filter anfängt zu verbrennen, worauf man bei halbaufgelegtem Deckel die volle Flamme des Bunsenbrenners anstellt. Man glüht, bis das Gewicht gleich bleibt. Das Ergebnis des chemischen Vorganges ist die Summe der Oxyde von Eisen und Aluminium, die man kurz R_2O_3 bezeichnet.

Im allgemeinen verzichtet man im technischen Laboratorium bei der fast alltäglich vorkommenden Analyse auf die getrennte Bestimmung von Eisen und Aluminium. Zur Bestimmung des Eisens allein dient das unter Zementanalyse (S. 792) angegebene Verfahren.

Das oben beschriebene Verfahren der wiederholten Fällung der Bestandteile, in diesem Falle Fe und Al, wird nicht nur bei diesen angewandt, sondern auch bei den Fällungen im weiteren Gang der Analyse, da man hierdurch eine sehr weitgehende Vollständigkeit der Trennung erzielt.

Da die Trennung wechselnder Mengen von Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd sowie die Titansäure oft zu groben Fehlern Veranlassung gibt, hat Rodt (Zement 1920, 294) für die Fälle, in denen die meist nicht geringen Mengen an Eisen, Mangan und Titan zuverlässig und genau bestimmt werden sollen, einen besonderen Untersuchungsgang vorgeschlagen.

Bei Mangangehalten, die 1% oder noch mehr betragen, ist der folgende Gang vorteilhaft:

Das salzsaure Filtrat von der Kieselsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, dann wird mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Dabei scheiden sich oft kleine Mengen Kieselsäure ab, welche abfiltriert werden. Geht man in dieser Weise vor, so ist es vorteilhafter, nach einmaliger Abscheidung der Kieselsäure aus dem

Sodaaufschluß die letzten Reste auf diese Weise abzuscheiden, als das Abdampfen und Trocknen der Salzmasse zweimal vorzunehmen, wie dies meist vorgeschrieben wird. Nach der Filtration der Kieselsäure wird abermals zur Trockne abgedampft, dann mit Salzsäure (spez. Gew. 1,10) aufgenommen (5–10 ccm) und das Eisen mit Äther nach dem Verfahren von Rothe ausgezogen. Dieses Verfahren kann für den vorliegenden Fall, da es sich ja nur um verhältnismäßig kleine Eisenmengen handelt, vereinfacht und ohne Anwendung des sonst zu diesem Zweck verwendeten Schüttelapparates (vgl. Abschnitt „Eisen“) ausgeführt werden. Man rührt die salzsaure Lösung in der Schale mit einer etwa doppelt so großen Raummenge Äther gut durch, gießt die eisenhaltige Ätherlösung nach kurzem Absetzen an einem zweiten Glasstäbchen in ein Bechergläschen und spült das Glasstäbchen mit etwas Äther ab. Das erste Glasstäbchen wird inzwischen so aufgehoben, daß von der anhaftenden Salzlösung nichts verloren geht. Dieses Glasstäbchen dient bei den nunmehr noch zwei bis dreimal in gleicher Weise erfolgenden Ausätherungen zum Rühren. Die in dem Bechergläschen vereinigten Ätherauszüge werden mit etwas destilliertem Wasser versetzt, welches das Eisen zum größten Teil aufnimmt, wodurch bei dem nun folgenden Abdampfen des Äthers, durch Aufstellen des Becherglases auf ein auf dem Wasserbade stehendes Uhrglas, Verluste vermieden werden, falls der Äther wider Erwarten ins Kochen kommen sollte. Es sei gleich hier bemerkt, daß meistens kleine Mengen von Eisen bei der Tonerde zurückbleiben, auf welche später Rücksicht zu nehmen ist.

Die ausgeätherte Lösung wird durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei anfangs ein Uhrglas auf die Porzellanschale gedeckt wird, vom Äther befreit. Die Lösung wird in ein Becherglas übergeführt und nach Zufügen von einigen Tropfen schwefliger Säure mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach Absitzenlassen von der Flüssigkeit getrennt, dann nochmals in wenig Salzsäure gelöst und abermals auf gleiche Weise gefällt. Dadurch geht sämtliches Mangan und auch die geringen Mengen von Eisen als kolloidales Eisenoxydulhydrat in das Filtrat über (A), wogegen die Tonerde und die Titansäure sich auf dem Filter befinden (B).

Das Filtrat (A) wird mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, nach der Acetatmethode gefällt und filtriert, die kleinen Mengen des ausfallenden Eisenniederschlags werden in Salzsäure gelöst und mit der Hauptmenge des Eisens im Becherglase vereinigt. Nach Fällung mit Ammoniak wird das Eisenoxyd zur Wägung gebracht, oder nach vorherigem Eindampfen mit Jodkalium versetzt und mit Thiosulfat titriert. Aus dem Filtrat wird nach Zusatz von Bromwasser das Mangan durch Ammoniak in der Siedehitze als Mangansuperoxyd gefällt und bei Gegenwart von kleinen Mengen durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt, andernfalls nach dem Glühen in schwefliger Säure gelöst und als Mangansulfat zur Wägung gebracht.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag (B), welcher die Tonerde und die Titansäure enthält, wird stark geblüht und als Summe von

Tonerde und Titansäure gewogen. Darauf wird mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, in kaltem Wasser gelöst und in der Lösung die Titansäure colorimetrisch bestimmt.

Dieses Verfahren führt zu zweifellos sicheren Ergebnissen, ist jedoch zu umständlich und nicht lohnend, wenn der Niederschlag der Hauptsache nach Tonerde und außer Eisenoxyd nur Spuren von Titansäure und Manganoxyd enthält.

Nach dem Eindampfen der Sesquioxyde und dem Abfiltrieren der Reste von Kieselsäure wird in diesem Falle die salzsaure Lösung auf 500 ccm aufgefüllt und werden in der Hälfte (250 ccm) die Sesquioxyde durch Zusatz von Bromwasser oder Ammonpersulfat und Versetzen mit Ammoniak in der Siedehitze, bis der Geruch nach Ammoniak eben deutlich wahrnehmbar wird, gefällt und nach heftigem Glühen im Platintiegel gewogen. Dann wird mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, mit kaltem Wasser aufgenommen und in der Lösung die Titansäure colorimetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt (vgl. S. 785). Dieselbe Lösung dient weiter zur Bestimmung des Mangans. Sie wird zu diesem Zweck bis auf etwa 20–50 ccm eingedampft, mit 2 ccm $n/10$ -Silbernitrat und 1 g Ammonpersulfat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Permanganatfärbung auftritt, worauf noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade stehen zu lassen ist. Der colorimetrische Vergleich erfolgt mit einer in gleicher Weise behandelten Lösung von Mangan-sulfat bekannten Gehaltes. Bei sehr kleinen Manganmengen genügt auch der Vergleich mit einer Permanganatlösung.

Die andere Hälfte der Lösung dient zur Bestimmung des Eisens. Zu diesem Zweck wird die Lösung zur Trockne abgedampft, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Jodkalium mit $n/10$ - oder $n/100$ -Thiosulfatlösung titriert, wobei zu beachten ist, daß der Stärkezusatz erst gegen Ende der Titration erfolgt.

Die Eisenbestimmung kann auch so vorgenommen werden, daß man nach Abdampfen mit H_2SO_4 und die auf diese Art erfolgte Überführung in schwefelsaure Lösung, in die in einem Erlenmeyerkolben befindliche Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, dann kurze Zeit aufkocht, den Schwefel und das etwa ausgeschiedene Schwefelplatin (von Sodaaufschluß aus dem Platintiegel herrührend) abfiltriert; hierauf leitet man nochmals kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein, vertreibt dann den Schwefelwasserstoff aus der siedenden Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd, und titriert das auf diese Weise reduzierte Eisensalz mit eingestellter Permanganatlösung auf die übliche Weise.

Die in Lösung befindlichen Platinmengen sind äußerst klein und können unbeachtet bleiben, wenn der Sodaaufschluß über gewöhnlicher Bunsenflamme ausgeführt wird und nur so stark erhitzt wird, daß der Inhalt schmilzt und dann bei kleiner Flamme im Schmelzen erhalten wird. Andernfalls muß das Platin auch bei dem zuerst angeführten Analysengang vorerst durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Auf Phosphorsäure muß in einer besonderen Einwage geprüft werden. Im Falle ihrer Anwesenheit ist sie von dem gefundenen Wert für Tonerde abzuziehen.

Wichtig für alle Gesteine, die zur Zementfabrikation dienen sollen, ist der Gehalt an Sulfaten und Sulfiden. Killig gibt zu deren Bestimmung folgendes Verfahren an.

Man kocht 1 g des Gesteinpulvers mit 10–20 ccm verdünnter Salzsäure, erwärmt bis zum Sieden und filtriert nach 15–20 Minuten ab. Zum Filtrat fügt man 20 ccm einer gesättigten Bariumchloridlösung hinzu. Hierauf läßt man die Lösung auf einem mit Sparflamme leicht erwärmten Wasserbade mindestens 6 Stunden stehen, bis die Lösung sich wieder geklärt hat, läßt sie abkühlen und filtriert vorsichtig ab. Wenn die Lösung trübe durch das Filter läuft, gieße man das Filtrat immer wieder durch das Filter, bis das Filtrat klar wird. Es ist besonders darauf zu achten, daß das Filter nicht leerläuft, sondern dauernd mit Flüssigkeit gefüllt ist. Zum Auswaschen verwende man nur kaltes Wasser.

Das Filter wird im Platintiegel verascht und in der Flamme des gewöhnlichen Bunsenbrenners gegläht. Den gefundenen Wert für BaSO_4 rechnet man durch Multiplikation mit 0,3430 auf SO_3 um.

Viele Gesteine enthalten nun neben Sulfaten noch Sulfide, deren Anwesenheit sich schon dadurch bemerkbar macht, daß sich beim Kochen des Pulvers mit Salzsäure Schwefelwasserstoff (H_2S) entwickelt. Zur Bestimmung des Sulfidschwefels neben der Schwefelsäure führt man ersteren durch Oxydationsmittel in Schwefelsäure über und bestimmt dieselbe nach dem eben beschriebenen Verfahren. Die Differenz der bei diesem und letzterem gefundenen Werte ergibt die Menge Schwefelsäure, in die der Schwefel der Sulfide übergeführt worden ist.

Über die Bestimmung des Sulfidschwefels vgl. S. 792.

Während nun die vollständige Tonanalyse einen sicheren Aufschluß über Magnesia- und Schwefelsäuregehalt gibt, läßt sie über den Gehalt an quarziger Kieselsäure, d. h. Sand, zunächst im Stiche (vgl. darüber S. 786). Sand aber, besonders in größeren Mengen und merklicher Korngröße, wirkt in der Rohmasse des Portlandzementes als Ballast, da er sich im Sinterprozeß nicht gut aufschließt. Nur ein ganz besonders feines Mahlen der Rohmaterialien kann diesen Fehler wieder etwas beseitigen. Da dies aber viel Kraft erfordert, so versuchte man früher, diesen Sand durch Abschlämmen des Tones zu beseitigen. Das ist kostspielig, da das künstlich beigefügte Schlammwasser nachher zum größten Teil wieder beseitigt werden muß. Man verwirft also lieber sehr sandreiche Tone oder wendet etwas mehr Kraft (Kesselkohle) zum Feinmahlen der Materialien an.

Über den Sandgehalt eines Tones gibt eine Schlämmanalyse entsprechende Auskunft. Man wägt 50 g des getrockneten und nur gröblich zerstoßenen Tones in eine geräumige Porzellanschale und übergießt mit Wasser und roher Salzsäure (3 : 1). Hierauf bringt man die Schale aufs Feuer und kocht etwa 3 Stunden. Dann läßt man erkalten, gießt die salzsaure Flüssigkeit vorsichtig ab und schlämmt nun den Rückstand weiter mit Wasser aus. Das kann von Hand geschehen, indem man einen mäßigen Wasserstrahl in die Schale einfließen läßt, dabei den Rückstand mit den Fingern vorsichtig verreibt und den Tonschlamm

aus dem Ausguß der Schale abgießt, bis der klare Sand allein zurückbleibt. Oftmals aber haftet der Ton so fest am Sande, daß selbst ein Abrauchen mit Schwefelsäure oder das Kochen mit Sodalösung den Sand nicht völlig frei von Ton zu machen vermag, geschweige denn das schwache Abweichen langsam fließenden Wassers.

Als geeignete Schlamm-Apparate kommen der Schulzsche und der Schönesche Apparat in Betracht.

Der Schulzsche Apparat (Fig. 15) besteht aus einem Kelchglase mit Ausfluß am oberen Rande, in dessen Mitte bis zum Boden herab ein Glasrohr mit mäßig ausgezogener Spitze und Trichteransatz heruntergeführt ist. Darüber ist ein Wasserbehälter angebracht, aus dem das Wasser durch das Trichterrohr von unten her in das Kelchglas eintreten und dieses bis zum Ausguß durchströmen kann. Den Zufluß des Wassers regelt man nach dem Abfluß aus dem Kelchglase. — Bevor man zu dem eigentlichen

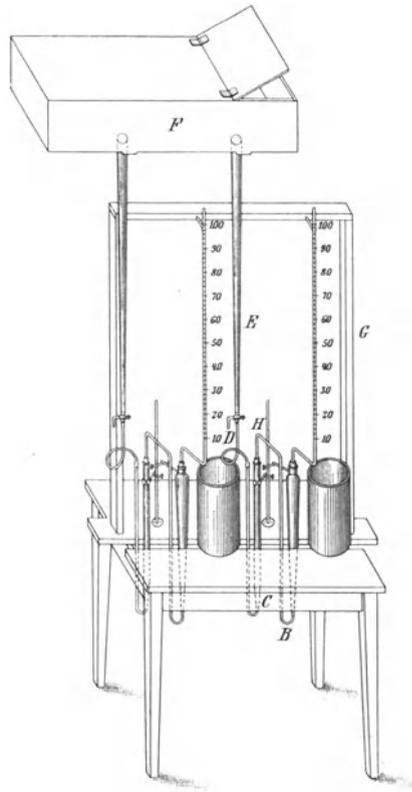
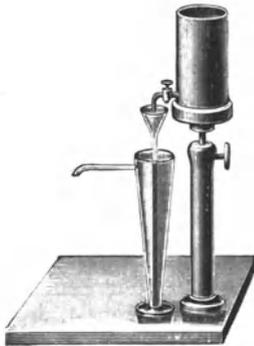


Fig. 15. Schlammapparat nach Schulz. Fig. 16. Schlammapparat nach Schöne.

Schlammversuch schreitet, gibt man den Tonschlamm nebst Sandrückstand in das Kelchglas ein und läßt dann erst das Wasser durchfließen.

Der Schönesche Apparat (Fig. 16)¹⁾ ist nicht ganz so einfach. Er besteht aus dem Schlammtrichter B von etwa 50 cm Länge mit nach aufwärts gebogenem Zuflußrohr. Auf dem Schlammtrichter ist ein 100 cm langes N-förmig gebogenes Piezometerrohr mit Teilung G

¹⁾ Der größte Teil der nachstehenden Abbildungen ist von dem Chemischen Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer in Berlin NW 5, welches alle für die Mörtelprüfung dienlichen Apparate liefert, freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

aufgesetzt, welches im Scheitelpunkte der nach unten gerichteten Biegung ein kleines, kreisrundes Loch hat. Nachdem der Schlämmrückstand in den Schlammtrichter eingebracht ist, läßt man das Wasser durch das Zulaufrohr E aus dem Kasten F den Trichter von unten nach oben durchströmen. Man hat hier noch den Vorteil, die Strömungsgeschwindigkeit bzw. den Druck des Schlammwassers im Piezometerrohr ablesen, d. h. also unter ganz bestimmtem und gleichmäßigem Druck schlämmen zu können.

Hat man auf die eine oder die andere Art den Sand völlig frei vom Ton erhalten, so spült man ihn in ein Porzellanschälchen und trocknet ihn zuerst auf dem Wasserbade, sodann im Trockenschrank.

Will man die Korngrößen des Sandes ermitteln, so kann das entweder durch Sieben des trockenen Sandes oder dadurch geschehen, daß man im Schöneschen Apparat nacheinander unter verschiedenem, allmählich gesteigertem Druck schlämmt, die übergewandenen Produkte einzeln auffängt und für sich weiter verarbeitet.

Bei der Trennung des Sandes unterscheidet man

Schluff:	Korngröße bis	0,025 mm
Staubsand:	„ „	0,040 „
Feinsand:	„ „	0,200 „
Grobsand:	„ über	0,200 „

Wo granuliert Hochofenschlacke sowohl als Ersatz des Tones bei der Portlandzementherstellung, sowie auch später zum Zumischen zu dem fertigen Klinker verwendet wird, ist sie ebenfalls zu untersuchen, besonders auch auf Mangan.

Da die Schlacken nur Spuren von Eisenoxydul usw. enthalten sollen, so ist bei dessen Bestimmung vorteilhaft auch das Verfahren von Knorre (Ber. 18, 2728; 1885) anzuwenden, welches durch Nitrosnaphthol-Fällung des Eisens die Möglichkeit einer scharfen Trennung selbst geringster Mengen Eisen von Tonerde und einer direkten Bestimmung der letzteren in dem Eisenfiltrat durch Ammoniak bietet. Bei dieser Trennung durch Nitrosnaphthol fällt Eisen als voluminöser Niederschlag aus und läßt sich recht gut auswaschen.

Für die Bestimmung des Sulfidschwefels in der Schlacke gibt Fresenius nach dem etwas abgeänderten Verfahren von J. und H. S. Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 214; 1898) eine besondere Anweisung.

3 g Schlackenmehl werden in einer Stöpselflasche mit 100 ccm einer Lösung von arseniger Säure versetzt (enthaltend in 1 l 3 g As_2O_3 und 300 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12) und 12 Stunden damit stehen gelassen. Hierauf spült man den ganzen Inhalt der Flasche in einen 500-ccm-Kolben über, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert. In 250 ccm des Filtrates fällt man das darin noch befindliche Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert das Schwefelarsen im Hahntrichter ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird im Trichter (bei geschlossenem Hahn) in Ammoniak gelöst und das Filter gut ausge-

waschen. Lösung und Waschwasser dampft man in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den verbleibenden Rückstand auf dem Sandbade mehrere Stunden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkel, Nebel von Schwefelsäuredämpfen steigen auf, und die Erhitzung ist beendet, wenn sicher keine schweflige Säure mehr entwickelt wird.

Hierauf läßt man erkalten, gießt die Lösung in kaltes Wasser und dampft alsdann wieder auf etwa 30 ccm ein. Die braunschwarze organische Masse ballt sich hierbei in Flocken zusammen, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Das klare Filtrat wird mit festem Natriumcarbonat nahezu, jedoch nicht vollständig neutralisiert und mit 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, das zuvor mit kaltem Wasser ausgedeckt war, versetzt. Jetzt wird noch Stärkekleister zugegeben und mit $n/_{10}$ -Jodlösung bis zur eben eingetretenen Blaufärbung titriert. Man findet so diejenige Menge arsenige Säure, die nicht zur Bindung des Sulfidschwefels verbraucht war; die Differenz gegen die angewandte Menge entspricht also dem Sulfidschwefel selbst. 1 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung = 0,004948 ($\log = 0,69443 - 3$) g As_2O_3 .

Man kontrolliert zweckmäßig die Stärke der benutzten Lösung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstofffällung von 50 ccm und jodometrische Bestimmung des Schwefelarsens oder besser nach Bd. I, S. 167.

Die Verwendbarkeit dieses Verfahrens hat Fresenius (Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1901) durch eine Anzahl von Beispielen belegt.

2. Klinker.

Der fertig gebrannte Zement, wie er nach richtiger Mischung der Rohstoffe, Kalk und Ton bzw. Hochofenschlacke und bis zur Sinterung gebrannt aus dem Ofen kommt, ist der Klinker. Er wird durch Feinmahlung zum Zement. Da dieser vom Verlassen der Mühle an dauernden Veränderungen unterworfen ist, muß seine Prüfung, für die bestimmte „Normen“ festgesetzt sind, mit besonderer Sorgfalt, nötigenfalls wiederholt durchgeführt werden. Die unentbehrliche Grundlage für eine sorgfältige Prüfung ist die gewissenhafte Probenahme (vgl. Bd. I, S. 8).

Für die Fabrikkontrolle genügt die Probenahme, wie sie z. B. vom vereidigten Probenehmer bei der Gewinnung von Durchschnittsmustern von Düngemitteln angewendet wird. Aus dem Innern jeden zehnten Sackes ist eine kleine Probemenge zu entnehmen. Diese Proben sind auf reiner, trockener Unterlage innig zu mischen und aus der Mischung sind die Durchschnittsmuster zu bilden, die durch den Probenehmer, nötigenfalls vor Zeugen in reine, innen trockene Ton- oder Glasgefäße zu füllen sind. Diese Gefäße müssen mit Kork oder Glasstöpsel luftdicht verschlossen, versiegelt und sofort mit Inhaltsangabe, Wägenummer, Tag der Entnahme, Silonummer versehen werden.

Dieses Verfahren genügt nicht, wenn es sich darum handelt mit Eisenbahn oder Schiff zum Bauplatz beförderte Zemente zu bemustern, die

unter Umständen auf dem Wege durch Luft- oder Bodenfeuchtigkeit wesentliche physikalische oder chemische Veränderungen erfahren haben können, zuweilen Krusten oder Klumpen aufweisen, die den Durchschnittswert der Ware beträchtlich herabzusetzen vermögen.

Bekannt ist, daß die Zementindustrie die sogenannte Mängelrüge fordert, d. h. die Beanstandung einer etwa nicht zusagenden Ware innerhalb weniger Tage; das setzt die Vornahme bestimmter Prüfungen, insbesondere auf Abbindezeit und Raumbeständigkeit sofort nach Eintreffen des Zementes an der Lieferstelle voraus. Diese Prüfung kann aber völlig irre führen, wenn sie nicht an einer zuverlässigen Durch-

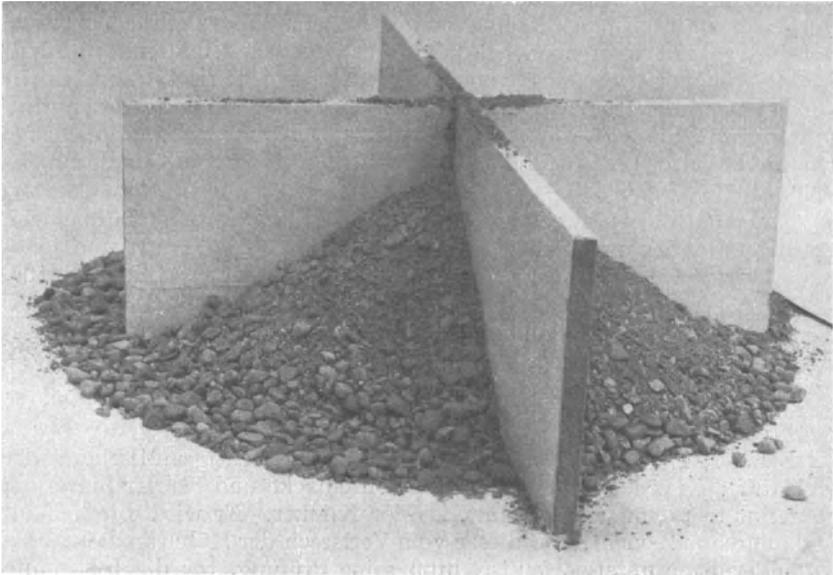


Fig. 17. Teilkreuz zur Erleichterung der Probenahme.

schnittspröbe ausgeführt wird. Es empfiehlt sich deshalb für jeden Empfänger von Zement oder anderen Bindemitteln aus einer genügend großen Zahl von Säcken oder Fässern kleine Proben zu nehmen, bis eine Menge von mindestens 25 kg zur Verfügung steht. Diese Menge ist auszubreiten, zu mischen und etwaige Klumpen sind zu zerdrücken. Dann wird die gesamte Menge über ein aus dünnen Brettern oder Eisenblech hergestelltes Teilkreuz (Fig. 17) geschaufelt, derart, daß es leicht möglich ist, von der gesamten Menge den vierten Teil als zuverlässige Durchschnittspröbe zu entnehmen, die dann für eine vollständige Normenprüfung ausreicht. Bei diesem Verfahren wird vor allem verhindert, daß die etwa vorhandenen Klümpchen oder gröbere Teile sich auf dem Haufen an einer Stelle sammeln und durch Zufall in die zu prüfende

Probe gelangen oder aus der Probe fortbleiben und so das Ergebnis beeinflussen.

Aus dem Bilde ist deutlich erkennbar, wie beim Ausschütten körnigen Materials die groben Teile voranlaufen und beim Aufnehmen des Materials mit der Schaufel zuerst entfernt werden würden. Stellt sich der vierte Teil der gesamten zur Prüfung bestimmten Menge als noch zu groß heraus, so kann in gleicher Weise eine weitere Teilung, unter Umständen noch auf dem Laboratoriumstisch, vorgenommen werden. Vor der Prüfung ist dann noch die benötigte Probemenge in einer Reibschale gleichmäßig leicht zu zerreiben und durch ein Sieb mit 20 Maschen auf 1 qcm zu treiben. Nötigenfalls ist der Rückstand auf diesem Sieb zu bestimmen.

Zementanalysen. Aus einer ganzen Reihe von Zement- und Rohmehlanalysen verschiedener Chemiker hat Hillebrand Normalmethoden für Zementanalysen ausgearbeitet. (Vgl. hierzu Tonind.-Ztg. 1904, 840 und den revidierten Bericht von Richardson, ebenda S. 1375.)

Für genauere Untersuchungen der Zusammensetzung des Zementes soll man möglichst nicht die durch Asche u. dgl. verunreinigte Handelsware, sondern das fertige „Rohmehl“ oder den reinen Klinker zugrunde legen. Auch in den Fabriken ist das erstere üblich: Man prüft zwecks Kontrolle der Fabrikation gemeinhin das Rohmehl, und zwar, wie bereits beim hydraulischen bzw. Luftkalk angegeben, mittels Calcimeters auf seinen Gehalt an kohlen saurem Kalk und durch eine Restbestimmung auf tonigen Anteil. Der Gehalt an kohlen saurem Kalk wechselt ungefähr zwischen 74,5% bis zu 77,0%, wobei meist noch ein Aufschlag von etwa 1% für kohlen saure Magnesia hinzukommt; die Restbestimmung ihrerseits ergibt entsprechend 22–20% Gesamtsilicat.

Diese und langjährige eigene Erfahrungen in den Vereinsfabriken und dem Vereinslaboratorium haben den Verein Deutscher Portland-Zementfabrikanten veranlaßt, im Jahre 1911 einen Analysengang vorzuschreiben, der die bisher vielfach beobachteten stark abweichenden Analysenergebnisse verschiedener Laboratorien möglichst vermeiden und in Streitfällen als entscheidendes Arbeitsverfahren dienen soll. Nicht berücksichtigt sind in diesem Analysengang vorläufig Mangan, Titan, Phosphorsäure und andere Bestandteile untergeordneter Bedeutung, die zum Teil bei den vorstehend mitgeteilten Tonanalysen bereits Würdigung gefunden haben, zum Teil weiter unten noch Erwähnung finden.

a) Probenentnahme und Aufbewahrung des Analysenmaterials.

Von der Gesamtmenge des zu untersuchenden Zementes, welcher zuvor in sich gut durchgemischt wurde, wird eine Durchschnittsprobe genommen und auf dem 600-Maschen-Siebe abgeseibt. Für die Analyse werden von dieser Durchschnittsprobe mindestens 100 g in eine trockene Pulverflasche von etwa 250 ccm Inhalt gegeben und gut verschlossen aufbewahrt.

b) Konzentration der Lösungen und Reagenzien.

Salzsäure (spez. Gew. 1,19): a) konzentriert, b) 1:1.

Salpetersäure (spez. Gew. 1,40): konzentriert.

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,85): 1:5 Gewichtsteile.

Ammoniak (spez. Gew. 0,925): a) konzentriert, b) 1:2.

Bromwasser: kalt gesättigte Lösung.

Kaliumpermanganatlösung: 2,38 g KMnO_4 zum Liter gelöst. Die Titerstellung erfolgt mit reinstem Eisenoxydul-Ammonsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, wovon 1,4 g = 0,2 g Fe entsprechen. Für jede Titerstellung wird die Lösung des Doppelsalzes frisch durch Auflösen von 1,4 g in 50 ccm ausgekochten Wassers bereitet. Besser arbeitet man nach Bd. I, S. 148 mit Natriumoxalat von Sörensen als Urtitersubstanz.

Natriumcarbonatlösung: 5%. (Na_2CO_3 wasserfrei.)

Ammonoxalatlösung: konzentriert. ($[\text{COONH}_4]_2 + \text{H}_2\text{O}$.)

Natriumphosphatlösung: 10%. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$.)

Bariumchloridlösung: 10%. ($\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.)

c) Vorbereitende Arbeiten für die Analyse.

Von der Durchschnittsprobe von 100 g (a) werden 10 g im Achatmörser fein gepulvert. Von dieser gefeinten Probe werden die für die folgenden Bestimmungen nötigen Mengen entnommen:

- | | | |
|---|-------------------|---|
| 1. für Glühverlust: angewandte Menge | etwa 2,0 g Zement | |
| 2. für Bestimmung von Kieselsäure + Unlösliches | } „ 1,0 g „ | } |
| der Sesquioxide | | |
| des Kalkes | | |
| der Magnesia | | |
| 3. für Bestimmung des Unlöslichen | } „ 2,0 g „ | } |
| des Eisens und der Schwefelsäure | | |
| 4. für Bestimmung des Sulfidschwefels | „ 2,0 g „ | |
| 5. für Alkalien | „ 2,0 g „ | |

Das Abwägen erfolgt bis zur vierten Dezimale genau.

d) Die einzelnen Bestimmungen der Analyse.

1. Glühverlust.

Etwa 2 g Zement werden im bedeckten Platintiegel zuerst 2—3 Minuten über ganz kleiner Flamme angewärmt und dann 10 Minuten über der vollen Flamme des Bunsen-Brenners erhitzt (helle Rotglut).

2. Kieselsäure + Unlösliches, Sesquioxide, Kalk, Magnesia.

a) Kieselsäure + Unlösliches. Etwa 1 g Zement wird mit 25 ccm Wasser in einer Porzellanschale von 300 ccm aufgeschlämmt, unter stetem Rühren mit 25 ccm Salzsäure 1:1 in der Kälte zersetzt, und auf dem Wasserbad zur völligen Trockne eingedampft.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 25 ccm Salzsäure 1:1 aufgenommen und der Inhalt der Schale vor dem Filtrieren mindestens 6 Stunden stehen gelassen. Nun wird auf etwa 75 ccm verdünnt, auf dem Wasserbad erhitzt und vom Rückstand abfiltriert. Waschwasser: heißes, schwach salzsäurehaltiges Wasser, dann heißes Wasser bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion. Rückstand: Hauptmenge der Kieselsäure + Unlösliches (A). Das Filtrat von A wird nochmals zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank 1–2 Stunden auf 110–115° C erhitzt. Dann wird der Rückstand wie oben angegeben mit Salzsäure aufgenommen und filtriert. Rückstand: Kieselsäure (B). Das Einäschern erfolgt in der Weise, daß zunächst B, dann A bei schräg gestelltem und mit dem Deckel vollkommen geschlossenen Platin-Tiegel von der Seite her sehr vorsichtig bei mäßiger Rotglut erhitzt werden, so daß mit den Rauchgasen keine Kieselsäure fortgewirbelt wird.

Wenn bei verstärkter Flamme die Verbrennung vollendet ist, wird bei halb geöffnetem Tiegel über dem vollen Bunsen-Brenner geglüht, bis die Kohle verschwunden und die Kieselsäure weiß geworden ist. Zum Schluß wird 5–10 Minuten auf dem Gebläse geglüht.

Ergebnis: Unlösliches + Kieselsäure.

b) Sesquioxyde. Das salzsaure Filtrat von der Kieselsäure wird, wenn erforderlich, auf 150 ccm eingedampft, in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, tropfenweise mit möglichst wenig konzentriertem Ammoniak ausgefällt, $\frac{1}{2}$ Minute in ganz schwachem Sieden gehalten und sofort heiß filtriert. Das Auswaschen erfolgt mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak auf 1 l zugefügt werden. Nach etwa sechsmaligem Auswaschen wird der Niederschlag der Sesquioxyde vom Filter wieder in die Porzellanschale zurückgespült, in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt und die Sesquioxyde aufs neue mit Ammoniak, wie oben angegeben, ausgefällt. Nun werden die Sesquioxyde bis zum Verschwinden der Chlorjonreaktion ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht, getrocknet, mit kleiner Flamme verkohlt und verascht und erst zuletzt stärker unter Luftzutritt geglüht.

Ergebnis: R_2O_3 .

c) Kalk. Die Filtrate von den Sesquioxyden werden auf 150 ccm eingeeengt, mit Salzsäure schwach angesäuert, auf etwa 90° erhitzt und mit 50 ccm konzentrierter Ammonoxalatlösung versetzt. Nun wird die Lösung stark ammoniakalisch gemacht und der sich bildende Niederschlag so lange über kleiner Flamme gerührt, bis er sich flockig absetzt und die überstehende Flüssigkeit völlig blank geworden ist. Nach 12 Stunden wird filtriert und mit heißem Ammonoxalatwasser ausgewaschen. Das Auswaschen ist beendet, wenn 2–3 Tropfen des Filtrates, auf dem Platinblech verdunstet und geglüht, keinen erkennbaren Rückstand mehr hinterlassen. Das Filter mit dem feuchten Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht und über kleiner Flamme bei schräg gestelltem Tiegel getrocknet, dann eingäschert, zuletzt über vollem Bunsen-Brenner und schließlich 15 Minuten über

dem Gebläse geglüht. Doppeltes Glühen ist zur Kontrolle der Gewichtsgleichheit unbedingt erforderlich.

Ergebnis: CaO.

d) Magnesia. Das Filtrat von dem Kalkniederschlag wird auf 150 ccm eingengt kalt mit 10 ccm Natriumphosphatlösung und nach kurzer Zeit mit $\frac{1}{3}$ des Raumes konzentrierten Ammoniaks versetzt. Der Inhalt des Becherglases wird anhaltend umgerührt, ohne die Wandung des Glases zu berühren. Nach 24 Stunden Stehen im bedeckten Becherglas wird der Niederschlag abfiltriert.

Waschwasser: kaltes, verdünntes Ammoniakwasser 1:2 mit Zusatz von $\frac{1}{3}$ Raumteil Alkohol von 96%.

Der Niederschlag wird auf dem Filter bei etwa 90° getrocknet, sodann möglichst vollständig vom Filter gelöst und in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht. Das Filter wird für sich verascht und die Asche desselben ebenfalls in den Porzellantiegel gegeben. Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vorsichtig, später stärker erhitzt, bis Erglühen des Tiegelinhalts erfolgt. Man läßt abkühlen, befeuchtet den Tiegelinhalt mit 2–3 Tropfen reiner konzentrierter Salpetersäure und verjagt die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbad.

Der so vorbereitete Niederschlag wird dann sehr vorsichtig und unter Vermeiden jeglichen Spritzens der Masse mit einer kleinen, fortwährend unter dem Tiegel bewegten Flamme bis zum Verschwinden der rotbraunen Dämpfe erhitzt, dann über dem Bunsen-Brenner und schließlich kurze Zeit über dem Gebläse geglüht, bis der Niederschlag rein weiß geworden ist.

Ergebnis: $Mg_2P_2O_7$.

3. Unlöslicher Rückstand, Eisen, Schwefelsäure.

a) Unlöslicher Rückstand. Etwa 2 g Zement werden mit 100 ccm Wasser in einem hohen Becherglas (400 ccm) aufgeschlämmt, mit 25 ccm Salzsäure 1:1 unter Umrühren in der Kälte zersetzt, schnell kurze Zeit erhitzt, bis die Lösung klar gelb geworden, sofort heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. (Filtrat A.)

Das Erhitzen nach dem Zersetzen und das Filtrieren muß unmittelbar hintereinander erfolgen, um Abscheiden von löslicher Kieselsäure zu verhindern.

Der Rückstand wird mit siedend heißer 5%iger Na_2CO_3 -Lösung ausgewaschen, um anhaftende Mengen von abgeschiedener Kieselsäure wieder in Lösung zu bringen. (Filtrat B.)

Zur Entfernung des Alkali wird dann zunächst mit heißem HCl-Wasser und schließlich mit reinem heißen Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird auf dem Filter getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen.

Ergebnis: Unaufgeschlossener Rückstand.

Das sodahaltige, alkalische Filtrat B + Waschwasser wird für die Analyse nicht weiter verwandt.

Das saure Filtrat A einschließlich des ersten, durch Auswaschen mit heißem Wasser erhaltenen Waschwassers wird in einer Porzellanschale eingedampft und die Kieselsäure wie bei d) 2 a, S. 861 abgetrennt. Dieselbe wird nicht weiter verwandt.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird in einem geeichten Meßkolben von 300 ccm Inhalt aufgefangen. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf und verwendet von dem Inhalt des Kolbens je 150 ccm zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Eisens.

b) Schwefelsäure. Die auf die Bestimmung der Schwefelsäure entfallende Menge von 150 ccm wird in einem hohen Becherglas von 400 ccm Inhalt in der Siedehitze mit 10 ccm siedend heißer Bariumchloridlösung versetzt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und 2–3 Stunden auf ein Sandbad gestellt, bis das Bariumsulfat sich völlig abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit blank geworden ist. Nach 24 Stunden wird die Lösung vom Niederschlag abgegossen, dieser mehrmals mit kleinen Mengen Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgekocht, nach kurzem Absetzen filtriert, dann der Niederschlag auf das Filter¹⁾ gespült und mit heißem, schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen.

Ergebnis: BaSO₄.

c) Eisen. Die auf die Bestimmung des Eisens entfallende Filtratmenge von 150 ccm wird in einer Porzellanschale zur Ausfällung der Sesquioxide, wie oben d) 2 b, S. 861 angegeben, mit Ammoniak versetzt.

Der Niederschlag der Sesquioxide wird 3–6 mal ausgewaschen. Hierauf wird das Filter, auf dem sich die Sesquioxide befinden, mit einem spitzen Glasstab durchstoßen, der Niederschlag in einen 1/2-l-Kolben gespült und das Filter mit verdünnter Schwefelsäure gut nachgewaschen. Die Sesquioxide in dem Kolben werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit einem Stück reinsten Stangen-Zinks (etwa 5 g), welches an einem Platindraht in die Lösung gehängt wird, reduziert. Nach Beendigung der Reduktion (Prüfung mit Rhodankalium) wird Zink und Draht abgospült, der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas abgegossen, mit 25 ccm Schwefelsäure versetzt, mit ausgekochtem Wasser²⁾ auf etwa 250 ccm verdünnt und mit Permanganatlösung titriert. Alle diese Operationen müssen, um Rückoxydation der Lösung zu vermeiden, möglichst schnell ausgeführt werden.

4. Sulfid-Schwefel.

2 g Zement werden in einem Becherglas von 150 ccm Inhalt mit einigen Kubikzentimeter Wasser aufgeschlämmt und mit 70–80 ccm Bromwasser versetzt. Nach 2–3 Stunden wird die Flüssigkeit nach und nach unter jedesmaligem Umrühren mit je 1–2 ccm Salzsäure angesäuert. Nachdem der ganze Zement in der Kälte zersetzt ist, wird

¹⁾ Es ist zweckmäßig, das Filter vor der Benutzung mit essigsäurem Ammoniak zu härten, um ein völlig klares Filtrat zu erzielen.

²⁾ Das zu verwendende Wasser wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit soviel Tropfen Permanganatlösung, als zur vollständigen Oxydation erforderlich sind, versetzt.

der Inhalt des Becherglases in eine Porzellanschale gespült, die Kieselsäure abgeschieden und in dem Filtrat die Gesamt-Schwefelsäure bestimmt (wie bei 3b, S. 863). Aus der Differenz dieser Bestimmung und derjenigen der Schwefelsäure selbst wird der Sulfid-Schwefel berechnet.

5. Alkalien.

(Nach Finkener-Michaëlis.)

2 g Zement werden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und aus der Lösung in der oben beschriebenen Weise die Kieselsäure, die Sesquioxide und der Kalk abgeschieden, die Kieselsäure in diesem Falle aber nur einmal.

Das Filtrat vom Kalk, welches in einer geräumigen Platinschale (300 ccm) aufgefangen wird, wird auf dem Wasserbade, unter vorsichtigem Zerteilen der Salzmenge mit dem Platinspatel, zur Trockne eingedampft¹⁾.

Nach Auflegen eines Uhrglases werden die Ammonsalze (zuerst mit sehr kleiner Flamme) abgeraucht. Das Uhrglas wird erst entfernt, wenn kein Verknistern mehr wahrgenommen werden kann.

Der Rückstand, welchem 0,01 g krystallisierte Oxalsäure zugefügt wird, wird mit heißem Wasser aufgenommen, ammoniakalisch gemacht und, mit einem Uhrglase zugedeckt, 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nötigenfalls wird auf 30–40 ccm eingengt und nun in eine Platinschale von etwa 100 ccm filtriert.

Das Filtrat wird hierin bis auf 2–3 ccm eingengt und dann erkalten gelassen.

In 10 ccm Wasser werden 2,5 g neutrales kohlen-saures Ammon aufgelöst, unter Umrühren mit dem Platinspatel in die Platinschale gegeben und der Schaleninhalt 12 Stunden gut zugedeckt der Ruhe überlassen.

Die Flüssigkeit wird alsdann von dem in der Platinschale auskrystallisierten wasserhaltigen Magnesiumcarbonat abfiltriert und 6–10 mal mit einer Lösung von 7,5 g neutralem kohlen-sauren Ammon in 30 ccm Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zuerst bei höchstens 60° eingengt, damit durch Aufbrausen kein Verspritzen stattfindet, und dann bei 100° zur Trockne eingedampft. Dann werden wieder die Ammonsalze bei sehr niedriger Rotglut verflüchtigt.

Der Rückstand wird in heißem Wasser aufgenommen, mit 3–4 Tropfen Ammoniak sicher ammoniakalisch gemacht und nun in einen geräumigen Platintiegel (mindestens 50 ccm) filtriert. Der Tiegel befindet sich dabei schon auf dem Wasserbade.

Es werden in denselben 3–4 Tropfen Schwefelsäure 1:1 gegeben, damit die Alkalien sicher nur an Schwefelsäure gebunden sind.

¹⁾ Das Eindampfen der Salzmenge wird erleichtert durch Zusatz von Alkohol zu der eingengten Flüssigkeit (Mitteilungen d. Materialprüfungsamtes 1912. 212).

Bestimmt man in der salzsauer gemachten Lösung der gewonnenen Sulfate mittels Bariumchlorid genau die Schwefelsäure, so läßt sich daraus der Gehalt an Kalium- und Natrium-Sulfat berechnen (indirekte Bestimmung).

Hat man keine sicher alkalifreien Reagenzien zur Verfügung, so muß man mit genau abgewogenen und abgemessenen Reagenzienmengen arbeiten und dann in diesen vereinigten Reagenzienmengen für sich der Gehalt an Kalium- und Natriumsulfat bzw. Kali und Natrium ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Nach diesem Verfahren wird wohl jetzt an allen Stellen, die Wert auf zuverlässige und übereinstimmende Ergebnisse legen müssen, gearbeitet.

Für die Bestimmung der Alkalien ist vielfach das Verfahren von J. Lawrence Smith empfohlen worden (Richard K. Meade, *The Chemical and Physical Examination of Portlandzement 1901*, 78).

1 g Zement wird mit 1 g Salmiak im Achatmörser zusammengerieben, zu der Mischung 8 g alkalifreies Calciumcarbonat gegeben und die Masse in einen großen Platintiegel gebracht. Dann wird erst vorsichtig mit kleiner Flamme und zuletzt eine Stunde stark erhitzt. Darauf wird der Tiegel in einer Schale mit destilliertem Wasser ausgekocht und, wenn der Schmelzkuchen völlig zerfallen ist, ausgespült. Die Lösung filtriert man von dem unlöslichen Rückstand ab, fügt zum Filtrat 1,5 g reines Ammoncarbonat und dampft auf etwa 50 ccm ein, worauf noch mehr Ammoncarbonat und Ammoniak hinzugesetzt wird. Nun filtriert man von dem ausgeschiedenen Kalk ab, dampft das Filtrat in einer Platinschale ein, verjagt die Ammonsalze und behandelt den Rückstand zur Sicherheit nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Nun filtriert man zum letztenmal, säuert das Filtrat mit etwas Salzsäure an, verdampft zur Trockne und wiegt nach vorsichtigem Glühen das Gemisch als Kalium- und Natriumchlorid.

Dann löst man die Chloride in Wasser, fällt mit Platinchlorid im Überschuß, dampft bis zur Sirupkonsistenz ein und nimmt den Rückstand mit 20 ccm 80%igem Alkohol auf. Sobald die Natronsalze gelöst sind, filtriert man auf gewogenem Filter oder im Goochtiegel ab, wäscht mit Alkohol nach, trocknet und wägt das Kaliumplatinchlorid.

Diese und andere amerikanischen Untersuchungsmethoden sind mehrfach kritisiert worden.

So erhitzen Stanger und Blount (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1216; 1902) die getrocknete SiO_2 bis zu 200° C. Sie vergessen hierbei, daß Eisenchlorid über 120° C flüchtig wird.

Stanger und Blount legen auch Wert darauf, daß beim Trocknen die Schicht der Versuchsmenge in der Schale nur ganz dünn ausgebreitet ist, was als richtig anzuerkennen ist. Kieselsäure, Sesquioxyde und Kalk werden von ihnen nur einmal bestimmt. Das Filtrat vom Kalk dampfen sie unter Zusatz von 40–50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) ein und verjagen die Ammonsalze durch Abrauchen. Dann nehmen sie den Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure auf und fällen schließlich, wie üblich, mit Phosphorsalz. Die Veraschung nehmen sie im feuchten Zustande vor, was allen sonstigen Erfahrungen widerspricht.

Ferner wird oftmals beim Schmelzen des Sesquioxid-Gemisches mittels KHSO_4 der Eisengehalt zu niedrig gefunden. Schon Hillebrand hat daher das Niederschmelzen mit Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) vorgeschlagen. Doch löst sich hierbei meist etwas Platin aus dem dazu verwendeten Tiegel. Deshalb schlägt Deußen (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 815; 1905) als Lösungsmittel saures Kaliumfluorid KHF_2 vor. Man schmilzt damit das Sesquioxidgemisch, verjagt den Überschuß an Flußsäure mit verdünnter Schwefelsäure, bringt in einer Platinschale durch Zusatz von Wasser und Erwärmen die Sulfate völlig in Lösung, reduziert in bekannter Weise und titriert schließlich (in einem Jenaer Becherglase) mit Permanganat.

Vornehmlich aber wenden sich John C. Hertle und William Harman Black in einem längeren Bericht an den Mayor Hon. George B. Mc Clellan vom 27. Juli 1905 (bei W. P. Mitchell & Sons, New-York) gegen die Ausführungen Hillebrands und seiner Mitarbeiter.

Besonders werfen sie dem Verfahren vor, daß dadurch eine Trennung des Zementes und seiner Verunreinigungen unmöglich gemacht sei. Auch hätte es keinen Zweck, so überaus verfeinerte Analysenmethoden zu ersinnen, da die Güteunterschiede der verschiedenen Zemente nicht von so kleinen Abweichungen im Gehalte der nebensächlichen Bestandteile abhängen könnten. Falsche Verhältnisse im Rohmehl, fehlerhaftes Brennen, auch Aschenverunreinigung und anderes beeinflussen die Eigenschaften der Zemente viel stärker.

Sie haben daher eigene Methoden ausgearbeitet, welche für die Wertbestimmung der verschiedenen Zemente sich besser eignen sollen, auf deren weitere Ausführung aber an dieser Stelle verzichtet werden muß.

Für die Bestimmung von Kali und Natron sind noch folgende Verfahren bekannt.

a) Kommt es nur auf den Gehalt an Gesamtalkali an, so glüht man nach A. Herzfeld 10 g Zement auf dem Gebläse, zieht nach dem Erkalten mit Wasser aus und leitet in die wässrige Lösung Kohlendioxyd ein, um den Kalk als kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Dann filtriert man, säuert das Filtrat mit wenig Salzsäure an, dampft zur Trockne und versetzt mit neutralem Ammoncarbonat. Hierauf filtriert man und erhält durch vorsichtiges Abdunsten des Filtrates und schwaches Glühen des Rückstandes im Platintiegel die Alkalien als Chloride.

b) Will man ganz genau verfahren und schließlich beide Alkalien getrennt nebeneinander bestimmen, so zersetzt man nach W. Michaelis 2 g des feinst gepulverten und in einer Platinschale mit Wasser aufgeweichten Mehles mit konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure (1:20), dampft auf dem Wasserbade ein und raucht die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig über freiem Feuer ab. Der Rückstand wird in heißer Salzsäure gelöst, und dann werden Tonerde, Eisenoxyd und Kalk zusammen mit Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird eingedampft und der Überschuß an Ammonsalzen wieder vorsichtig abgeraucht. Nun nimmt man den Rückstand mit ganz wenig Wasser auf, gibt etwa 20 ccm Schaffgotscher

Lösung¹⁾ hinzu und filtriert nach 24stündigem Stehenlassen die ausgeschiedenen Magnesiumsalze ab, indem man mit etwa 30 ccm derselben Lösung nachwäscht. Das Filtrat dampft man zur Trockne, glüht schwach, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit ganz wenig Ammoniak und filtriert wiederum. Im Filtrate hat man nunmehr nur noch die Alkalien als Sulfate. Man spült in einen Platintiegel, dunstet vorsichtig ab und glüht ganz schwach. Ergebnis: $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Dann löst man den Tiegelinhalt wieder in verdünnter Salzsäure, versetzt mit Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis zu etwa 1 ccm ab. Hierauf löst man die Natriumverbindung durch eine Mischung von 3 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther, filtriert das rückständige Kalisalz ab und wäscht mit der gleichen Mischung nach. Das Filter wird nun zusammen mit dem Niederschlage eingäschert und im Wasserstoffstrom schwach geglüht. Hierbei reduziert sich das Platinchlorid zu metallischem Platin. Das eingäscherte Filter mit Platin und dem nebenbei gebildeten Kaliumchlorid wird auf ein neues Filter gebracht und mittels recht wenig Wasser das Kaliumchlorid ausgewaschen; es bleibt also auf dem Filter schließlich nur das metallische Platin zurück, welches getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus seinem Gewicht rechnet man auf Kalium um und hieraus wieder auf Kaliumsulfat. Das Natriumsulfat berechnet sich dann als Differenz vom Gesamtalkalisulfat.

c) Eine weitere Art der Alkalibestimmung gibt J. E. Thomsen an (Journ. Am. Chem. Soc. **30**, Heft 3, Auszug in Tonind.-Ztg. **1908**, 482).

Über die von Kalispezialisten angewendete Art der Kalibestimmung vgl. Bd. I, S. 1029.

Für die Bestimmung der Magnesia, die, da sie unter Umständen besonders schädlich wirken kann, häufig für sich ausgeführt werden soll, hat man noch verschiedene abgekürzte Verfahren in Vorschlag gebracht.

Man zersetzt 2 g Zement mittels Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale, füllt bis zur Hälfte mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt neben der bereits ausgeschiedenen Kieselsäure mittels Ammoniak und Oxalsäure auf einmal Tonerde, Eisenoxyd und Kalk. Die trübe, mit den Niederschlägen durchsetzte Flüssigkeit spült man in einen Literkolben, kühlt unter der Wasserleitung ab, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Hierauf läßt man absetzen, gießt durch ein Filter und pipettiert von dem nunmehr klaren Filtrat 400 ccm in ein Becherglas. Dann versetzt man mit $\frac{1}{3}$ der Raummenge, also etwa 80 ccm, Ammoniak und fällt die Magnesia, wie üblich, mittels Natriumphosphates. Dies dauert etwa 2—3 Stunden. Die ausgeschiedene Magnesia wird am nächsten Tage abfiltriert und, wie üblich, weiter bestimmt. Ergebnis bis auf $\frac{1}{4}\%$ genau.

Auch J. J. Porter-Cincinnati hat eine solche abgekürzte Magnesiabestimmung veröffentlicht (Monthly Bulletin of the American Institute

¹⁾ Eine Lösung von 235 g kohlenstoffsaurem Ammon und 180 ccm Ätzzinn vom spez. Gew. 0,92 in 1000 ccm Wasser.

of Mining Engineers 1907, Nr. 18; Auszug in der Tonind.-Ztg. 1908, 787). Doch eignet sich dieses Verfahren wesentlich nur für Material mit geringerem Anteil an Magnesia (nicht über 4%!), auch ist es nicht schneller als die oben angeführte Methode.

Ferner schlägt Mayerhofer (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 592; 1908) eine abgekürzte Magnesiabestimmung vor.

3. Konstitution des Portland-Zementes.

Die Konstitution des Portland-Zementes ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt, obgleich zahlreiche Forscher sich mit dieser Frage beschäftigt haben. Die Schwierigkeit liegt wesentlich in dem Umstand, daß bei der Erhärtung des Zementes chemische und physikalische Vorgänge nebeneinander herlaufen. Der Brennvorgang läßt sich in zwei Phasen zerlegen:

1. Das Austreiben der Kohlensäure aus dem Kalk durch Zerfall des Carbonats oberhalb 800° C unter gleichzeitiger Reaktion mit der Kieselsäure und Tonerde des Tons im festen Zustand.

2. Die Entstehung der Gefügebestandteile des Portlandzementklinkers bei Steigerung der Brennwärme bis etwa 1500–1600° C durch Sinterung, d. h. teilweise Schmelzung (Endell, Über neuere Zementforschung. Zement 1918, Nr. 49, 50, 51).

Versuche von J. W. Cobb haben erwiesen, daß CaCO_3 und SiO_2 bzw. Al_2O_3 , die als trockene Pulver auf Temperaturen von 800–1200° erhitzt werden, bereits im festen Zustand aufeinander reagieren. Das Fortschreiten dieser Reaktion verfolgte Cobb durch Ermittlung der in normalem HCl löslich gewordenen SiO_2 bzw. Al_2O_3 -Mengen. So war in richtiger Mischung von gefällttem CaCO_3 und SiO_2 nach 28stündigem Erhitzen auf 800° keine Kohlensäure mehr festzustellen, während die in normalem HCl lösliche SiO_2 -Menge 2,5% betrug. Nach einstündigem Erhitzen auf 1100° gingen bereits 5,8%, nach einstündigem Erhitzen auf 1200° 14,4% SiO_2 in Lösung. Dabei war die auf 1200° erhitzte Masse noch völlig locker. Es bildet sich also Kalksilicat im festen Zustand aus den reinen Komponenten bei Temperaturen, die weit unterhalb der Eutektiken liegen. (1426° zwischen CaSiO_3 und SiO_2 , 1440° zwischen CaSiO_3 und Ca_2SiO_4). Ganz analoge Versuche führte Cobb (Über die Synthese komplexer Silicate. Journ. Soc. Chem. Ind. 1910) auch mit Kalksilicaten anderer molekularer Zusammensetzung, ferner mit Kalkaluminaten, Natriumsilicaten und Natriumaluminaten, sowie mit Mischungen der drei bzw. vier Komponenten Na_2O , CaO , Al_2O_3 und SiO_2 mit gleichem Erfolge aus. Durch eigene Versuche konnte Endell (Über Kornvergrößerung und Sinterung. Silicat-Zeitschr. 1914) Magnesia-, Zink-, Barium-Silicate und Aluminate in festem Zustand herstellen.

Diese sicher festgestellten Reaktionen, für die man wohl Diffusion im festen Zustand als Ursache annehmen muß, spielen bei der Bildung des Portlandzementklinkers eine große Rolle. Das ungare, noch nicht gesinterte Brenngut, das bereits zum großen Teil in normaler HCl

löslich ist, wird aus so entstandenen Silicaten und Aluminaten gebildet. Bei weiterer Temperatursteigerung beginnt dann zunächst ein ternäres oder quaternäres Eutektikum zu schmelzen, das die noch festen Bestandteile zu resorbieren bestrebt ist. Diesen Vorgang bezeichnet man als die Sinterung des Portlandzementrohmeles.

Nach Beobachtungen mittels Erhitzungskurven von Jesser und Dittler (Zementchemie 1910, 71) tritt beim Sintern des Rohmeles zwischen 1250 und 1350° zunächst ein wärmebindender Vorgang, also Schmelzung eines Eutektikums, ein. Erst bei weiterer Temperatursteigerung findet unter starker Wärmeabgabe die Krystallisation des charakteristischen Hauptgefügebestandteiles statt (Nachweis durch direkte Beobachtung im Erhitzungsmikroskop und exothermen Effekt der Erhitzungskurve). Die Temperatursteigerung beim Brennen des Portlandzements wird bekanntlich während des Sinterprozesses unterbrochen und nicht bis zur völligen Schmelzung, die erst bei etwa 1800° eintreten würde, getrieben. Die gesinterten Klinker werden rasch abgekühlt, wodurch das beim Sintern entstandene Reaktionsprodukt festgehalten wird.

Wenn man sich diesen Werdegang des Klinkers vergegenwärtigt, so kann man die Schwierigkeiten ermessen, die bei allen Forschungen über seine Konstitution zu überwinden sind. Selbst wenn man von den Beimengungen Fe_2O_3 , MgO , Alkalien, SO_3 absieht und nur die Reaktionsprodukte des ternären Systems Kalk-Tonerde-Kieselsäure berücksichtigt, sind alle Ableitungen mit Vorsicht aufzunehmen, da ja keine Gleichgewichte eintreten, sondern Ungleichgewichte künstlich geschaffen werden.

Immerhin war es zunächst nötig, ein Konzentrations-Temperaturdiagramm der reinen ternären Schmelzen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aufzustellen. An Teilen dieser großen Aufgabe haben verschiedene Forscher gearbeitet (Mathesius, Stahl u. Eisen 1908, 32; Habianitsch, Neuere Zementforschungen. Berlin 1908; Dittler u. Herold, Zementchemie 1910, 55; Wetzel, Arbeiten zur Ermittlung der Konstitution des P. Z. Z. P. 1911—1914. (4 Berichte); Jänecke, Über die Konstitution des P. Z. Z. P. 1912—1914 (3 Berichte); Killig, Kalk-Aluminate und ihre Einwirkung auf hydraulische Bindemittel. Z. P. 1913; Bates, Die Konstitution des P. Z. Concrete Cement Age 1913 u. 1914), am ausführlichsten die Mitarbeiter des geophysikalischen Laboratoriums in Washington. Zur Erreichung dieses Ziels wurden in diesem mit reichen Mitteln ausgestatteten Institut in 10 Jahren etwa 7000 Erhitzungsversuche in Platin- oder Iridiumtiegeln mit nachfolgenden eingehenden optischen Prüfungen der Schmelzerzeugnisse ausgeführt.

Das ternäre System erwies sich als reichlich kompliziert. Das Gleichgewichtsdiagramm, das die Beziehungen der Komponenten und Verbindungen bei Atmosphärendruck darstellt, ist auf S. 847 dargestellt.

Die Feldergrenzen wurden durch ständige Anwendung der Phasenregel festgelegt. In dies Diagramm sind die Gebiete der Zemente und Hochofenschlacken eingetragen.

Dies Konzentrationsdreieck stellt die Projektion einer Schmelzfläche dar. Errichtet man in möglichst vielen Punkten dieses Grunddreiecks die dazu gehörenden Schmelztemperaturen als Ordinaten, so erhält man ein Raummodell, an dem man die Schmelztemperaturen jeder beliebigen Mischung von Kalk, Tonerde und Kieselsäure ablesen kann. Ein solches Modell hat das Aussehen eines Gebirges; Berggipfel sind die Schmelzpunkte der Komponenten oder der bei ihrem Schmelzpunkt stabilen Verbindungen. Der Abfall auf beiden Seiten eines jeden Berges stellt die Schmelztemperaturen einer stabilen Komponente oder Verbindung im ternären System dar. Die Täler zwischen den Bergen entsprechen den Grenzkurven; die Punkte, an denen die Flüsse der Täler sich vereinigen, sind eutektische Punkte.

Eine Schmelze, die in das Feld der Portlandzementklinker fällt, würde im wesentlichen als Gemisch folgender Verbindungen erstarren: $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit etwa $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ und möglicherweise etwas freiem CaO. (Über das Vorhandensein „freien“ Kalkes im Zement siehe weiter unten.) Das Endprodukt der Krystallisation wird durch kleine Unterschiede im Kalkgehalt stark beeinflusst. Es scheint auch als wenn geringe Zusätze FeO oder MnO zum Kalkorthosilicat das Zerrieseln verhindern (Bates, a. a. O.; Endell, Über die Frage des Zerfalles. 1914. Bericht der Hochofenkommission Nr. 34). Im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten sind im Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem von Stern (Das Kleingefüge des Portlandzementes. Mitt. Berlin 1909, 7—16) und Wetzel sowie von Jaenecke in Hannover zahlreiche Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Portlandzementes ausgeführt, und auch sonst sind eine ganze Reihe Forschungsarbeiten auf diesem Gebiete bekannt geworden (Jesser, Zementchemie 1911, 1, 65; Shepherd u. Rankin, Vorläufiger Bericht über das ternäre System Kalk-Tonerde-Kieselsäure. Eine Untersuchung über die Konstitution des P.-Z.-Klinkers. Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 19; 1911; Rankin, Endgültiger Bericht. Ebenda 92, 213; 1915; Glasenapp, Zur Petrographie des P.-Z. Z. P. 1913; Endell, Über Konstitutionsbetrachtungen und Sinterung des P.-Z.-Klinkers 1914). Keiner der genannten Forscher hat indessen genügend große Mengen von Schmelzen hergestellt, um an ihnen mechanische Prüfungen in größerem Umfange ausführen zu können, namentlich die Druckfestigkeit zu ermitteln. Erst Killig hat in der Rüdersdorfer Portlandzementfabrik reine Kalkaluminat in genügender Menge hergestellt und fand an seinen tonerdereichen Mischungen die hohen Druckfestigkeiten bestätigt, während das Tricalciumaluminat trieb und keine Festigkeit besaß.

Im Materialprüfungsamt wurden die Gefügebestandteile im auffallenden Licht besonders eingehend geprüft. Auf das angewendete Verfahren, das zwar die Klinkerminerale nicht nach optischen Eigenschaften unterscheiden läßt, aber die Anwendung verhältnismäßig hoher Vergrößerungen ermöglicht, wird weiter unten eingegangen.

Hier sei nur noch auf den sogenannten „freien Kalk“ hingewiesen, dessen Vorhandensein noch keineswegs aufgeklärt ist, zu dessen

Bestimmung aber bereits eine ganze Reihe von Verfahren angegeben wurden (Tonind.-Ztg. 1904, 1713; 1905, 17, 311 und 422; 1906, 597 und 1907, 1881. Vgl. hierzu auch den Vortrag von Blount über neue Fortschritte in der Zementindustrie. Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 1025; 1906). Blount verwirft alle anderen Prüfungsmethoden und will wesentlich nur das synthetische und speziell mikroskopische Verfahren angewendet wissen.

Prüfung des Kleingefüges des Portlandzementes.

Die Lösung der zahlreichen noch offenen Fragen der Zementforschung (Rohland, Der Portlandzement, Leipzig 1903; Schmidt, Der Portlandzement, Stuttgart 1906; Endell, Berlin 1920) werden die chemischen

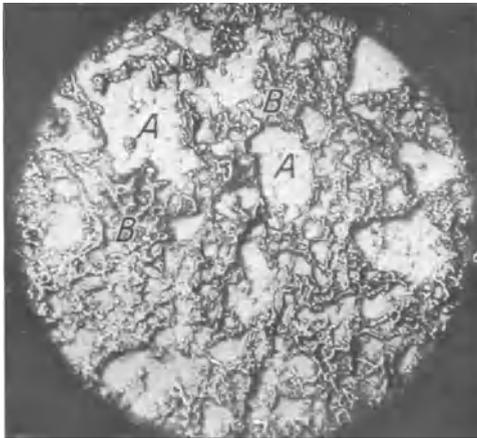


Fig. 18. Kleingefüge von erhärtetem Portlandzement.

Untersuchungs - Verfahren allein nicht bringen können (Stern, Mitteilungen 1909, 7). Obwohl es noch nicht möglich ist, den Portlandzement in seinem innersten Wesen chemisch rationell zu untersuchen (Jordis und Kanter, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, Heft 20 u. 21), sind doch auf Grund chemischer Untersuchungen Theorien aufgestellt worden, die schwer zu widerlegen und noch schwerer zu beweisen sind.

Der Einführung der petrographischen Untersuchungsverfahren durch Le Chatelier (Annales des mines, 1887, II, 345), und Törnebohm (Über die Petrographie des Portlandzementes. Stockholm 1897) verdanken wir die bedeutendsten Fortschritte, die in den letzten Jahrzehnten in der Erkenntnis der Kleingefüge des Portlandzementes gemacht worden sind, und alle folgenden Arbeiten haben die Befunde dieser beiden Forscher im wesentlichen bestätigt. Trotzdem haben die mikroskopischen Untersuchungsverfahren bei wissenschaftlichen Arbeiten über Zement noch nicht allgemein Eingang gefunden, obwohl sie wie keine anderen dem Chemiker den Weg in diesem schwierigen Gebiet weisen; ebensowenig sind sie ein allgemeines Hilfsmittel bei der praktischen Zementuntersuchung geworden.

Stern hat nun versucht, nach dem Muster der Untersuchungen des Kleingefüges der Metalle den Portlandzement in auffallendem Lichte zu prüfen, wobei folgende Verfahren Anwendung gefunden haben.

Um den erhärteten Zement untersuchen zu können, muß man ihn mit einer spiegelnden Fläche versehen. Die Herstellung eines brauch-

baren Zementschliffes bietet einige Schwierigkeit, die jedoch durch Übung leicht zu überwinden ist. Eine große Gefahr liegt darin, dass die Schlißfläche Vertiefungen und Risse enthält, die dadurch entstanden sein können, daß sich im Zement Hohlräume befinden oder daß beim Schleifen weichere Teilchen herausbrechen. Natürlich wird hierdurch die Untersuchung der Schlißfläche im auffallenden Lichte in hohem Maße gestört, zumal sich das Schleifmittel nachher in den Vertiefungen festsetzt und nicht mehr zu entfernen ist. Der mit Wasser angemachte Zement wird als plastische Masse mit einem Stempel in kleine zylindrische Eisenformen gepreßt oder es werden Schnitte aus Zerreißkörpern oder Druckfestigkeitswürfeln untersucht. Die Probestücke werden zersägt (quer oder längs) und dann geschliffen; man beginnt mit einer größeren Scheibe und geht nach und nach zu feineren über. Beim Schleifen ist kräftiges Anpressen der Schliße an die Schleifscheibe zu vermeiden, weil dadurch leicht Vertiefungen und Risse entstehen, die schwer wieder zu beseitigen sind. Schließlich schleift man auf einer mit Tuch bespannten Holz-scheibe, die mit Alkohol befeuchtet wird; zweckmäßig wird hierbei Polierrot als Schleifmittel benutzt.

Wenn man den Zement-schliff, der nunmehr gut spiegelt, im Mikroskop betrachtet, so sieht man, abgesehen von feinen Schlei-f-rissen, eine vollkommen gefügelose Fläche. Das eigentliche Gefüge muß erst entwickelt werden.

In Fig. 18 u. 19 sind einige charakteristische Gefügebilder des Zementes dargestellt. Man erkennt in ihnen zwei ganz verschiedene Gefügebestandteile, die mit A und B bezeichnet sind. A ist offenbar der härtere Bestandteil des erhärteten Zementes, der beim Polieren weniger abgenutzt wurde und der jetzt stark reliefartig hervortritt. Der weichere Bestandteil B umgibt jedes Teilchen A und füllt sämtliche Räume zwischen den Teilchen A aus, wodurch ein lückenloses, geschlossenes Gefügebild entsteht. Man bemerkt, daß der Gefügebestandteil A eine viel größere Fläche bedeckt als B. Natürlich ist das Bild ein wenig verschieden, je nachdem das Relief beim Ätzpolieren stärker oder schwächer entwickelt wurde; aber diese Verschiedenheiten sind nicht wesentlich.

Es ist gleichgültig, ob man den Zement im Anfang der Erhärtung oder nach einigen Monaten untersucht, stets findet man die beiden

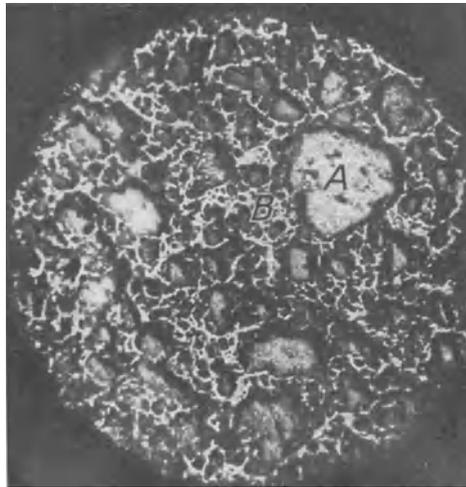


Fig. 19. Kleingefüge von erhärtetem Portland-zement.

Gefügebestandteile A und B wieder. Beim Lagern im Wasser scheint der Bestandteil B auf Kosten von A zu wachsen, die Umwandlung geht aber langsam vor sich und ist auch nach Monaten kaum merklich.

Ätzversuche.

Um die mikroskopische Auflösung der Gefügebestandteile A und B noch weiter zu führen, muß der Schliff geätzt werden. Beim Ätzen treten z. B. Krystalle von sechsseitigem Umriß, die mosaikartig aneinander gesetzt sind, auf, die den Aliten Törnebohms entsprechen. Saure Lösungen wirken durchweg ätzend. Die Lösungen der Säuren in Wasser wirken meistens zu stark, man verwendet deshalb zweckmäßig alkoholische Lösungen. Oxalsäure nimmt eine Ausnahmestellung ein, ihre Lösung in Wasser verändert das Zementbild auch nach längerer Zeit nicht, während Wasser allein es angreift. Das beruht auf der Bildung einer schützenden Schicht von oxalsaurem Kalk. Ein sehr geeignetes Ätzmittel ist alkoholische Salzsäure, die auch in der Metallographie viel benutzt wird. Die Ätzung geschieht in der Weise, daß man den Schliff eine Sekunde in die Säure taucht und dann sofort unter fließendem Wasser gut abspült. Je schneller man hierbei verfährt, um so schöner fallen die Ätzbilder aus; eine Sekunde zuviel kann alles verderben, weil sich der Schliff mit einer Ausscheidung von flockiger Kieselsäure bedeckt und die Alite angefressen werden. Es ist zweckmäßig, den Schliff nach der Ätzung vorsichtig überzupolieren. Die Alite erscheinen meistens grau auf weißem Grunde. Alkoholische Jodlösung wirkt sehr langsam, aber man erhält sehr scharfe Ätzungen. Auch Bromwasser ist ein brauchbares Ätzmittel.

Besondere Erwähnung erfordert die Flußsäureätzung. Taucht man einen Zementschliff 1–3 Sekunden in etwa 25%ige Flußsäure und wirft den Schliff danach sofort in reines Wasser, so sieht die Schlifffläche nach dem Trocknen ein wenig matt aus, aber sie reflektiert noch sehr gut. Gewöhnlich ist das Zementgefüge nicht mehr zu erkennen, bis auf Alitgruppen, die prachtvoll geätzt und tief braun gefärbt sind. Wenn der Versuch sehr vorsichtig ausgeführt wird, so bleibt das Zementgefüge erhalten und man sieht deutlich, daß der gesamte Gefügebestandteil A die Braunfärbung angenommen hat. Hieraus ist zu schließen, daß die nicht ätzbaren Teile des Gefügeteils A von den ätzbaren Teilen in ihrer Zusammensetzung jedenfalls nicht sehr verschieden sein können und als unveränderte Überreste der Zementkörner aufzufassen sind. Daher ist es auch gerechtfertigt, den Gefügebestandteil A als den ursprünglichen zu bezeichnen; erst durch den oberflächlichen Angriff des Wassers bildet sich beim Abbinden der zweite Gefügebestandteil B aus. Innerhalb B spielen sich daher die gesamten Vorgänge ab, die das Abbinden und Erhärten des Zementes kennzeichnen. Überall da, wo beim Abbinden keine ausreichenden Mengen Wasser hindringen konnten, sind die Alite, einzeln oder zu Gruppen vereinigt, mehr oder weniger vollständig erhalten geblieben und durch Ätzung leicht nachzuweisen; für gewöhnlich hingegen ist der Angriff des Wassers derart, daß die Alite an ihrer krystallographischen Begrenzung nicht mehr zu erkennen sind. Die Flußsäureätzung ist für Zement sehr kennzeichnend.

Folgerung.

Die Gefügeuntersuchung des Portlandzementes im auffallenden Lichte ist ein aussichtsvolles Hilfsmittel für die praktische Zementuntersuchung. Sie klärt auch die Anschauungen über den Abbinde- und Erhärtungsvorgang.

Schon ältere Forscher (Hauenschild (Wagners Jahresberichte 1881, 539), Erdmenger (Tonind.-Ztg. 1879, 454; 1880, 96, 160; 1881, 96, 228, 333), Michaelis (P. 1899, 148); Jahresbericht der chem. Techn. 1906, I, 332) nehmen an, daß der Abbindevorgang in der Umhüllung jedes Zementkornes mit einer verkittenden Masse besteht, d. h., daß der Gefügebestandteil B aus A + Wasser entsteht. Es ist möglich, daß zwischen dem primären Gefügebestandteil A und B ein Gleichgewichtszustand in bezug auf Kalk besteht, der sich in A in fester Lösung und in B zunächst in kolloidaler Lösung (nach Michaelis u. a.) befindet. Deshalb kann man auch von den Phasen A und B im Zement sprechen. Die Bildung des Gefügebestandteiles B (das Abbinden) ist jedenfalls in der Hauptsache bald beendet. Aber bei Zutritt von neuem Wasser bilden sich neue Abbindezonen und das Alitkorn wird allmählich vollständig von Wasser durchtränkt und langsam in Gefüge B umgewandelt.

4. Physikalische und mechanische Prüfungen.

Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht des Portlandzementes liegt — frisch und geglüht — in jedem Falle über 3,0, meist aber zwischen 3,12 und 3,15.

Über den Wert seiner Bestimmung ist viel gestritten worden. Die deutschen Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandzementen von 1909 enthalten keine Bestimmung über die Höhe des spezifischen Gewichtes mehr, seit F. M. Meyer nachgewiesen hat, daß ihm keine entscheidende Bedeutung zukommt. Die 1904 herausgegebenen amerikanischen Normen enthalten aber noch den Satz: „Die Kenntnis des spezifischen Gewichtes ist nützlich für die Feststellung von Verfälschungen und ungenügendem Brande des Zementes, sie ist aber nur dann entsprechend, wenn sie sich auf andere, durch zuverlässige Proben ermittelte Eigenschaften des Zementes stützt.“

Dieser Satz wurde nach Erscheinen sofort scharf angegriffen und in dreijähriger Arbeit seine Unrichtigkeit nachgewiesen (Meade und Hawk, Tonind.-Ztg. 1907, Nr. 121). Trotzdem wird auch heute noch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes vielfach vorgenommen, weil kein anderes Bindemittel ungeglüht ein so hohes spezifisches Gewicht aufweist wie Portlandzement.

Man kann das spezifische Gewicht des Portlandzementes in der üblichen Weise mittels Pyknometers bestimmen, benutzt dazu aber in der Praxis zumeist andere Apparate, von denen die wichtigsten beschrieben seien (v. Wrochem, Mitt. 1904, 217).

a) Der Raummesser von Schumann (Fig. 20) besteht aus einem Standgefäß aus Glas mit eng zusammengezogenem Halse, in welchem eine Glasröhre ganz dicht eingeschliffen ist. Diese Glasröhre ist mit einer Teilung von 0—40 ccm versehen. Zur Ausführung des Versuches dreht man die am unteren Ende etwas eingefettete Glasröhre dicht in den Hals des Standgefäßes ein und füllt mit Terpentinöl, Benzin oder Ligroin bis wenig über die Nullmarke auf. Dann gibt man langsam nach und nach 100 g Zement in die Röhre hinein, indem man durch vorsichtiges Aufstoßen des ganzen Apparates dem Verstopfen vorbeugt. Nachdem die 100 g Zement vollständig in den Apparat eingegeben sind, wobei die Flüssigkeitssäule entsprechend steigt, liest man nach kurzem Stehen (2—3 Minuten) wiederum den Stand der Flüssigkeit ab. Die Differenz beider Ablesungen ergibt die Menge der verdrängten Flüssigkeit. Ist diese beispielsweise 31,6 ccm, so ist das spezifische Gewicht $100 : 31,6 = 3,16$.

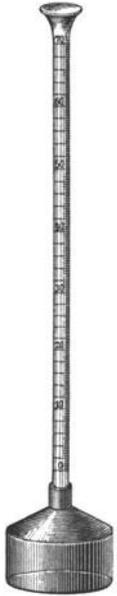


Fig. 20.
Raummesser
nach
Schumann.

Suchier hat den Apparat etwas abgeändert, indem er ihn zur Verhütung der häufig eintretenden Verstopfungen oben und in der Mitte mit Erweiterungen versehen hat und das 200 ccm fassende untere Gefäß im Boden mit einem Glasstopfen zur leichteren Reinigung versieht, der nun den Fuß des Apparates bildet.

Beck empfiehlt, den Apparat statt mit Terpentinöl, das eine beträchtliche Viscosität hat, mit leichtflüssigem Tetrachlorkohlenstoff zu füllen.

Der Schumannsche Apparat läßt nur eine Bestimmung zu und muß dann wieder gereinigt werden. Diesen Mangel vermeiden die Apparate nach F. M. Meyer und Erdmenger-Mann.

b) Der Apparat nach Erdmenger-Mann wies in seiner älteren Form einige Mängel auf, die von Wrochem (Mitt. 1904, Heft 5, S. 217), beseitigt hat (Fig. 21).

In eine weithalsige Flasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen ist durch die vordere, dem Arbeitenden zugekehrte Durchbohrung eine Glasröhre bis nahezu auf den Grund eingeführt; durch die zweite Bohrung führt ein kurzes Glas-T-Stück bis etwas unter den Stopfen.

An dem einen äußeren Ende befindet sich der Druckball, das andere ist mit einem Kork verschlossen, durch dessen Öffnen der Überdruck aus dem Apparat entfernt werden kann. Gleichzeitig dient diese Öffnung zum Ein- und Nachfüllen der Meßflüssigkeit unter Zuhilfenahme eines dem Apparate beigegebenen Trichters. Die Meßröhre selbst ist folgendermaßen eingerichtet: Am unteren Teile, oberhalb des Flaschenstopfens, befindet sich ein einfacher Glashahn (zur Füllung), darüber liegt ein Ansatzrohr mit Hahn (zum Auslassen der Meßflüssigkeit). Über dem Ansatzrohr beginnt die Teilung der Meßröhre. Unten liegt bei den neueren Apparaten die 0-Marke. Von 0—15 ccm ist die Meßröhre in $\frac{5}{100}$ ccm geteilt, oberhalb der 15-ccm-Marke ist sie

kugelig erweitert, um sich dann wieder zur Aufnahme der 50-ccm-Marke zu verengen. Die Meßröhre ist von einem Wassermantel umgeben, der auch die Aufnahme eines Thermometers gestattet. Sie und die Flasche sind fest mit einem Stativ verbunden, doch so, daß sie, wenn gewünscht, bequem voneinander getrennt werden können, was aber im allgemeinen und insbesondere zur Füllung nicht notwendig ist.

Kautschukverbindungen sind, weil sie von der Flüssigkeit (Terpentin, Petroleum usw.) angegriffen werden, vermieden.

Unterhalb der Ausflußöffnung am Auslaßhahn der Meßröhre ist auf der Stativplatte ein senkrecht verschiebbares Tellerchen aufgeschraubt, welches die Meßkölbchen aufnimmt. Die Einstellung auf die 50-ccm-Marke ist selbsttätig. Um die Ablesung nicht zu behindern, ist das Ablaufröhrchen für die über der Marke stehende überschüssige Flüssigkeit nicht in das Innere der Meßröhre verlegt, sondern es ist eine Einrichtung gewählt, die die außenstehende Flüssigkeit außen herum abhebt.

Die Gewichtsbestimmung wird ausgeführt in kleinen, möglichst engen und kurzhalssigen, am zweckmäßigsten aus starkem Glase gefertigten Kölbchen von 50 ccm Inhalt, die während des Versuches in ein Gefäß mit Wasser gestellt werden, dessen Temperatur die gleiche ist, wie die des Kühlers. Als Flüssigkeit wird am vorteilhaftesten Terpentinöl angewendet.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 30–35 g des Zementpulvers genau (bis auf $\frac{1}{10}$ mg) abgewogen. Stoffe, die in Form von Stücken zur Bestimmung gelangen, z. B. Zementprobekörper oder Kalksteine usw. werden

am besten direkt in dem Bestimmungskölbchen abgewogen; bei pulverförmigen Massen jedoch hat es sich gezeigt, daß es besser ist, sie auf einem Uhrglase oder dergleichen abzuwiegen und vor ihrer Eintragung mittels Trichters in das Kölbchen etwa 20 ccm Flüssigkeit aus der Röhre einfließen zu lassen, damit das Pulver schneller von der Flüssigkeit benetzt wird und sich die Luft zugleich rascher unter vorsichtigem Umschwenken aus dem Kölbchen entfernen läßt.

Man läßt nun aus der bis zur 50-ccm-Marke gefüllten Meßröhre Flüssigkeit bis zur Marke in das Kölbchen fließen und liest an der Röhre direkt die ccm ab (da die Röhre von 0–50 von unten nach oben hin geteilt ist). Diese Anzahl ccm, dividiert in die angewandte,

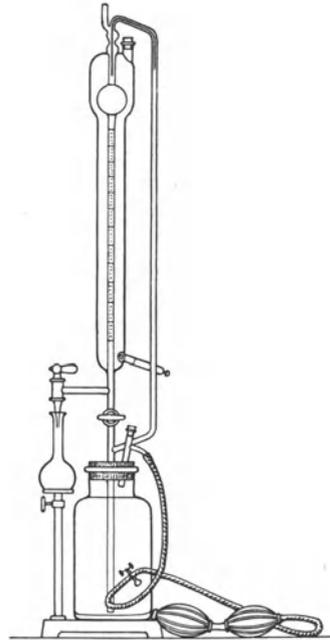


Fig. 21. Raummesser Erdmenger-Mann nach von Wrochem.

abgewogene Menge (möglichst nicht mehr als 35 g) ergibt das spezifische Gewicht. Sind z. B. 35 g Zement verwandt und werden 10,95 ccm abgelesen, so ist das spezifische Gewicht des Zementes $35,00 : 10,95 = 3,196$.

Die Ablesung soll erst nach etwa 2 Minuten erfolgen, innerhalb welcher Zeit das Nachlaufen der Flüssigkeit beendet ist.

c) Während die vorbeschriebenen Apparate auch für andere Materialien zu benutzen sind, ist der Apparat von F. M. Meyer besonders für Portlandzement eingerichtet (Fig. 22). Er ist auf einer schweren Platte befestigt und wird an die Tischkante gestellt, so daß der *a* und *b* verbindende Gummischlauch frei herabhängt.

Man gießt durch den Hahn *h* mittels eines Capillartrichterrohres etwa 110 ccm Alkohol (vergällter Alkohol, den man ständig über etwas Portlandzement stehen läßt), wobei das Fläschchen *f* entsprechend gesenkt ist, bringt die Marken *m* und *m'* auf gleiche Höhe und füllt unter Zuhilfenahme des Trichterrohres durch den Stopfen *s* so viel Alkohol nach, daß er nahe unter diesen Marken steht. Durch Heben des Fläschchens *f* wird dann die Meßröhre bis an die Bohrung des Hahnes *h* gefüllt und *f* — ohne den Hahn zu schließen — in die ursprüngliche Lage gebracht.

Nach 5 Minuten wird *m* und *m'* aufs neue durch Zugießen von Alkohol oder mit Hilfe der Mikrometerschraube *s'* genau eingestellt. Alsdann wird der Rand des Stopfens *s* äußerlich sorgfältig mit Filtrierpapier getrocknet, *f* gehoben, bis der Alkohol nahe unter der Bohrung des Hahnes *h* steht, und der Hahn geschlossen.

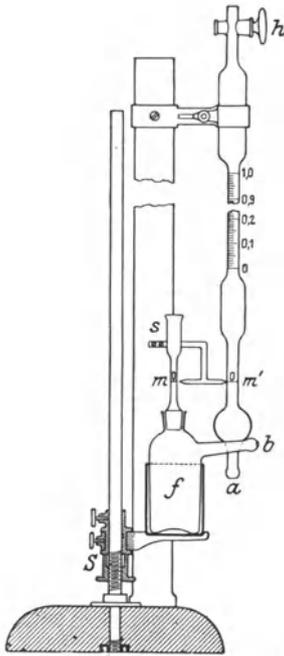


Fig. 22. Raummesser nach F. M. Meyer.

Nun entfernt man den Stopfen *s* von dem Fläschchen *f*, füllt 30 g Portlandzement ein und schüttelt letzteren etwas in dem Fläschchen. Dann setzt man den Stopfen *s* wieder ein, öffnet den Hahn *h* und senkt *f* so weit, bis der Alkohol die Marke *m* erreicht. Nach Verlauf von 3 Minuten wird nochmals genau eingestellt und an der Meßröhre der Rauminhalt des Zementes abgelesen. Aus dem Rauminhalt ist nach der Formel $s = \frac{g}{v}$ das spezifische Gewicht zu berechnen oder unmittelbar aus einer Tabelle abzulesen, die jedem Apparat beigegeben wird.

Ein dem Erdmenger - Mannschen Apparat ähnlicher, aber keine Verbesserungen aufweisender Apparat ist von D. D. Jackson beschrieben (Engineering Record 50, 82).

Versuche des Staatlichen Materialprüfungsamtes Dahlem, nach Angaben von Hauenschild-Meyer das spezifische Gewicht von Portlandzementen aus dem Glühverlust zu bestimmen, haben negative Ergebnisse geliefert (Mitt. 1905, S. 276).

Raumgewicht.

Vielfach verwechselt mit dem spezifischen Gewicht der Körper wird deren Raumgewicht, d. h. das Gewicht der Raumeinheit, einschließlich der Hohlräume. Dieses Gewicht ist stark abhängig nicht nur von dem Grade der Feinheit des Pulvers, sondern auch von der Art seiner Einfüllung und der Form und Größe des Meßgefäßes.

Für das Raumgewicht, d. h. das Gewicht der Raumeinheit des Portlandzementes sind in den preußischen Normen bestimmte Grenzwerte nicht gegeben. Die Vorschrift beschränkt sich vielmehr auf die Bestimmung des Brutto- und Nettogewichtes der früher fast ausschließlich in den Handel kommenden Normalfässer, welche als ganze Fässer (Normaltonne) 180 kg brutto und 170 kg netto wiegen sollen. 180 kg brutto entsprechen 400 Pfd. englisch.

Ogleich ein Mindestraumgewicht nicht gefordert wird, ist die Bestimmung des Raumgewichtes doch üblich geworden, und zwar im lose eingelaufenen und im fest eingerüttelten Zustande des Zementpulvers. Ein einheitliches Verfahren für diese Bestimmung besteht noch nicht. Nicht einmal die Form des Litergefäßes ist einheitlich; es wird sowohl das alte preußische Flüssigkeitsmaß, als auch das Litermaß für körnige Stoffe oder auch ein Zylindergefäß von 1 l Inhalt, dessen Durchmesser gleich der Höhe ist, oder ein Kubikdezimeter benutzt.

Für die Bestimmung des Gewichtes des Zementes im eingerüttelten Zustande ist die Form des Gefäßes von geringer Bedeutung, dagegen spielt sie für die Bestimmung des Raumgewichtes im eingelaufenen Zustande eine große Rolle.

Für die Bestimmung des Litergewichtes von Zement im lose eingelaufenen Zustande ist in Frankreich ein bestimmter Apparat eingeführt. In der Mitte eines Trichters (Fig. 23) befindet sich ein gelochtes Blech mit Löchern von 2 mm Durchmesser. Die Mündung des Trichters soll beim Einfüllen 50 mm über dem Litergefäß stehen.

Das Bindemittel wird in kleinen Mengen von 300—400 g in den Trichter geschüttet und mittels Spachtels durch das Sieb getrieben. Man hört mit der Füllung auf, sobald der Fuß des Kegels, der sich beim Einlaufen bildet, mit dem oberen Rande des Litergefäßes gleich steht. Darauf wird die Oberfläche abgestrichen und das Gewicht des Bindemittels im Litergefäß bestimmt.

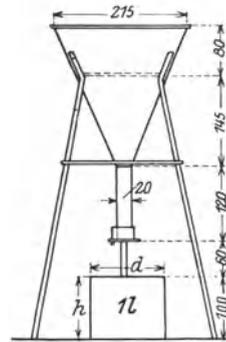


Fig. 23. Fülltrichter zur Bestimmung des Litergewichtes von Zement.

Von dem Raumgewicht eines Zementes, bestimmt im Litergefäß, kann nicht ohne weiteres auf das Raumgewicht des Hektoliters geschlossen werden, dieses fällt vielmehr wegen der dichteren Lagerung regelmäßig höher aus.

Mahlfeinheit.

Die Mahlung des Zementes ist wie die der Rohmehlmischung von besonderer Bedeutung. Je feiner ein Zement gemahlen ist, um so größer die Möglichkeit seiner chemischen Wirkung. Die groben Körner haben zunächst nur die Wirkung von Sand und treten erst später in die Erhärtung ein. Nach den deutschen Normen soll Portlandzement und Eisenportlandzement so fein gemahlen sein, daß sie auf dem Siebe von 900 Maschen auf 1 qcm höchstens 5% hinterlassen. Die Maschenweite des Siebes soll 0,222 mm betragen, da aber völlig genaue Siebe im Handel nicht zu haben sind, sollen Schwankungen der Maschenweite zwischen 0,215 mm und 0,240 mm zulässig sein. Vom Hochofenzement fordern die Normen noch größere Feinheit. Er soll nicht mehr als 12% Rückstand auf einem Siebe von 4900 Maschen auf 1 qcm hinterlassen. Zu der Siebprobe sind 100 g Zement zu verwenden.

Üblich ist es, eine Reihe von Sieben hintereinander zu verwenden, im allgemeinen solche mit 4900, 900, 600, 324, 120 Maschen auf 1 qcm.

Bei Siebversuchen mit der Hand ist es notwendig, eine bestimmte Zeit inne zu halten, während welcher das Sieb geschüttelt werden muß, etwa 5 Minuten.

Während dieser Zeit fallen alle Körner durch, welche das Sieb leicht passieren. Schüttelt man länger, so reiben sich die Körner aneinander und am Siebe und suchen die — infolge der unvermeidlichen Ungleichmäßigkeit der Siebe immer vorhandenen — zu weiten Maschen auf, so daß immer noch Teile durchfallen, wenn auch nur in geringer Menge, die eigentlich dem nicht abzusiebenden Teil der Körner angehören.

Butler (Portlandcement, London 1899, 173) hat 10 Unzen Zement auf einem Sieb Nr. 80 (80 Maschen auf 1 Zoll Länge = etwa 900 Maschen auf 1 qcm) eine Stunde lang gesiebt und den Rückstand alle 10 Minuten gemessen. Er fand:

Nach 10 Minuten		13,5%	Rückstand
20	„	13,0%	„
30	„	12,5%	„
40	„	12,1%	„
50	„	11,9%	„
60	„	11,7%	„

Infolge der Ungleichmäßigkeit der im Handel vorkommenden Siebe (Gary, Sand- und Zementsiebe. Mitt. 1896, 294) werden die Ergebnisse der Siebversuche häufig große Schwankungen aufweisen; an einem Orte findet man größere Siebrückstände als am anderen. Dazu kommt, daß die moderne Zementmüllerei längst so erheblich fortgeschritten ist, daß das 900-Maschensieb kaum noch einen Maßstab für die Mahlung des Portlandzementes abgibt. Seit lange ist man des-

halb gewöhnt, zur Feststellung des Siebfeinsten im Zement noch ein Sieb von 4900 Maschen auf 1 qcm einzuschalten (meist genannt 5000 Maschensieb), aber selbst auf diesem sehr feinen Sieb hinterlassen die meisten Portlandzemente kaum mehr als 20% Rückstand.

Um die Handsiebung zu ersparen, benutzte v. Tetmajer eine kleine Maschine, die mit Zählwerk ausgerüstet ist und eine Siebüchse trägt, auf deren Gewebe der abzusichtende Zement in gewogenen Mengen gerüttelt wird. Nach bestimmter Hubzahl der Maschine wird dann der Rückstand auf jedem der untereinander nach ihrer Feinheit angeordneten Siebe festgestellt. Sehr feine Zemente lassen sich indessen mit dieser Maschine nicht zuverlässig sichten.

Wie stark die Mahlfeinheit die Eigenschaften des Portlandzementes beeinflußt, hat Kühl nachgewiesen (Kühl, Einfluß der Mahlfeinheit auf Portlandzement. Tonind.-Ztg. 1917, Nr. 31).

Die fortschreitende Feinmahlung der Zemente hat den Wunsch gezeitigt, in höherem Grade als dies auch durch die feinsten Metallsiebe möglich ist, das Feinste im Zementmehl noch zu sichten. Man hat dazu den Flüssigkeits- und den Luftstrom benutzt. Feret wählte 1889 einen Apparat, der auf der Wirkung eines Wasserstromes beruht. Michaelis brachte 1895 absoluten Alkohol in Vorschlag und 1900 erfand Goreham sein Fluorometer, bei dem die Scheidung der Körner mittels eines Luftstromes erzielt wurde. Dem Budapester Kongresse des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik 1901 wurde ein Apparat von Gary-Lindner vorgeführt, der eine Sichtung des feinen Zementmehles in vier Fraktionen zuließ. Ihm folgte eine Reihe anderer Apparate, denen aber alle dieselben Mängel anhaften und von denen keiner größere Verbreitung finden konnte. Der Apparat Gary-Lindner ist in Deutschland in einer Reihe von Laboratorien eingeführt und sei deshalb kurz beschrieben (Fig. 24):

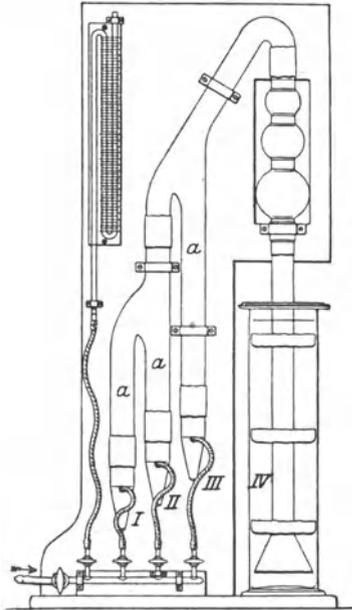


Fig. 24. Windsichter nach Gary-Lindner.

Er besteht aus drei miteinander verbundenen weiten Glasröhren *a*, die unten in spitze Trichter endigen, in welche konzentrisch je ein Glasröhrchen zur Luftzuführung eingeschmolzen ist.

In den ersten Trichter kommen 20 g des zu prüfenden Pulvers, worauf der Windstrom unter bestimmtem, an einem U-Manometer beobachteten Druck eingeblasen wird.

In den Trichtern bleibt je eine Teilmenge zurück und das Feinste verstäubt am Ende der Glasröhre und wird dort in einem weiten Glasgefäß aufgefangen. Die Untersuchung der Teilmengen, z. B. auf spezifisches Gewicht, Alkalinität, Säureverbrauch, Permanganatverbrauch, Gehalt an Sulfidschwefel, kann wertvolle Aufschlüsse über die größere oder geringere Gleichartigkeit der Zusammensetzung der Zemente geben.

Da dieser Apparat wie einige andere ähnliche den Mangel hat, nur kleine Mengen Versuchsmaterial zu liefern, die z. B. für Abbinde- und Festigkeitsproben nicht ausreichen, hat Hauenschild (Tonind.-Ztg. 1914, 477) ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, größere Zementmengen, die das Sieb von 4900 Maschen passiert haben, weiter nach Korngrößen zu zerlegen.

Zu diesem Zweck baute Hauenschild eine Luftzentrifuge, in deren unterem Teil beliebig große Zementmengen, nach Korngrößen getrennt, in gesonderten Behältern aufgefangen werden können.

Der Apparat (Fig. 25) besitzt einen mit Schieber regelbaren Zulauf *A*, durch den der Zement in den Aufgabetrichter *B* und von dort auf den Streuteller *C* gelangt. *D* ist das zur Luftbewegung dienende Ventilatorrad, *E* die Antriebscheibe. Unterhalb des Streutellers befinden sich die Behälter *I—IV*, in denen sich die nach Korngrößen gesichteten Zementteilchen ablagern. Der Antrieb erfolgt durch Lederschnur und Elektromotor.

Mit diesem Apparat führte Hauenschild Versuche aus, wobei die Umdrehungszahl der Zentrifuge etwa 2180 in der Minute betrug. Die Beschreibung der ersten Versuche enthält die Ergebnisse der Untersuchung von 10 Zementen. Die ursprünglichen Zemente und die einzelnen

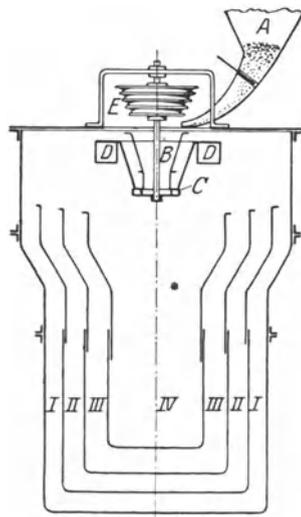


Fig. 25. Windsichter nach Hauenschild.

Fractionen wurden analysiert; das Litergewicht und das spezifische Gewicht jeder Fraktion wurde bestimmt und normgemäße Zug- und Druckproben angefertigt. Außerdem wurde die Korngröße jeder Fraktion im Mikroskop gemessen.

In der Praxis wird man auf die Sichtversuche des feinsten Mehles verzichten können, nachdem festgestellt ist, daß die durch das 4900-Maschensieb fallenden Körner sich verhältnismäßig schnell hydratisieren, und eine übermäßige Feinmahlung eher schädlich als nützlich ist. Die sehr fein gemahlene Zemente liefern zwar hohe Anfangsfestigkeiten in der Mörtelmischung, haben aber für die Nacherhärtung keinen ausreichenden Ersatz im groben Korn und werden deshalb leicht spröde und unzuverlässig. Im allgemeinen sind für die meisten Bauzwecke gemischtkörnige Zemente zu bevorzugen, die mit mäßiger Anfangsfestigkeit kräftige Nacherhärtung und hohe Endfestigkeit verbinden.

Abbindezeit.

Die technischen Prüfungen des Zementes werden fast ausschließlich damit eingeleitet, daß man den Zement entweder für sich allein oder zusammen mit Sand der Einwirkung des Wassers aussetzt, indem man ihn damit zu einem Brei anrührt bzw. „anmacht“. Dazu wird gewöhnlich ein recht erheblicher Überschuß von Wasser genommen, obgleich der Zement anfangs nur außerordentlich wenig Wasser chemisch zu binden vermag.

Als äußerlich sichtbares Zeichen dieser Einwirkung des Wassers auf den Zement bzw. den Zementmörtel setzt das „Abbinden“ ein; man unterscheidet Beginn und Ende des Abbindens (Abbindezeit). Beide Erscheinungen haben mit der nach erfolgtem Abbinden mehr oder weniger energisch einsetzenden „Erhärtung“ nichts zu tun.

Das Abbinden ist ein sehr wesentlicher Faktor für die Beurteilung eines Zementes. Je nach der chemischen Zusammensetzung des Zementes und dem Temperaturgrade, welchem er beim Brennen ausgesetzt war, unterscheidet man nach der Schnelligkeit, mit welcher das Abbinden und besonders dessen Beginn eintritt, die einzelnen Zemente in

Rapidbinder bzw. Gießzemente

bis zu	5	Minuten beendigter Bindezeit		
Schnellbinder von	10—20	„	„	„
Mittel- bzw. Normalbinder von	1—3	Stunden	„	„
Langsambinder über	3	„	„	„

Hat man es mit sehr schnell bindenden Zementen zu tun, so kann es leicht vorkommen, daß man dieselben „überehrt“, d. h. das Abbinden setzt schon ein, während man den Zement eben erst anmacht. In solchem Falle tritt wohl später ein zweites, aber dann weniger energisches Abbinden ein. Man prüft also unbekannte Zemente zunächst in der Weise, daß man sie mit reichlich Wasser anmacht, rasch umschwenkt, und dann beobachtet, ob sich Krusten bilden. Solche Rapidbinder müssen erst an der Luft etwas ablagern bzw. mit etwas Wasser und Gips versetzt werden, ehe sie weiter geprüft werden dürfen, es sei denn, daß gewünscht wird, auch die Prüfung solcher Rapidbinder durchzuführen.

Schnellbinder bedürfen beim Anmachen auch meist eines stärkeren Wasserzusatzes als Normal- und Langsambinder. Im übrigen bewegt sich der Wasserzusatz zwischen 25—36⁰/₀ und steigt nur für ganz frische Zemente oder Rapidbinder bis 40⁰/₀. — Zu viel Wasser darf ein Zement ebenfalls nicht erhalten; er wird dann, wie auch der Kalk, „ersäuft“, d. h. in der Entfaltung seiner mechanischen Eigenschaften beträchtlich herabgemindert.

Nach den Normen soll der Erhärtungsbeginn von normal bindendem Portland-, Eisenportland- oder Hochofenzement nicht früher als eine Stunde nach dem Anmachen eintreten. Die Normen haben mit Absicht nur den Beginn festgelegt, von der Festsetzung einer bestimmten Bindezeit aber Abstand genommen, weil es bei der Verwendung des Zementes meist von geringer Bedeutung ist, ob der Abbindeprozeß in kürzerer oder längerer Zeit beendet wird.

Um ein Urteil über das Abbinden eines Portlandzementes zu gewinnen, rühre man 100 g des reinen, langsam bindenden Portlandzementes 3 Minuten, des rasch bindenden 1 Minute lang mit Wasser zu einem steifen Brei an und bilde auf einer Glasplatte einen etwa 1,5 cm dicken, nach dem Rande hin dünn auslaufenden Kuchen. Die zur Herstellung dieses Kuchens erforderliche Dickflüssigkeit des Portlandzementbreies soll so beschaffen sein, daß der mit einem Spatel auf die Glasplatte gebrachte Brei erst durch mehrmaliges Aufstoßen der Glasplatte nach dem Rande hin ausläuft, wozu in den meisten Fällen 27–30% Anmachwasser genügen. Man beobachte die beginnende Erstarrung.

Zur Feststellung des Erhärtungsbeginnes und zur Ermittlung der Bindezeit bediente man sich früher des Fingernagels, nach der Vorschrift der Normen aber der zylindrischen Normalnadel von 1 qmm Querschnitt und 300 g Gewicht, die senkrecht zur Achse abgeschritten ist (Fig. 26). Man füllt einen auf eine Glasplatte gesetzten konischen Hartgummiring von 4 cm Höhe und 7 cm mittlerem lichtigem Durchmesser mit dem Zementbrei (aus etwa 300 g Portlandzement) von der oben angegebenen Dickflüssigkeit und bringt ihn unter die Nadel. Der Zeitpunkt, in welchem die Normalnadel den Portlandzementkuchen nicht mehr gänzlich zu durchdringen vermag, gilt als der „Beginn des Abbindens“. Die Zeit, welche verfließt, bis die Normalnadel auf dem erstarrten Kuchen keinen merklichen Eindruck mehr hinterläßt, ist die „Bindezeit“.

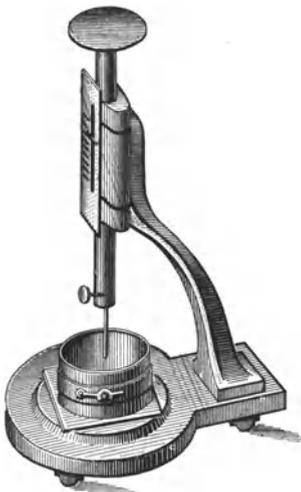


Fig. 26. Nadelapparat nach Vicat.

Verwendung gelangenden Wassers beeinflußt wird, insofern hohe Temperatur das Abbinden beschleunigt, geringe Wärme es dagegen verzögert, so ist es nötig, die Versuche, um zu übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, bei 15–18° C mittlerer Zement-, Wasser- und Luftwärme vorzunehmen und auch Geräte und Sand vorher auf diese Temperatur zu bringen.

Die Meinung, daß Portlandzement bei längerem Lagern an Güte verliert, ist irrig, sofern der Portlandzement trocken und zugfrei gelagert wird. Vertragsbestimmungen, welche nur frische Ware vorschreiben, sollten deshalb in Wegfall kommen.

Hochofenzemente müssen möglichst frisch verarbeitet werden.

Da es von Wichtigkeit ist, den Wasserzusatz zu dem Zement richtig und stets gleichmäßig zu bemessen, hat man hierfür verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht.

a) In der Praxis, d. h. z. B. auf der Baustelle kann man nach dem französischen Verfahren den Wasserzusatz in der Weise bestimmen, daß man den Zement mit einer ungefähren Menge Wasser zu einem plastischen Brei oder einer Kugel anmacht. Hierbei ist die Wassermenge derartig zu bemessen, daß beim Zusammenballen des Zementes zur Kugel an den inneren Handflächen nicht merkliche Mengen des Materials haften bleiben. Läßt man dann die Kugel aus 50 cm Höhe herabfallen, so soll sie sich nur abplatteln, ohne Risse zu erhalten. Ebenso soll sich der Zementbrei glatt von der Kelle ablösen und beim Fall aus 50 cm Höhe den Zusammenhang bewahren, ohne zerklüftet zu werden.

b) Im Laboratorium prüft man genauer in der Weise, daß man mittels eines Konsistenzmessers, zu dem man den Halter der Vicat-Nadel benutzen kann, auf den in eine Dose eingegebenen Zementbrei einen Kolben von 1 qcm Querschnitt bei einer Belastung von 300 g einwirken läßt und die Tiefe des Eindringens dieses Kolbens in den Zementbrei an einer Teilung abliest. Die Höhe der Dose bzw. des darin befindlichen Zementbreies beträgt 40 mm, demgemäß ist der Maßstab, von unten nach oben, von 0—40 mm eingeteilt. Man kann also die Tiefe des Eindringens des Kolbens in den Zementbrei an der Teilung direkt ablesen. Die richtige Wassermenge, „Normalkonsistenz“, ist diejenige, bei welcher der Kolben in Höhe von 5—7 mm im Brei stecken bleibt. Andernfalls ist der Versuch mit etwas mehr oder weniger Wasser zu wiederholen, wobei jedesmal auch frischer Zement zu nehmen ist; Wasserzusatz zu dem vorerst benutzten Brei, um ihn flüssiger zu machen, ist unzulässig.

Bei der Prüfung auf Abbindezeit ist vorsichtig zu verfahren, damit der Kuchen keine Erschütterung erleidet. Man prüft zuerst jede Minute, dann nach 5 Minuten alle 2 Minuten und nach einer Viertelstunde alle 5 Minuten, wie weit das Abbinden vorwärts schreitet. Hinterläßt die Nadel auf dem Brei nur noch einen gerade sichtbaren Eindruck, so dreht man die Dose mit dem abge bundenen Brei um und prüft nochmals auf der Unterseite, bis auch dort die Nadel einen eben noch sichtbaren Eindruck hinterläßt. Die Prüfung der Oberseite ist nicht maßgebend, da sich auf dieser gewöhnlich etwas Schlamm absetzt, und dieser eine härtere Kruste bildet.

Der abge bundene Portlandzement erhärtet sowohl im Wasser als an der Luft beträchtlich weiter und erreicht in kurzer Zeit bedeutende Festigkeit; die höchste Festigkeit erst nach Verlauf von mehreren Jahren.

Zu den physikalischen Bedingungen gleichmäßiger Nachhärtung gehört Ruhe während des Abbindens und Schutz vor raschem Austrocknen. Wird dem Zement schon von Anfang an das zur Erhärtung nötige Wasser, das chemisch gebunden werden muß, entzogen, so kann er nie seine volle Festigkeit erreichen.

Die bisher unternommenen Versuche zur Verbesserung des Verfahrens der Prüfung auf Abbindezeit können nicht als gelungen angesehen werden. Ein von Tetmajer, später auch ein von Martens und ein von Périn konstruierter mechanischer Nadelapparat hat den Nachteil

der stoßweisen Wirkung und der Erschütterung des Kuchens bei jedem Nadelfalle.

Der von Goodman in England konstruierte Apparat, bei welchem ein Rädchen in den Zementbrei eintaucht und durch eine mit dem Zementbrei gefüllte Wanne mit meßbarer Geschwindigkeit fortbewegt wird, wobei ein in der Achse des Rädchens sitzender Stift die Abbindekurve verzeichnet, liefert bei parallelen Versuchen stark abweichende Werte, die mit Versuchen mit der Vicatschen Nadel nicht in Einklang zu bringen sind.

Die von Mc. Harg in Chicago vorgeschlagene einfache Probe mit einem Bindfaden, der durch einen auf einer Schiefertafel ausgebreiteten Zementkuchen in bestimmten Zeitabschnitten durchgezogen wird, ist wohl als leichte Probe auf der Baustelle brauchbar, aber als genaue Laboratoriumsprobe nicht anzusehen.

Die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten des Zementes sind Gegenstand vieler und umfangreicher Studien gewesen (Scheidler, Zement 1915, Nr. 3; v. Glasenapp, Protokoll des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten; Kosmann, Tonind.-Ztg. 1893, 214; Eurich, Tonind.-Ztg. 1897, 980; Gary, Mitt. 1900; Rohland, Tonind.-Ztg. 1903, 890; Ambronn, Tonind.-Ztg. 1909, 270; Stern, Mitt. 1910, 173; Blumenthal (Rodt), Zement 1917, 240 u. a.) und noch keineswegs aufgeklärt. Auf diesen Gegenstand kann hier nicht näher eingegangen werden.

Gut geleitete Fabriken sind in der Lage, rasch oder langsam bindenden Zement herzustellen. Der langsam bindende Zement ist seiner höheren Festigkeit wegen dem schnellbindenden vorzuziehen, nur für besondere Zwecke kann rasches Binden ein Vorzug sein. Man kann langsam bindenden Zement durch Anmachen mit warmem Wasser und Beschränkung des Wasserzusatzes wesentlich rascher bindend machen. Von den Stoffen, welche das Abbinden des Zementes beeinflussen, seien genannt:

Kali, Natron, kohlen-saures Natron, welche die Bindezeit kürzen und schwefelsaure Salze und Chlorcalcium, welche den Abbindeprozeß verlangsamen.

Sehr rasch bindende Zemente, welche in wenigen Minuten erhärten, können nach den Vorschriften der Normen nicht auf Abbindezeit geprüft werden, weil sie bei einer Minute Anmachzeit zumeist überrührt werden, und dann nur sehr langsam und meist nicht besonders gut erhärten.

Michaelis (Tonind.-Ztg. 1893, 1090) schlägt deshalb vor, dem Versuch auf Abbindung nach den Normen einen Vorversuch voranzuschicken, in der Weise, daß man etwa 20–30 g des Bindemittels in eine kleine Schale oder einen kleinen Napf schüttet, mit einem beliebigen Stempel mit gerader Endfläche von etwa 3–5 cm Durchmesser mäßig zusammendrückt, damit eine ebene Oberfläche erzeugt, dann vorsichtig, ohne das Pulver aufzurühren, 20–25 ccm Wasser am Seitenrande des Gefäßes einfüllt und darauf sofort den Napf oder die Schale 10–20mal aus 1–2 cm Höhe auf den Tisch ruckweise aufsetzt; dabei dringt das Wasser hinreichend in das Pulver ein, und nun beobachtet man mit

Hilfe eines Nagels oder Glasstabes, ob das Bindemittel innerhalb einer Minute schon anzieht oder erhärtet ist, bzw. in welchem Bruchteil einer Minute dies erfolgt.

Wendet man eine glasierte, halbkugelförmige Porzellanschale von etwa 8–10 cm Durchmesser an, so kann man nach dem Abbinden mittels einer biegsamen Messerklinge den erhärteten Kuchen meist unbeschädigt herausheben.

Von erheblichem Einflusse auf den Verlauf des Abbindens ist neben der Luft- und Wasserwärme vor allem auch der Gehalt der Luft an Feuchtigkeit. Es ist deshalb notwendig, gleichzeitig die Feuchtigkeit der Luft zu messen. Hierzu dient ein Hygrometer.

Wärmeerhöhung.

Während des Abbindens darf langsam bindender Zement sich nicht wesentlich erwärmen (etwa bis 3° C), rasch bindende Zemente können aber merkliche Wärmeerhöhung aufweisen (bis zu 12° C). Zur Messung der Wärme beim Abbindeversuch mit der Vicat-Nadel dient ein einfaches Thermometer mit schwach konischem Quecksilbergefäß, welches in den Zementbrei gesteckt und gleichzeitig mit einem daneben an der Luft hängenden gewöhnlichen Thermometer beobachtet wird.

Michaelis hat nachgewiesen¹⁾, daß der kalkreichste Portlandzement beim Anmachen mit Wasser die geringste Wärmerhöhung hervorbringt, wogegen kieselsäurereiche und insbesondere tonerereiche, also kalkarme Zemente sich um so stärker erwärmen, je kalkärmer sie sind, und daß z. B. Portlandzement mit 9–10% Tonerde (Al_2O_3) sich oft bis zur sichtbaren Ausstoßung von Wasserdämpfen erhitzt.

Den Gedanken, den Verlauf der Wärmeentwicklung eines Zementes während des Abbindens zu beobachten und aufzuzeichnen, um daraus Schlüsse auf den Verlauf des Abbindens zu ziehen, hat zuerst Gary 1903 in die Tat umgesetzt.

Der auch für den Vicatschen Nadelversuch benutzte Kautschukring wurde wie üblich mit dem Zementbrei gefüllt, nachdem der Ring unten durch eine Glasplatte verschlossen war. Der gefüllte Ring wurde dann in ein Glasgefäß gesetzt und ringsum mit Sägespänen umgeben. Dieses Gefäß kam wiederum in einen eisernen, emaillierten Topf, der mit Filz umkleidet und mit Filzdeckel versehen war (Fig. 27). Durch

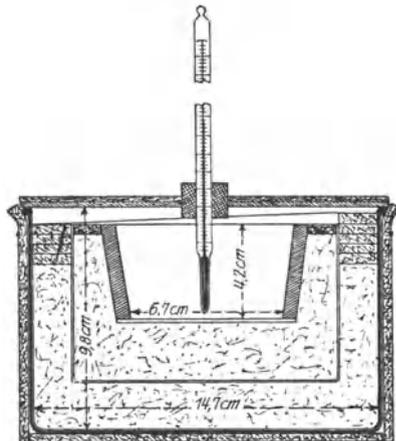


Fig. 27. Messung der Wärmeerhöhung nach Gary.

¹⁾ Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portlandzement, Leipzig 1869,

den Filzdeckel wurde ein Thermometer in den Zementbrei eingeführt und dessen Stand in kurzen Zwischenräumen abgelesen ¹⁾.

Trägt man die beobachteten Wärmehöhen in Celsiusgraden als Ordinaten und die Beobachtungszeiten in Stunden als Abszissen auf, so erhält man Kurven, wie sie Fig. 28 zeigt. Die Figur enthält die Wärmekurven für einen Zement, der wiederholt geprüft wurde, um den Einfluß der Lagerung auf die Abbindefähigkeit festzustellen.

Diese Versuche, die viel Zeit beanspruchten, führten zu der Konstruktion eines Apparates, der den Verlauf der Wärmekurve photographisch aufzeichnete.

Das in Fig. 27 dargestellte Gefäß wird mit dem Zementbrei gefüllt und in diesen ein Thermometer gesenkt. Die Skala dieses Thermometers wird mit einer Lampe beleuchtet, welche in geeigneter Entfernung

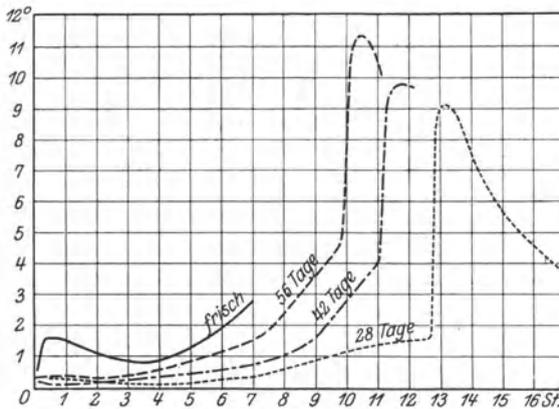


Fig. 28. Änderung der Wärmekurven nach dem Ablagern eines Zementes.

vom Apparat aufgestellt ist. Der jeweilige Stand des Quecksilbers im Thermometer wird auf einer photographischen Platte abgebildet, die vermittle eines Uhrwerkes mit vorherbestimmter Geschwindigkeit bewegt wird.

Beim Entwickeln der Platte, nach Ablauf der für die Aufnahme festgesetzten Zeit, zeigt sich das kontinuierliche Diagramm durchsetzt von einer Reihe paralleler Horizontallinien, von der Gradeinteilung des Thermometers herrührend. Man kann an diesem Maximum wie Minimum der im Verlaufe des Abbindens aufgetretenen Temperaturen sofort ablesen, während man für die Ermittlung der Zeiten sich einer Ordinaten-schablone bedient, die auf das Negativ gelegt oder in das Positiv mit einkopiert wird.

Die Hauptbestandteile des von der Firma C. P. Goerz in Berlin-Friedenau gebauten Thermographen (Fig. 29) sind: Das Thermometer

¹⁾ Vortrag vor dem Internationalen Verband für die Materialprüfungen der Technik, Brüssel 1906.

in Fassung, das Objektiv innerhalb des Rohres, das Uhrwerk und der vom Uhrwerk bewegte Kassettenwagen.

Das Thermometer mit der Fassung befindet sich am Apparat in einem Gehäuse und läßt sich nach oben herausziehen. Die Fassung des Thermometers ist durch eine verkupferte Stahlhülse umschlossen, welche abgezogen werden kann und zum Gebrauch mit Petroleum,

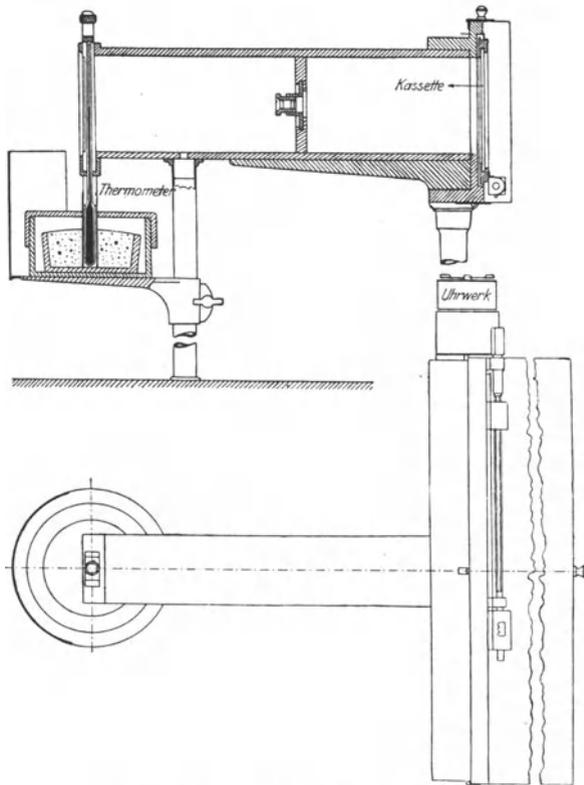


Fig. 29. Thermograph nach Gary.

Quecksilber oder dergleichen gefüllt wird, um die Fassung mit dem Thermometer in Wärmekontakt zu bringen.

Um das Objektiv nach längerem Gebrauch in staubigen Räumen bequem reinigen zu können, entfernt man den durch vier Schrauben befestigten runden Deckel, worauf man mittels besonderen Schlüssels das Objektiv herausschrauben kann.

Das Uhrwerk trägt innerhalb des Apparates zwei Triebrädchen, welche mit der Zahnstange des Kassettenwagens durch Links- oder Rechtsdrehen an einem Ringe abwechselnd in Eingriff zu bringen sind. Ist der Arretierungszapfen (vorn am Uhrwerk sichtbar) in die rechte

Feder eingeschnappt, so bewegt die Uhr den Kassettenwagen in 12 Stunden von links nach rechts um 144 mm. Im anderen Falle (linke Feder) in 24 Stunden die gleiche Strecke. Das Uhrwerk wird durch eine Kurbel aufgezogen und läuft 24 Stunden.

Der Kassettenwagen bewegt sich mit zwei Rollen auf einer Schiene. Diese ist vor jedem Gebrauch sorgfältig von Staub usw. zu befreien, da der Wagen andernfalls kurze vertikale Bewegungen macht, welche die Horizontallinien auf der Platte wellig erscheinen lassen. Ebenso ist die Zahnstange unten am Wagen mittels Bürste oder Pinsel zu reinigen.

Will man mit dem Apparat arbeiten, so entfernt man den Verschlußdeckel, dreht das Uhrwerk in die Mittelstellung, so daß der Kassettenwagen frei nach links und rechts beweglich ist und setzt dann eine Kasette, welche mit einer photographischen Platte beschickt ist, in den Wagen. Diesen rollt man nun ganz nach links, so daß der Schieber der Kasette durch den Schlitz in der linken Wand gleitet und von außen erfaßt werden kann. Jetzt schaltet man das Uhrwerk auf die gewünschte Zeit, so daß das Triebrädchen mit der Zahnstange in Eingriff kommt und verschließt den Apparat wieder.

Man stellt jetzt die Lichtquelle in geeignetem Abstände, etwa 1 m, und in gleicher Höhe mit dem Objektivrohr so vor den Apparat, daß sie in der Visierlinie über den Knopf und die Fassung steht. Das zu prüfende Material wird in den Filztopf in Sägespäne eingebettet und auf den runden Tisch des Apparates gestellt. Man senkt dann das Thermometer in das Material, nachdem man die abziehbare Hülse der Fassung mit einer wärmeleitenden Flüssigkeit gefüllt hat.

Nachdem man so alles vorbereitet hat, zieht man den Kassetten-schieber durch die linke Kastenwand ganz heraus, worauf der Apparat bis nach Ablauf der eingeschalteten Zeit unberührt stehen bleibt.

Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so befindet sich der Kassettenwagen an der rechten Seite im Innern des Apparates. Man schaltet nun zunächst das Uhrwerk aus, so daß der Arretierungszapfen zwischen den beiden Federn sichtbar ist. Jetzt erfaßt man den Knopf, zieht den Stab langsam bis zum Anschlag heraus, wodurch der Kassettenwagen wieder in seine Anfangsstellung an die linke Seite des Apparates rollt. Hier hält man den Wagen mit dem Stabe fest und führt gleichzeitig den Kassettschieber durch den Schlitz in der linken Wand des Apparates bis zum Anschlag ein. Der Stab wird nun wieder ganz zurückgeschoben; ebenso drückt man den Kassettschieber vollends in den Führungsschlitz der Kastenwand.

Die Kasette ist jetzt wieder verschlossen, und man kann nun den Verschlußdeckel abheben, um die Kasette dem Apparat zu entnehmen. Da der Kassettschieber noch immer in dem Einführungsschlitz festsetzt, erfaßt man den Schieber an dem Loch und bewegt so den Wagen mit der Kasette in die Mitte des Apparates. Nachdem man sich überzeugt hat, daß der Kassettschieber vollständig eingeschoben ist, nimmt man die Kasette heraus, um die Platte in der Dunkelkammer zu entwickeln. Man verwendet einen kräftigen Entwickler mit Zusatz von viel Bromkalilösung.

Um die Platte richtig zu belichten, ist es nötig, die Lampe in einer von deren Intensität abhängigen Entfernung vor dem Apparat aufzustellen. Es ist zweckmäßig, für die gewählte Lichtquelle und Plattensorte durch Probeaufnahmen während 1–2 Stunden bei der 12-Stundenschaltung den geeigneten Abstand a der Lampe zu ermitteln. Für die 24-Stundenschaltung wird dann der Abstand b entsprechend vergrößert. Dies berechnet sich zu: $b = \sqrt{2a^2} = 1,4a$.

Fig. 30 enthält drei Abbindekurven, die mit demselben Zement bei verschiedenen Wasserzusätzen aufgenommen wurden.

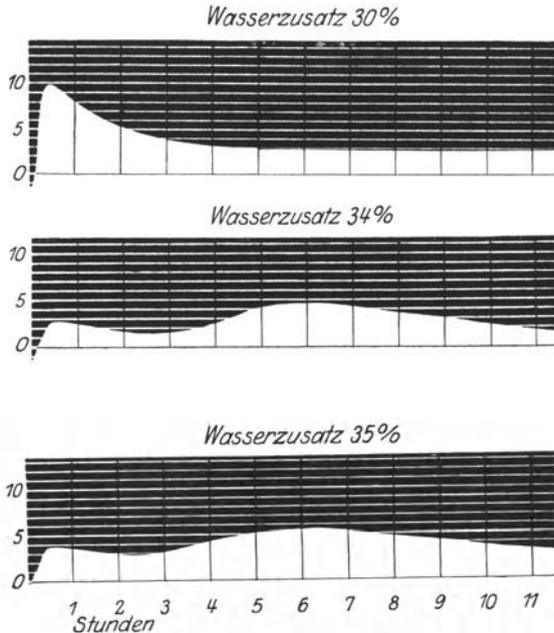


Fig. 30. Abbindekurven; aufgenommen mit dem Thermographen nach Gary.

Kosmann (Tonind.-Ztg. 1893, 214) vertritt die Ansicht, daß die verschiedenen Prüfungsmethoden des Zementes zwar für das praktische Bedürfnis ausreichen, aber der Erkenntnis der molekularen Konstitution nicht Rechnung tragen. Es sei auf die Bestimmung der Neutralisations- und der Lösungswärme, der spezifischen Wärme und auf die Messung der beim Abbinden entwickelten Wärmemengen Gewicht zu legen, um die Ergebnisse der praktischen Prüfung zu erläutern. Fortschritte nach dieser Richtung sind nicht zu verzeichnen.

Umschlagen der Zemente.

Eigenartige, plötzlich eintretende Änderungen in der Abbindezeit der Zemente sind wiederholt beobachtet worden. Man hat festgestellt, daß Zemente, die auf Grund der Prüfung als Langsambinder anzusprechen

waren, ohne erkennbare äußere Ursache innerhalb ganz kurzer Zeit Schnellbinder geworden waren „umschlugen“, und daß mit dieser Veränderung der Bindezeit eine Selbstfeinung des Zementes, also ein innerer

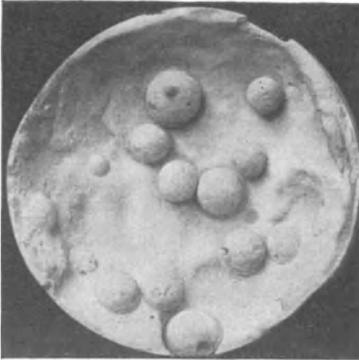


Fig. 31. Kugelbildungen im erhärtenden Zement.

Zerfall der einzelnen Zementkörnchen verbunden war. Im Laufe der Zeit werden auch diese Zemente wieder langsam bindend. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht erforscht. 1911 wies aber Müller-Kalkberge zuerst auf eigenartige Kugelbildungen hin, die beim Abbinden eines umschlagverdächtigen Zementes in einem Kuchen aus reinem Zement entstanden waren und 1913 haben auch E. Schott-Leimen und F r a m m - Karlshorst ähnliche Erscheinungen beobachtet. Fig. 31 zeigt diese Kugelbildungen an einem Kuchen, der der Vicatschen Nadelprobe diente und nach erfolgtem Erhärtungsbeginn mit Wasser abgespült wurde.

Schott (Tonind.-Ztg. 1913, Nr. 123) vermutet, daß bei derartigen Zementen die Erhärtung, ähnlich wie bei der Impfung einer übersättigten Lösung, an einem Punkte ansetzt und sich nach allen Seiten hin strahlenförmig fortpflanzt. Das muß jedoch noch durch sorgfältige Versuche erwiesen werden.

Raumbeständigkeit.

Portlandzement soll raumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, daß ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Portlandzement, nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

Die zur Ausbreitung der Kuchen benutzten Glasplatten und die Kuchen selbst sind dieselben, welche vorher bei der Probe auf Bindezeit beschrieben wurden. Verkrümmungen zeigen sich leicht durch Loslösen des Kuchens von der Platte. Nach Kantenrissen oder Netzkissen wird mit der Lupe geforscht.

Die Kuchen, namentlich von langsam bindendem Zement, müssen bis nach erfolgtem Abbinden vor Zugluft und Sonnenschein geschützt werden, am besten durch Aufbewahren in einem bedeckten Kasten oder auch unter nassen Tüchern. Es wird hierdurch die Entstehung von Schwindrissen vermieden, welche in der Regel in der Mitte des Kuchens entstehen und von Unkundigen für Treibrisse gehalten werden können.

Das Bedecken der Proben mit nassen Tüchern ist nicht zu empfehlen, da hierdurch leicht die Proben beschädigt werden.

Neben der Prüfung der im Wasser gelagerten Kuchen wird zweckmäßig auch die Prüfung bei Luftlagerung anderer Kuchen ausgeführt.

Zeigen sich bei der Erhärtung unter Wasser Verkrümmungen oder Kantenrisse, so deutet dies unzweifelhaft „Treiben“ des Zementes an, d. h. es findet infolge einer Raumvermehrung ein Zerklüften des Zementes unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges statt, welches bis zu gänzlichem Zerfallen des Zementes führen kann.

Die Treiberscheinungen zeigen sich in der Regel bereits nach 3 Tagen; eine Beobachtungszeit von 8 Tagen soll jedenfalls genügen.

Unterläßt man die Feuchthaltung der Kuchen, so treten leicht Schwindrisse auf, die mit Treibrissen verwechselt werden können. Die Beurteilung erfordert eine gewisse Übung. Schwindrisse verlaufen meist spiralförmig, ohne an dem Auslauf zu klaffen. Sie entstehen infolge

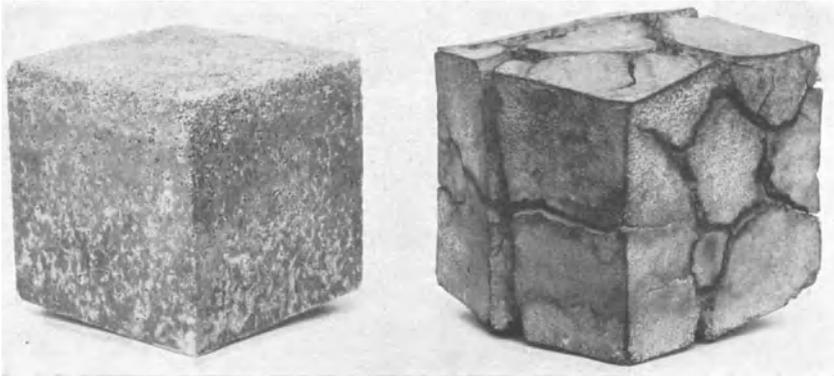


Fig. 32.

Fig. 33.

Normaler und durch Treibrisse zerklüfteter Zementwürfel.

der einseitig raschen Austrocknung der Oberfläche des Kuchens, mit welcher der Kern nicht Schritt hält.

Treibrisse dagegen entstehen am Rande des Kuchens oder Körpers und können bis zu völliger Zerklüftung führen, wobei der Körper nicht in sich zermürbt, sondern unter Umständen stark erhärtet. In Fig. 32, 33 ist ein normaler Würfel, wie er für Druckversuche dient und daneben ein ursprünglich ebenso großer, stark getriebener Würfel dargestellt. Die gewaltige Raumvergrößerung, die zur völligen Zerstörung eines Bauwerkes führen kann, ist in die Augen springend.

Die Ursachen des Treibens sind sehr verschiedener Art; sie mögen hier nur gestreift werden. Zunächst kommt schlechte, d. h. nicht genügend feine Mahlung und unzureichende Mischung der Rohmaterialien in Betracht, dann mangelhaftes Brennen, zu hoher Schwefelsäuregehalt, sowie zu viel Kalk, d. h. eine Überschreitung der oberen Grenze des hydraulischen Moduls, schließlich zu viel Magnesia.

Übrigens läßt sonst tadelloses Verhalten im Wasser durchaus nicht etwa auf gleiches Verhalten auch an der Luft schließen. Hier äußert sich das Treiben in einem allmählichen Absanden bis zum völligen Zerfall (Lufttreiben!).

Die häufigste Ursache der Raumbeständigkeit (des Treibens) eines Zementes ist ungelöschter freier Kalk, der sich nach Reibling und Reyes (Tonind.-Ztg. 1911, 1746) unter dem Mikroskop in Calciumhydroxyd-Phenol-Krystallen nachweisen läßt. Dieser mikroskopische Nachweis des freien Kalkes soll mit dem Ergebnis der sonst beliebten Raumbeständigkeitsprobe genau übereinstimmen. Da sich der freie Kalk in gesintertem Zustande im Zement befindet und sich nicht vor der Erhärtung ablöscht, ist er gegen atmosphärische Einflüsse ziemlich unempfindlich, um so mehr als er in harte, dichte Klinkermassen eingelagert ist. Im schwach gebrannten Zement ist der freie Kalk den atmosphärischen Einflüssen stärker ausgesetzt; deshalb lagern hart gebrannte Klinker weniger wirksam ab als schwach gebrannte. Kalk, der bis zur Weißglut erhitzt wurde, bindet Wasser viel langsamer und dehnt sich annähernd um 50% mehr aus als solcher, der bei niedrigerer Temperatur erbrannt wurde. Die Anfangszugfestigkeit, die Zunahme der Festigkeit mit dem Alter und die Raumbeständigkeit sind um so größer, je weniger freien Kalk der erhärtete Zement enthält. Dagegen zeichnen sich kalkhoch gebrannte Zemente häufig durch sehr hohe Druckfestigkeiten aus. Deshalb ist die Bestimmung des freien Kalkes unter Umständen wertvoller als die Prüfung auf Festigkeit. Aber diese Bestimmung ist mit erheblichen Unsicherheiten verknüpft, weil sich der an Kieselsäure und Tonerde gebundene Kalk nicht glatt von dem noch nicht in chemische Verbindungen übergegangenen Kalk trennen läßt. Deshalb sind die meisten Verfahren zur Bestimmung des sog. „freien Kalkes“ zu verwerfen, deren es eine ganze Anzahl gibt.

Nach Beobachtungen von Campbell und White wird freier Kalk im Zement nicht etwa schon während des Anmachens und Abbindens völlig gelöscht, sondern er braucht hierzu mindestens 14 Tage Wasserlagerung. Die Folge dieses langsamen Ablöschens sind häufig Treibererscheinungen, die sich innerhalb zweier Monate bemerkbar machen. An der Luft tritt die Hydratisierung langsamer ein, führt aber zu größeren Dehnungen. Diese nachteiligen Einflüsse des feinen Kalkes lassen sich durch Lagern vermindern.

Das in den preußischen Normen vorgesehene Verfahren der Bestimmung der Raumbeständigkeit ist wohl nicht nur in Deutschland das gebräuchlichste, weil es das einfachste ist. Dennoch wird es von vielen Seiten für ungenügend erachtet. Insbesondere wendet man gegen diese Probe ein, daß sie zu lange Zeit erfordere, um den treibenden Zement zu erkennen, und daß man in den seltensten Fällen mit der Verwendung des Zements so lange warten könne, bis diese Probe ein entscheidendes Ergebnis geliefert habe. Die Stichhaltigkeit dieses Grundes ist nicht zu bestreiten, und das Bestreben nach einem Verfahren, welches die Raumbeständigkeit eines Zements schneller erkennen läßt, erscheint durchaus gerechtfertigt. Von verschiedenen Seiten sind solche beschleu-

nigten Raumbeständigkeitsproben bereits in Vorschlag gebracht worden: von Michaelis die Plattenkochprobe, von Heintzel die Kugelglühprobe, von Tetmajer die Kugelkochprobe, von Maclay eine kombinierte Heißwasserprobe, von Deval eine Dampfprobe, von Prüssing die Preßkuchenprobe, von Erdmenger die Hochdruckdampfprobe und andere. Alle diese Proben haben unleugbar für bestimmte Zwecke auch bestimmte Vorteile, sie leiden aber sämtlich an dem Übelstande, daß sie nicht allgemein und in jedem Falle als entscheidend angesehen werden können, weil sie häufig nicht nur tatsächlich raumunbeständigen Zement kennzeichnen, sondern auch dazu führen können, Zement, welcher für Bauzwecke durchaus brauchbar ist, als raumunbeständig zu verdächtigen¹⁾. Diese Erkenntnis hat dazu geführt, daß man die beschleunigten Proben zwar nicht für entscheidend ansieht, sie indessen als Laboratoriumsproben und Fabrikproben zur Vorkontrolle zuläßt und vielfach verwendet. Deshalb seien die geeignetsten der in Vorschlag gebrachten Proben nachstehend kurz geschildert.

Die Kochprobe hat Michaelis bereits 1875 angewendet und seit 1877/78 als ständige Probe bei seinen Zementuntersuchungen eingeführt. Als eine Ergänzung dieser Kochprobe hat sich Michaelis später (1880) die Prüfung über 100° im mit Wasserdampf gesättigten Raume patentieren lassen, während Dr. Erdmenger, unabhängig hiervon, um dieselbe Zeit die Prüfung des Zements bei Temperaturen über 100° im Wasser, also bei Hochdruck, bearbeitete. Von dieser Probe wird weiter unten noch gesprochen werden. Zur Ausführung der Kochprobe nach Michaelis bringt man die gleichen Kuchen, wie sie für die Darrprobe benutzt werden, in ein Gefäß mit kaltem Wasser und bedeckt dasselbe. Dann erhitzt man zum Kochen und beläßt die Kuchen 3 Stunden in dem kochenden Wasser.

Bleiben die Kuchen klingend hart, so deutet das auf vollständige Raumbeständigkeit. Andernfalls treten die oben geschilderten Treiberscheinungen auf, ja, bei der Kochprobe können schlechte Zemente völlig zu Brei zerfallen.

Bei dem von Maclay empfohlenen Verfahren werden 6 Kuchen nebeneinander gleichzeitig geprüft (Tonind.-Ztg. 1894, 262, 281, 298, 312, 329, 342).

Der erste Kuchen kommt sofort nach seiner Herstellung 3 Stunden lang in eine Dampfdarre (Fig. 34) mit 90—93° C. Beim zweiten erfolgt

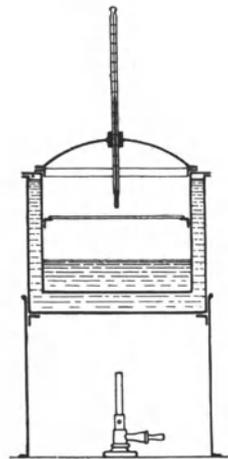


Fig. 34. Dampfdarre nach Maclay.

¹⁾ Bericht über die Raumbeständigkeit von 10 Portland-Zementen nach Versuchen der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt und der Kommission des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten. 1899. Zur Frage des praktischen Wertes der sog. beschleunigten Raumbeständigkeitsproben. Mitteil. a. d. Kgl. technischen Versuchsanstalten 1900, 57 u. 241 ff.

dieses Darren erst nach beendigtem Abbinden, beim dritten nach der doppelten Zeit wie beim zweiten, und beim vierten schließlich 24 Stunden nach dem Abbinden. Alle vier Kuchen werden gleich nach der Entnahme aus dem Dampfbade nochmals einer weiteren Prüfung in heißem Wasser unterzogen, die 24 Stunden andauert. Der fünfte und sechste Kuchen kommen, sobald sie abgebunden sind, der eine in Wasser von 15–18° C, der andere in einen Schrank mit gesättigter feuchter Luft von derselben Temperatur.

Eine scharfe Probe ist die Heintzelsche Kugelglühprobe (Tonind.-Ztg. 1896, 253). Man befeuchtet 150 g Zement mit nur so viel Wasser, daß er sich in der Hand gerade noch zu einer Kugel ballen läßt, d. h. mit etwa $\frac{3}{4}$ des zur Normalsteife benötigten Wassers. Diese Kugel setzt man sofort nach der Anfertigung auf ein Drahtnetz oder eine Eisenplatte und erhitzt sie darauf während 3 Stunden mittels eines einfachen Bunsenbrenners. Etwaiges Treiben zeigt sich darin, daß die Kugel von unten her sich aufblättert und durch Risse mehr oder weniger tief zerklüftet wird.

v. Tetmajer empfahl Kugeln wie die beschriebene in Seewasser zu kochen.

Prüssing fertigt für seine Proben besondere Kuchen mit wenig Wasser unter starker Pressung an und legt eine in kaltes Wasser und eine andere in ein Bad, das durch Dampf ständig auf 90° C gehalten wird. Ist der Kuchen nach 24 stündigem Aufenthalt in dem Bade unversehrt, so ist die Probe bestanden. Solche Wärmebäder unter 100° bieten in der Praxis Schwierigkeiten.

Die schärfsten Proben sind die von Erdmenger empfohlenen Hochdruckdampfproben (Tonind.-Ztg. 1890, 62 und 1896, 360).

Nach Erdmenger muß guter Portlandzement selbst bei Verwendung in reinem Zustande nach genügender Erhärtungszeit dem Einflusse siedenden Wassers widerstehen. Erst 10–40 atm. Dampfspannung sollen seine Festigkeit herabdrücken. Mischungen von 1 Zement : 3 Sand oder mit noch höherem Sandgehalt können schon nach kurzer Erhärtungsdauer ohne Schaden siedendem Wasser ausgesetzt werden. Nur wenn der Zement größere Mengen Magnesia enthält, widersteht er dem dauernden Kochen nicht. Der Mörtel weicht dann selbst nach längerer Erhärtung allmählich auf.

Nach Erdmengers Versuchen (Tonind.-Ztg. 1896, 395) verhält sich der im Innern erhärtender Portlandzementmasse hydratisierende Kalk wesentlich anders als die hydratisierende Magnesia. Der vorhandene freie Kalk zerklüftet durch Hydratisieren die erhärtende Masse nicht, während die hydratisierende Magnesia unter gewöhnlichen Umständen starke Treiberscheinungen hervorruft. Nur wenn die Magnesia während des Erhärtungsprozesses rasch in Carbonat übergeführt werden könnte, wäre vielleicht ihre nachträgliche schädliche Wirkung aufzuheben.

Erdmenger verwendete für seine Probe Kuchen (und Zugprobekörper), die in einem eigens dafür konstruierten Apparat 3–20, ja bis zu 40 atm. Dampfdruck ausgesetzt werden. Da bei dieser Probe viele Körper (der Apparat faßt bis zu 100) zerstört werden, muß man sie sorgfältig zeichnen, um die erhalten gebliebenen beim Herausnehmen

wieder zu erkennen. Erdmenger behauptete, durch seine Hochdruckprobe jeden Fehler des Zementes aufdecken zu können, der in bezug auf die Raumbeständigkeit entweder durch die Anwesenheit von freiem, nicht durch Silicate gebundenen Kalk oder durch Magnesia entsteht. Nach seiner Behauptung sollte man innerhalb 3 Tagen bei 6-, 8- oder 10stündigem Erhitzen in Dampf von 12,20 oder 30 atm. feststellen können, ob beispielsweise ein Zement nach 4 oder 5 Jahren zuverlässig sei. Die Probe hat sich indessen in Deutschland nicht eingebürgern können, denn sie hat sich noch stärker irreführend erwiesen, als z. B. die Kochprobe.

Später hat aber in Amerika Force die Erdmengersche Hochdruckprobe wieder aufgenommen, und es spielte sich seiner Zeit in Amerika derselbe Kampf der Fabrikanten gegen diese Probe ab, wie wir ihn vor mehr als 30 Jahren in Deutschland hatten. Schon 1893 hat der Vorstand des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten folgenden Beschluß gefaßt:

1. Die Probe der Normen auf die Raumbeständigkeit des Portlandzementes ist bei sorgfältiger Ausführung hinreichend scharf und völlig genügend für praktische Zwecke.

2. Die bis jetzt bekannten beschleunigten Proben zur Erkennung der Nicht-Raumbeständigkeit des Portlandzementes (Kochprobe, Glühprobe, Darrprobe usw.) sind nicht geeignet, dem Verbraucher ein sicheres Urteil über den Zement zu gestatten, weil es vorkommt, daß Portlandzemente, welche die beschleunigten Proben nicht bestehen, sich bei der Verwendung als durchaus raumbeständig erweisen.

Erdmenger wollte aber seine Hochdruckdampfprobe auch zur Kenntlichmachung hoch magnesiahaltiger Zemente benutzen, bei denen Treiberscheinungen häufig erst nach Jahren beobachtet werden können. Unter hohem Dampfdruck (bis 35 atm.) bzw. der durch die Dampfspannung erzeugten Wärme sollten Reinproben mit mehr als 12% Magnesia sicher zerfallen. Die Probe soll aber versagen, wenn das Rohmaterial nur so stark gebrannt ist, daß die Magnesia die Kohlensäure verloren hat, der Kalk aber noch nicht oder nur zum geringen Teile. In diesem Falle können nach Erdmengers Beobachtungen (Tonind.-Ztg. 1881, 221) die Proben 30% Magnesia enthalten ohne zerkoht zu werden. Es gibt indessen auch Zemente, die gut und frei von Magnesia sind und gleichwohl bei hoher Dampfspannung zerfallen. Die Hochdruckdampfprobe ist deshalb keinesfalls als Abnahmeprobe zu empfehlen oder doch nur in den Fällen, in denen heißes Wasser, möglicherweise sogar unter Druck in Zementbehälter kommen soll.

Gegen die normenmäßige Kaltwasserprobe wird nur noch eingewandt (v. Tetmajer, Mitt. d. eidgen. Anst. z. Prüf. v. Baumaterialien 1893, S. 89), daß sie über das Verhalten der Portlandzemente in der Luft keinen befriedigenden Aufschluß gebe, sog. „Lufttreiber“ nicht erkennen lasse. v. Tetmajer hat unter 433 Portlandzementen 53 gefunden, welche die Kuchenprobe unter Wasser bestanden, dagegen die Kuchenprobe an der Luft nicht bestanden. Er führt diese Erscheinung nicht auf falsche chemische Zusammensetzung, sondern auf

mangelhafte Aufbereitung des Rohmaterials und auf die damit verbundene unvollkommene Aufschließung des Silicates im Feuer zurück (Tonind.-Ztg. 1887, Nr. 41). Das Luftzerfallen werde durch einen Löschprozeß der Unhomogenitäten eingeleitet, der Ausblühungen, Ablösungen, Warzenbildungen und damit eine Lockerung des angenommenen Gefüges erzeugt.

Um solche Zemente erkennen zu können, hat v. Tetmajer für Portlandzement mit ausschließlicher Luftlagerung die englische Darrprobe eingeführt. Er bringt kleine Zementkuchen nach dem Abbinden auf Eisenplatten in kupferne Darrschränke, in denen sie allmählich bis auf 108° C erhitzt werden (4—6 Stunden). Die Probe wird als bestanden angesehen, wenn die Platten weder Verkrümmungen noch Kantenrisse zeigen.

Schiffner (Protokoll des Ver. Deutsch. Portlandzement-Fabrikanten 1889, 53) behauptet dagegen, daß gerade Zemente von unrichtiger und ungenügender Aufbereitung und Mischung der Rohmaterialien zuerst unter Wasser treiben und daß die Ursache des Zerfallens an der Luft lediglich in der Entziehung der Feuchtigkeit zu suchen sei; die der Portlandzement zu seiner Erhärtung nun einmal braucht. Auch Schott (Protokoll S. 61) neigt dieser Ansicht zu und meint, daß die Erscheinung des Zerfallens an der Luft bei unvollkommen aufbereitetem Zement auf eine Zersetzung der im Zement enthaltenen Verbindungen durch die Kohlensäure der Luft zurückzuführen sei. Er fand in zerfallenen Kuchen oft über 30% kohlensauren Kalk und eine entsprechende Menge ausgeschiedener in Kalilauge löslicher Kieselsäure. Während der nasse Zementkuchen durch Aufnahme von Kohlensäure bedeutend nach-erhärtert, soll die in die trockene Masse eintretende Kohlensäure die Teilchen auseinander sprengen. Schiffner, Schott u. a. halten auf Grund eigener Versuche die von v. Tetmajer in die schweizerischen „Normen“ eingeführte Darrprobe nicht für geeignet, um sog. „Lufttreiber“ zu erkennen, halten dieselbe vielmehr für unzuverlässig, weil ein Zement nach ihr als gut erscheinen kann, während die Wasserprobe ihn als Treiber kennzeichnet. Auch v. Tetmajer ist nicht der Ansicht, die Darrprobe sei ein untrügliches Mittel um Lufttreiber zu erkennen, meint aber, daß Zemente, die diese Probe nicht bestehen, Lufttreiber geben können und daß Bindemittel, welche ihr genügen, bezüglich des Lufttreibens als zuverlässig angesehen werden dürfen (Bericht über die Abänderungsvorschläge usw. 1887, 31).

Trotzdem hat man die Darrprobe noch verschärft. Man stellt sich aus 75 g Zement mittels der für Normalsteife nötigen Menge Wassers einen Brei her, dem man durch einen rundgehöhlten Löffel zunächst Kugelform gibt, und bringt ihn auf eine dünne Glasplatte, wo man ihn durch senkrecht Aufstoßen sich zu einem Kuchen von etwa 10 cm Durchmesser und 1 cm Dicke ausbreiten läßt. Die Ränder sollen nicht unnötig flach verlaufen. Die fertigen Kuchen werden 24 Stunden lang, jedenfalls aber bis nach erfolgtem Abbinden, in feuchter Atmosphäre gehalten, dann bis zur Sättigung in Wasser getaucht und auf eine Eisenplatte gebracht, wo sie während 3 Stunden auf 180—210° C erhitzt

werden. — Diese gewöhnliche Trockendarre kann man noch weiter durch Überdecken eines Uhrglases verschärfen: Dampfdarre. Die Kuchen sind dann im Anfang der Prüfung der Einwirkung heißer Dämpfe ausgesetzt.

Nach Versuchen von Gresly (Tonind.-Ztg. 1905, 1150 und 1679) eignet sich diese Dampfdarre besonders gut zur Ermittlung von „Gips-treiben“. Das Darren ist dann allerdings während 6 Stunden bis auf 300° C zu steigern. Dann werden die Kuchen noch gut handwarm (60 bis 70° C) direkt ins Wasserbad gelegt und dort weiter beobachtet. Dieses Wasserbad ist tunlichst auf etwas erhöhter Temperatur zu halten, also etwa auf 50° C. Die Kuchen zerfallen im Wasserbade oft schon nach wenigen Tagen, während früher eine Beobachtung auf Wochen und Monate hinaus nötig war.

Nach Meyer besteht aber ein Zement, der im Urzustande die Darrprobe nicht bestand, diese Probe tadellos, wenn man ihm bis 25% Gips zusetzt. Das ist nach seiner Ansicht der sicherste Beweis, daß die Darrprobe nicht brauchbar ist, um praktisch verwendbare Zemente zu unterscheiden.

Die Devalsche Heißbadprobe ist eine kombinierte Raumbeständigkeits- und Festigkeitsprüfung.

Alle die bisher beschriebenen Normen- und beschleunigten Raumbeständigkeitsproben begnügen sich mit der Beobachtung des Eintretens von Rissen und des Zerfalles, geben aber keine zahlenmäßigen Unterlagen für die Schwellung der Zementkörper beim Treiben. In erster Linie um im Zement die Anwesenheit „freien Kalkes“ zu erkennen, hat Le Chatelier die Prüfung auf Treiben in der Wärme durch Messung vorgeschlagen und dafür einen besonderen kleinen Apparat konstruiert, der auch für die Prüfung der Kalktraßmörtel auf Treibeigenschaften in Vorschlag gebracht worden ist. Der Apparat beruht auf der beträchtlichen Raumvergrößerung, welche beim Ablösen von Kalk bei 100° eintritt. Der Normalzementbrei wird in Zylinderformen von 30 mm Durchmesser und 30 mm Höhe gefüllt, welche aus Messingblech von 0,5 mm Dicke hergestellt und in der Richtung der Längsachse aufgeschlitzt sind. Um die Ablesung zu erleichtern, hat Le Chatelier an jeder Seite des Schlitzes 2 Nadeln von 150 mm Länge angelötet. Die Entfernung der Spitzen dieser Nadeln gibt das Maß für das Treiben. Auch diese Probe hat sich in der Praxis nicht einzubürgern vermocht. Sie wird für zu empfindlich gehalten. Die britischen Zementnormen schreiben aber vor, daß der Zement nach dem Le Chatelier - Verfahren geprüft, nach 12 Stunden 10 mm, nach 7 Tagen Lagerung jedoch nur 5 mm Ausdehnung zeigen darf.

Zuverlässiger werden die Dehnungen (Schwellen und Schwinden) der Zemente und ihrer Mörtel mit dem Bauschinger-Tastapparat ermittelt (Fig. 35).

Der Apparat ist folgendermaßen eingerichtet: An dem einen Schenkel des Messingbügels *A* befindet sich die Mutter für eine feine Mikrometerschraube, für welche auf der Trommel *B* noch $\frac{1}{100}$ Umdrehungen gemessen und Zehntel dieser Teile, also $\frac{1}{1000}$ Umdrehungen, geschätzt

werden können. Die ganzen Umdrehungen zeigt die Teilung *C*. Am anderen Schenkel des Bügels befindet sich die Drehungsachse eines Fühlhebels *D—D*, dessen kurzer Arm in eine stumpfe Stahlspitze endigt, während der längere, eine Marke tragende Arm von einer Feder *E* stets nach links gedrängt wird. Diese Feder findet ihre Stütze an einer rahmenartigen Fortsetzung des linken Bügelschenkels nach oben hin, an welchem Rahmen auch eine kleine Teilung *F* mit Mittelstrich angebracht ist.

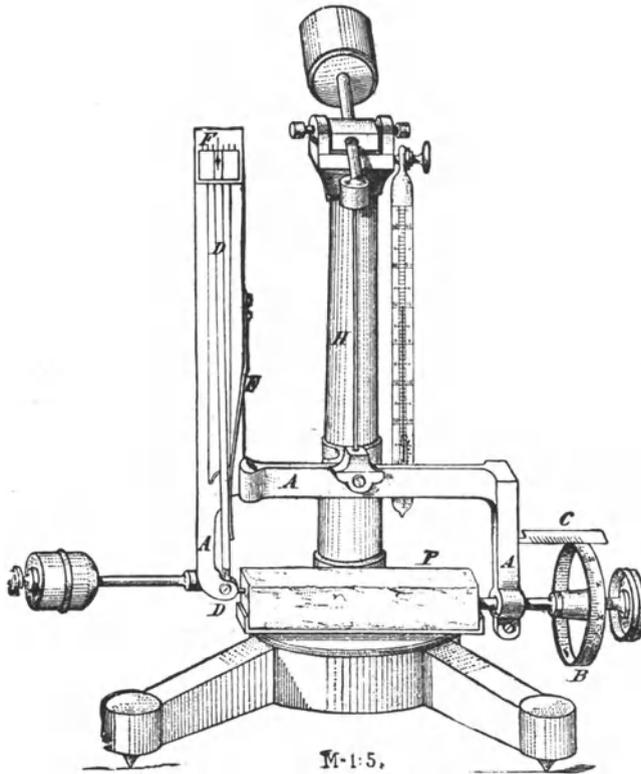


Fig. 35. Tasterapparat nach Bauschinger.

In eine ähnliche stumpfe Spitze, wie der kleine Arm jenes Fühlhebels, endigt die Mikrometerschraube, und beide Spitzen legen sich beim Gebrauch des Instrumentes in entsprechende Körner, welche in die kleinen etwas hervorstehenden Deckflächen eingekitteter Plättchen eingelassen sind. Um aber dieses Anlegen der Spitzen ohne seitlichen Druck bewerkstelligen zu können, ist der mittels eines Gegengewichtes ausgewogene Bügel in der Mitte seines Quersteiges mittels eines dicken Messingdrahtes *H* an dem einen Ende eines Wagebalkens so aufgehängt, daß er nach beiden Seiten und auch auf- und abwärts leicht beweglich ist. Zu dem Ende bewegt sich der Messingdraht *H* an beiden Enden in

Kugelgelenken und der Bügel selbst noch zwischen zwei Spitzenschraubchen um eine wagerechte Achse, während am anderen Ende des Wagebalkens ein verschiebbares Gewicht den ganzen Bügel nebst Aufhängevorrichtung ausgleicht.

Auf diese Weise ist es möglich, das Instrument, wenn nötig, unter gleichzeitiger Drehung der Mikrometerschraube so an das Probestück anzulegen, wie oben gesagt wurde. Darauf wird die Mikrometerschraube so weit vorwärts bewegt, bis der längere Arm des Fühlhebels auf der anderen Seite auf den markierten Mittelstrich der Teilung einspielt. Man ist dann sicher, daß die Stahlspitzen der Schraube und des Fühlhebels mit einem bestimmten, der Stärke der Feder E entsprechenden Druck gegen ihre Körner gedrückt werden, und kann den Stand der Mikrometerschraube ablesen. Daß beim Gebrauch des Instrumentes die Einstellung des Fühlhebels stets von einer Seite her bewerkstelligt werden muß, etwa stets durch Vorwärtsdrehen der Mikrometerschraube, um ihren toten Gang auszuschalten, bedarf keiner näheren Erwähnung.

In Betracht zu ziehen ist bei den Messungen, daß sie stets bei ein und derselben Temperatur stattfinden müssen; nötigenfalls muß also nachträglich eine Verbesserung stattfinden, welche für $\pm 1^\circ \text{C} = \pm 0,002$ Teilstriche beträgt. Auch sollen die Proben im Wasser bzw. an der Luft mindestens 3 Stunden vorher im selben, gleichmäßig erwärmten Raume untergebracht sein.

Die erstmalige Ausmessung des Probekörpers, welcher zu 95 mm Länge als quadratisches Prisma in eine entsprechende Form eingeschlagen wird, geschieht nach 48 Stunden, während das Einkitten der Metallplättchen bereits nach 24 Stunden erfolgt. Dabei müssen die Probekörper stets ganz genau und immer wieder in ein und derselben Lage eingespannt werden, um jegliche Fehlerquelle auszuschließen.

Nun entspricht der Nullpunkt der Teilung bei genau einspielendem Fühlhebel einer Tasteröffnung von 95,000 mm. Ein Umgang der Meßschraube = ein Teilstrich = 0,500 mm, ein Trommelteil = $\frac{0,500}{100} = 0,005$ mm.

Für 100,000 mm Länge z. B. ergibt sich eine Ablesung von 10,000 Teilstrichen, aus welcher Ablesung die Länge des ausgemessenen Stabes mit Hinzurechnung der vorstehend angegebenen Tasterweite bei Null (95,000 mm) = $\frac{10,000}{2} + 95,000 = 100,000$ mm folgt. — Als Kontrolle hierfür dient ein beigegebenes, in Holz gefaßtes Stahlstäbchen von genau 100,000 mm Länge.

Da bei dem Krümmwerden der Stäbe eine genaue Messung unmöglich sein würde, so hat Klebe in München versucht, die Messungen durch einen Meßkeil vorzunehmen (Fig. 36). Als Probekörper können

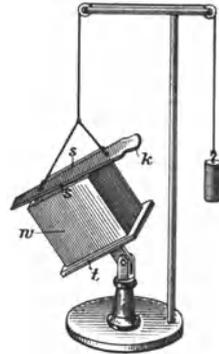


Fig. 36. Meßkeil nach Klebe.

die gewöhnlichen Festigkeitsproben für Zug und Druck verwendet werden. Diese Proben bereitet man für die Messung vor, indem man in dieselben, während das Material noch weich ist, unter Benutzung geeigneter, dem Apparat beigegebener Deckplatten je zwei gewöhnliche Stecknadeln ohne Kopf (nicht Stahlnadeln) in einem Abstand von 50 mm so einführt, daß sie 5—6 mm hoch aus der oberen Fläche des Probestückes hervorragen. Die Nadeln s dienen sowohl als Anschlag wie auch als Merkpunkt für den Meßkeil k , der den Hauptbestandteil des Apparates bildet. Die zwischen den Nadeln liegende freie Strecke von etwa 50 mm Länge ist die für die Messung in Betracht kommende Gebrauchslänge. An den Längskanten des Keiles ist eine Millimeterteilung aufgetragen. Die Breite des Keiles am unteren Ende zwischen den Teilstrichen 0—0 ist auf 47,5 mm, am oberen Ende zwischen den Teilstrichen 10—10 auf 52,5 mm bemessen. Jedem Zwischenraum von 1 mm in der Längsrichtung entspricht ein Breitenunterschied von $\frac{1}{20}$ mm. Damit der Keil stets mit einem gleichen Druck gegen die Nadeln s anliegt, ist an seinem oberen Ende eine Schnur mit einem Gegengewicht befestigt. Soll der Probekörper w ausgemessen werden, so bringt man ihn auf einen im Winkel von 30° geneigten Stativteller t und überdeckt die Fläche zwischen den Nadeln mit einem ebenen, glatten Blechabschnitt, um eine gleichmäßige Gleitbahn zu erhalten. Auf dieser Bahn, die stets rein gehalten werden muß, läßt man den Keil langsam niedergleiten, wobei man ihn am unteren Ende vorsichtig so lenkt, daß die gleichnamigen Teilstriche zu beiden Seiten des Keiles gleichzeitig mit den Nadeln in Berührung kommen, und an beiden Kanten die gleichen Ablesungswerte erhalten werden. Von Wichtigkeit ist, daß der Druck an den Berührungspunkten von Nadeln und Keil stets gleich groß ist; er soll nur durch die Neigung des Tellers und durch das Eigengewicht des Keiles bewirkt werden. Das Nachdrücken des Keiles von Hand ist unzulässig.

Ist der Keil mit den Nadeln in Berührung, so wird der Stand des Keiles an den Berührungspunkten abgelesen, wobei die Nadeln, wie anfangs erwähnt, als Merkstelle dienen. Kleine Unterschiede an den Anlegepunkten werden ausgeglichen, indem man aus den Ablesungen das Mittel zieht. Ergibt sich für die Berührungspunkte z. B. eine Ablesung von 4,45 bzw. 4,47, also im Mittel 4,46, so entspricht dieser Wert einem Nadelabstand von $\frac{446}{200} +$ der dem Nullpunkt des Keiles zukommenden Breite. Diese letztere Breite aber ist, wie schon bemerkt, 47,50 mm. Für die Berührungspunkte ist sonach die Meßlänge im vorliegenden Falle $\frac{446}{200} + 47,50 = 49,73$ mm.

Nach dem Gebrauch müssen die Stahlschienen des Keiles stets gut eingefettet werden. Schienen und Gleitbrett sind vor dem Gebrauch sorgfältigst zu reinigen.

Einen recht einfachen und dabei doch für die praktischen Anforderungen genügenden Apparat (Fig. 37) hat auch Martens konstruiert (Mitt. 1905, 203).

Ein Zeigerhebel h läßt an der Skala $f-g$ die Längenänderungen zwischen den in der Probe eingelassenen Stiften a und b (50 mm Abstand) in $\frac{1}{200}$ mm ablesen. Der Hebel ist auf einem Stahlblech drehbar, das mit der Kante $d-e$ so auf die Stifte a und b im Probekörper aufgesetzt wird, so daß der Stift a sich genau in den rechtwinkligen Ausschnitt des Bleches legt, während dieses mit seiner Rückenfläche auf der Probenfläche ruht. Auf dieser Rückenfläche sind aus praktischen Gründen die Stifte k und c als Kuppen ausgebildet, so daß die Berührungslinie $d-e$ nicht an dem Fuß der in den Probekörper eingesteckten und mit ihm nach dem Erhärten des Zementes fest verbundenen Stifte a b anliegt, sondern etwas höher, denn an den Stiften wird der letzte Zementrest immer einen kleinen Wulst bilden, der das genaue Anliegen der Meßflächen hindern würde. Beim Aufsetzen hält man den Probekörper

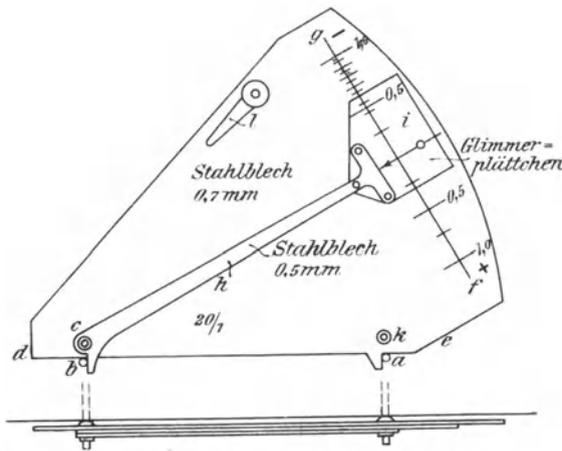


Fig. 37. Meßapparat nach Martens.

in der linken Hand ein wenig nach hinten und nach der Seite geneigt, während man das Blech, mit der Glimmerplatte des Zeigers zusammen zwischen Daumen und Zeigefinger der Rechten haltend, auf die Stifte a und b aufsetzt. Wird jetzt der Hebelapparat freigegeben, so legen sich durch das Gewicht seiner Teile die maßgebenden Flächen ganz von selbst an die Stifte a und b an, wobei zugleich der Hebel h sinkt und die auf die Unterfläche des Glimmerblattes gezogene, durch den Punkt c gehende Strichmarke auf dem Maßstabe $f-g$ die Ablesung durch den Kreuzungspunkt des Markenstriches mit der Linie $f-g$ anzeigt.

Zur Bestimmung der räumlichen Veränderungen von Zementen und Zementmörteln hat schließlich Guttman (Zement 1918, Nr. 9, 10, 11, 12) den Komparator eingeführt. Mit Hilfe von zwei nebeneinander aufgestellten Mikroskopen, die mit Okularmikrometern ausgerüstet sind und mit denen man einmal die Enden eines Normalmaßstabes und unmittelbar darauf die Marken eines zu prüfenden Körpers anvisiert, wird in der algebraischen Differenz der mikrometrischen

Verschiebungen der gesuchte Längenunterschied der beiden Maßstäbe gefunden. Derartige Instrumente sind auch von Hirschwald (Handb. d. bautechn. Gesteinsprüfung 1912, 273) schon zur Ermittlung der Raumänderungen von Gesteinen bei Wasserlagerung und darauffolgender Trocknung benutzt worden.

Der von Guttmann empfohlene Apparat ist von den optischen Werken E. Leitz in Wetzlar hergestellt und gestattet eine Ablesung auf 0,0005 mm. Eine so große Feinheit der Messung ist notwendig, wenn man sich schon nach wenigen Tagen ein sicheres Urteil über das Verhalten eines Zementes in bezug auf seine Raumbeständigkeit bilden will. Als Versuchskörper benutzt Guttmann ebenfalls den Normenwürfel von 7,1 cm Seitenlänge, den er auf einer Fläche mit Marken versieht, deren wachsende Entfernung er mißt. Er geht dabei von der Ansicht aus, daß die Oberfläche eines Körpers stets eher austrocknet als der Kern, daß also an dieser die Schwindungen zuerst und in stärkerem Maße auftreten werden, also auch früher und besser zu beobachten sind als in der Achse des Körpers. Auch beim Bauwerk gehen die Schwindungsrisse von der Oberfläche ins Innere.

Festigkeit.

Die Bedeutung des Portlandzementes beruht im wesentlichen auf der schnellen und bedeutenden Erhärtungsfähigkeit, sowohl im reinen Zustande wie im Mörtel bzw. im Beton. Die Festigkeiten, welche der Portlandzement infolge seiner energischen Erhärtung erreicht, übertreffen diejenigen aller übrigen Mörtelmaterialien ganz erheblich. Sie bestätigen die Erfahrung, daß mit der Verdichtung eines Materials auch seine Festigkeit wächst.

Die Festigkeit eines Portlandzementes und sein Mörtel hängt also wesentlich von dem Grade der Verdichtung, d. h. der scharfen Sinterung des Zementes beim Brennen, dann aber noch von verschiedenen Umständen ab. Zunächst spricht hier die chemische Zusammensetzung mit. Je höher ein Zement im Kalkgehalt, desto energischer ist seine Anfangserhärtung, während seine Endfestigkeit durch Anreicherung mit Kieselsäure, trotz schwächerer Anfangsenergie, im Laufe der Zeit übertroffen wird.

Auch das Wasser spielt eine Rolle, indem hartes sowie Kohlensäure haltendes Wasser höhere, weiches Wasser niedrigere Festigkeiten ergibt. Seewasser wirkt wegen seines Gehaltes an Schwefelsäure (Magnesiumsulfat!) zersetzend.

Gleichfalls von Bedeutung ist die Bindezeit, insofern mit Beschleunigung derselben die Festigkeiten niedriger, bei Verlangsamung dagegen höher ausfallen. Desgleichen die Mahlfeinheit des Zementes, sofern gut gesinterte Klinker zur Vermahlung gelangt sind.

Ferner wirkt der Sand im Mörtel mitbestimmend auf die Festigkeit: reiner, tonfreier Sand, mit scharfen Ecken und Kanten und gemischter Körnung ist allen anderen vorzuziehen.

Mit der starken Verdichtung des Zementes bei der Sinterung der Klinker steigt wesentlich auch die Eigenfestigkeit desselben. Diese ist

eine so hohe, daß schon darin ein ganz augenfälliges Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Mörtelmaterialien liegt, und z. B. Proben aus reinem Zement nur aus dem Grunde angefertigt werden, um den Portlandzement als solchen zu kennzeichnen. Hauptsächlich weisen die Proben auf Druckfestigkeit bei reinem Zement dieses charakteristische Merkmal auf.

An Anmachewasser bedürfen die Proben aus reinem Zement gewöhnlich etwa 19—22%, die Proben aus Normalmörtel in erdfuchter Mischung meist 7,5—11%, und zwar hier wieder die Raschbinder mehr Wasser als die Langsbinder, und ebenso Proben, die von Hand gefertigt werden, mehr als solche von Maschinenarbeit ¹⁾).

Allen diesen Umständen tragen die vom Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten aufgestellten, von allen Deutschen Bundesstaaten anerkannten „Normen“ Rechnung, die bestimmt sind, einen Wertmesser zum Vergleich verschiedener Zemente untereinander abzugeben. Die Vereine Deutscher Eisenportlandzementwerke und Deutscher Hochofenzementwerke haben sich den „Normen“ in bezug auf die Festigkeitsprüfung vollinhaltlich angeschlossen. Die Normen fordern für alle drei Zementarten gleichmäßig folgendes:

Der Zement soll auf Druckfestigkeit in einer Mischung von Zement und Sand nach einheitlichem Verfahren geprüft werden, und zwar an Würfeln von 50 qcm Fläche.

In der Begründung wird ausgeführt: Da man erfahrungsgemäß aus den mit Zement ohne Sandzusatz gewonnenen Festigkeitsergebnissen nicht einheitlich auf die Binfefähigkeit zu Sand schließen kann, namentlich wenn es sich um Vergleichung von Zementen aus verschiedenen Fabriken handelt, so ist es geboten, die Prüfung von Zement auf Binfekraft mittels Sandzusatz vorzunehmen.

Weil bei der Verwendung die Mörtel in erster Linie auf Druck in Anspruch genommen werden und die Druckfestigkeit sich am zuverlässigsten ermitteln läßt, ist nur die Prüfung auf Druckfestigkeit entscheidend.

Um die erforderliche Einheitlichkeit bei den Prüfungen zu wahren, wird empfohlen, derartige Apparate und Geräte zu benutzen, wie sie beim Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem in Gebrauch sind ²⁾).

Langsam bindender Zement soll mit 3 Gewichtsteilen Normensand ³⁾ auf einen Gewichtsteil Portlandzement nach 7 Tagen Erhärtung — 1 Tag in feuchter Luft und 6 Tage unter Wasser — mindestens 120 kg/qcm erreichen (Vorprobe); nach weiterer Erhärtung von 21 Tagen in Luft von Zimmerwärme (15—20° C) soll die Druckfestigkeit mindestens

¹⁾ Vgl. hierzu das Protokoll des 4. Kongresses des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik vom 3.—8. September 1906 bzw. dessen Auszug in der Tonind.-Ztg. 1906, 1788f.

²⁾ Das Staatliche Materialprüfungsamt führt auf Antrag die Prüfung und den Vergleich aller Geräte und Vorrichtungen zur Materialprüfung aus.

³⁾ Über die Gewinnung und Zusammensetzung von Normensand s. S. 913.

250 kg/qcm betragen. Im Streitfalle entscheidet nur die Prüfung nach 28 Tagen.

Zement, der für Wasserbauten bestimmt ist, soll nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag in feuchter Luft, 27 Tage unter Wasser — mindestens 200 kg/qcm Druckfestigkeit zeigen.

Zur Erleichterung der Kontrolle auf der Baustelle kann eine Prüfung auf Zugfestigkeit dienen. Der Zement soll in einer Mischung von 1 Teil Zement : 3 Teilen Normensand nach 7 Tagen Erhärtung (1 Tag in der Luft, 6 Tage unter Wasser) mindestens 12 kg/qcm Zugfestigkeit aufweisen.

Bei schnell bindenden Zementen ist die Festigkeit nach 28 Tagen im allgemeinen geringer, als die oben angegebene. Es soll deshalb bei Nennung von Festigkeitszahlen stets auch die Bindezeit aufgeführt werden.

Zur Erläuterung diene folgendes: Da verschiedene Zemente sich hinsichtlich ihrer Bindekraft zu Sand, worauf es bei ihrer Verwendung vorzugsweise ankommt, sehr verschieden verhalten können, so ist insbesondere beim Vergleich mehrerer Portlandzemente die Prüfung mit hohem Sandzusatz unbedingt erforderlich. Als normales Verhältnis wird angenommen: 3 Gewichtsteile Sand auf 1 Gewichtsteil Zement, da mit 3 Teilen Sand der Grad der Binfähigkeit bei verschiedenen Zementen in hinreichendem Maße zum Ausdruck gelangt.

Wenn aber die Ausnützungsfähigkeit eines Zementes voll dargestellt werden soll, empfiehlt es sich, auch noch Versuchsreihen mit höheren Sandzusätzen auszuführen.

Zement, welcher eine höhere Festigkeit zeigt, gestattet in vielen Fällen einen größeren Sandzusatz und hat, aus diesem Gesichtspunkt betrachtet, sowie auch schon wegen seiner größeren Festigkeit bei gleichem Sandzusatz, Anrecht auf einen entsprechend höheren Preis.

Da die weitaus größte Menge des Zementes Verwendung im Hochbau findet und in kürzerer Zeit die Bindekraft sich nicht genügend erkennen läßt, so wird als maßgebend die Druckfestigkeit nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag in feuchter Luft, 6 Tage unter Wasser und dann 21 Tage in Luft von Zimmertemperatur (15—20° C) — bestimmt, und damit den Verhältnissen der Praxis angepaßt.

Für den zu Wasserbauten bestimmten Zement wird der praktischen Verwendung entsprechend, die Prüfung nach 27 Tagen Wassererhärtung beibehalten.

Da aus der Zugfestigkeit des Zementes nicht in allen Fällen auf eine entsprechende Druckfestigkeit geschlossen werden kann, empfiehlt es sich bei sehr hohen Zugfestigkeitszahlen nach 7 tägiger Erhärtung die Druckfestigkeit des Zementes besonders zu prüfen.

Um zu übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, muß überall Sand von gleicher Korngröße und gleicher Beschaffenheit (Normensand) benützt werden.

Proben zur Ermittlung der Festigkeit.

Da es darauf ankommt, daß bei Prüfung desselben Zementes an verschiedenen Orten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, so ist auf die genaue Einhaltung der nachstehend gegebenen Regeln ganz

besonders zu achten. Die Handmischung ist — da ungleichmäßige Ergebnisse liefernd — ausgeschaltet. Man hat eine Maschine vereinbart, die äußerlich einem Kollergang ähnlich sieht, in Wirklichkeit aber die Nachahmung einer mit der linken Hand zu drehenden Schüssel und eines mit der rechten zu betätigenden großen Löffels darstellt, und die so arbeitet, daß Bindemittel und Sand zwar innig miteinander verrieben und gemischt werden, jede Zerkleinerung der Sand- (oder Zement-) Körner aber vermieden wird. Der Mörtelmischer Bauart Steinbrück-Schmelzer (Fig. 38) besteht aus einer Mischschale *s*, in welcher der Mörtel durch die in gleicher Richtung wie die Schale, aber mit anderer Geschwindigkeit laufende Walze *w* niedergedrückt und ausgestrichen wird, um darauf von den beiden Abstreichern *m* und *n* wieder aufgelockert und gewendet zu werden. Diese Abstreicher sind an einem aufklappbaren Hebel *h* befestigt, um leicht gereinigt werden zu können. Zum Reinhalten der Walze ist ein weiterer Abstreicher vorhanden, der auf

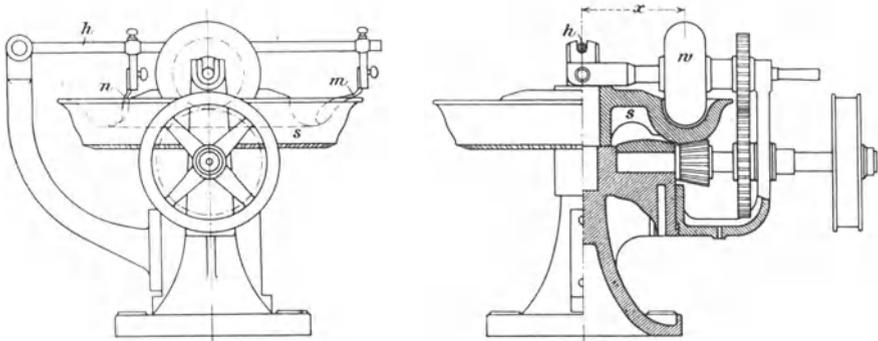


Fig. 38. Mörtelmischer nach Steinbrück-Schmelzer.

der Abbildung nicht sichtbar ist. Der Antrieb erfolgt mittels Handkurbel oder maschinell. Die Schale soll im Vollgang in der Minute 8 Umdrehungen machen. Sie vermag für jede Mischung 400 g Zement + 1200 g Sand aufzunehmen, also Material für etwa 10 Zug-Probekörper oder 2 Druckproben.

Der Mörtel wird mit 20 Umdrehungen der Schale gemischt. Um zu gleichmäßigen Ergebnissen zu kommen, ist es nötig, den Apparat öfter zu kontrollieren. Folgende Sollmaße sind für denselben vorgeschrieben:

Apparat	Gewicht		Dicke	Durchmesser	Abstand der Walze von der Schale	Abstand <i>x</i> vom Drehpunkt der Schale bis Mitte Walze
	der Mischwalze					
	mit Achse kg	ohne Achse kg	cm	cm		
Soll haben	21,5—22,0	19,1—19,4	8,08	20,25—20,35	0,50—0,60	19,7—19,8

Bestimmung des Wasserzusatzes.

Da die Menge des dem Mörtel zugesetzten Wassers die Festigkeit erheblich beeinflußt, ist es nötig, den Wasserzusatz sorgfältig und einheitlich zu bemessen. Hierzu sind einige Vorversuche erforderlich.

Die Ermittlung des Wasserzusatzes zum Normenmörtel erfolgt unter Benutzung von Würfelformen in folgender Weise:

Trockene Mörtelgemische in oben angegebener Menge werden beim ersten Versuch mit 128 g (8⁰/₀) und wenn nötig, beim zweiten Versuch mit 160 g (10⁰/₀) Wasser angemacht und im Mörtelmischer, wie vorgeschrieben, gemischt.

850—860 g des fertig gemischten Mörtels werden in die Druckform, deren Aufsatzkasten am unteren Rande mit zwei Nuten versehen ist, gefüllt und im Hammerapparat von Böhme (mit Festhaltung nach Martens¹) mit 150 Schlägen eingeschlagen.

Nach dem Verhalten des Mörtels beim Einschlagen ist zu beurteilen, welcher Grenze der richtige Wasserzusatz am nächsten liegt; danach sind die Versuche mit verändertem Wasserzusatz fortzusetzen.

Der Wasserzusatz ist richtig gewählt, wenn zwischen dem 90. und 110. Schläge aus einer der beiden Nuten Zementbrei auszufließen beginnt.

Das Mittel aus 3 Versuchskörpern mit gleichem Wasserzusatz ist maßgebend und gilt sowohl für Anfertigung der Zug- als auch der Druckproben.

Der Austritt des Wassers erfolgt bei noch trockenen Aufsatzkästen langsamer als bei schon einmal benutzten, deshalb ist der Versuch bei erstmaliger Benutzung des Aufsatzkastens unsicher.

Die Beurteilung des Wasseranspruchs nach dem Schlammaustritt bei Zugproben ist unzuverlässig.

Herstellung der Probekörper.

Die Anfertigung der Probekörper aus Normenmörtel für die Zug- und Druckversuche soll wie folgt geschehen:

180 g des vorschriftsmäßig gemischten Mörtels werden in die Normalzugformen und 850—860 g Mörtel in die Normal-Würfelformen gebracht und im Hammerapparat (Bauart Böhme) mit Festhaltung (Bauart Martens) unter Anwendung von 150 Schlägen eingeschlagen, mit einem breiten Messer abgestrichen, geglättet und gezeichnet.

Die Körper werden mit der Form auf nicht absaugender Unterlage (Glasplatte) in feucht gehaltene bedeckte Kästen gebracht und die Zugproben nach etwa einer halben Stunde, die Druckproben nach etwa 20 Stunden entformt; 24 Stunden nach erfolgter Herstellung kommen die Körper aus den Kästen unter Wasser von 15—18⁰ C, aus dem sie erst unmittelbar vor der Prüfung entnommen werden dürfen.

Das Wasser soll nicht mehr als 2 cm über den Probekörpern stehen und alle 14 Tage erneuert werden.

¹) Die Apparate können durch das Chemische Laboratorium für Tonindustrie, Berlin NW 5, Kruppstr. Nr. 6, bezogen werden.

Ein kleiner Teil des in dem Zement enthaltenen Ätzkalkes wird durch das Wasser gelöst, wodurch sich eine gesättigte Lösung von Kalkwasser bildet, welches indessen keinen nachteiligen Einfluß auf die Erhärtung des Zementes ausübt. Das häufige Wechseln des Wassers ist also unnötig, weil sich doch stets wieder Kalkwasser bildet, solange kein vollständiges Abbinden erfolgt ist (Tonind.-Ztg. 1893, 930).

Die für die Erhärtung in Luft bestimmten Probekörper müssen einzeln freistehend auf dreikantigen Holzleisten im geschlossenen Raum zugfrei bei Zimmerwärme gelagert werden.

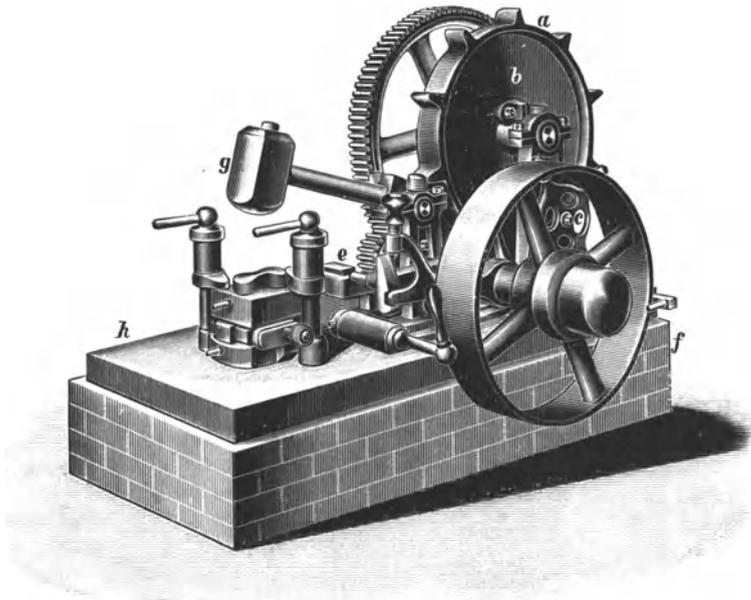


Fig. 39. Hammerapparat nach Boehme.

Will man Zugproben mit der Hand einschlagen, so bedient man sich dazu eines breiten Spatels von etwa 750 g Gewicht. Die Normen fordern aber das Einschlagen mit dem Böhmeschen Hammerapparat.

Der Böhmesche Apparat (Fig. 39) ist ein auf gußeiserner Platte *h* aufgebauter ausgewogener, sog. Schwanzhammer *g*, von 2 kg Gewicht, welcher um eine Achse nahe am unteren Ende des Hammerstieles schwingt und eine gleichbleibende Fallhöhe von 25 cm hat. Dieser Hammer wird durch Knaggen *a* eines Daumenrades *b* durch das Vorlege *f* in Bewegung gesetzt und macht 150 Schläge, wobei nach 15 maliger Umdrehung des 10zahnigen Daumenrades eine Zählvorrichtung *c* die Ausrückung von selbst besorgt. Nach 150 Schlägen fällt der Sperrhebel *e* herunter und kuppelt die Antriebsscheibe *f* aus.

Auch dieser Apparat muß bestimmten Forderungen entsprechen.

Der Apparat soll haben mm:								
Hubhöhe des Hammers	Länge des Hammerhebels	Höhe des Hammerkopfes	Breite des Hammerkopfes	Dicke des Hammerkopfes	Länge des Schwanzstückes	Höhe des Schwanzstückes	Länge des kurzen Hebels	Lagerhöhe
168	250	112	51	51	85	70	61	170

In einigen Ländern des europäischen Kontinents bevorzugt man einen Rammapparat, der zuerst von Klebe in München gebaut, in Heft 14 der Mitteilungen aus dem mech.-techn. Laboratorium der technischen Hochschule in München veröffentlicht und später von Tetmajer übernommen wurde. Unter dessen Namen ist er bekannt geworden.

Die Tetmajer-Fallramme (Fig. 40) hat ein aus 250 mm bzw. 500 mm Höhe frei herabfallendes Gewicht von 2 bzw. 3 kg, welches durch ein Friktionsrad gehoben wird. Die Umdrehungszahl beträgt 120 bzw. 150 Schläge, nach welchen der Apparat die Ausrückung selbsttätig vornimmt. Der Apparat erfüllt somit die von Tetmajer und anderen aufgestellte Forderung einer einheitlichen Arbeitsleistung für Zug- wie für Druckprobekörper, denn seine Arbeitsleistung ist für 1 ccm Trockensubstanz

$$\text{für Zug} = \frac{120 \times 2 \times 0,25}{200} = 0,3 \text{ mgk.},$$

$$\text{für Druck} = \frac{150 \times 3 \times 0,50}{750} = 0,3 \text{ mgk.}$$

Der Fallhammer *B* wird durch Reibung von den auf gußeisernem Bock gelagerten Scheiben *D* und *c* nach oben gehoben und fällt aus gleicher Höhe auf den Amboß *E* herab. Hier ist die Fallhöhe also unabhängig von der Höhe des einzuschlagenden Mörtels. Die Ausrückung wird durch das Zählwerk *op* betätigt.

Als Formen für die Zugproben dienen 8förmig ausgeschnittene Formen von 22,2 mm Höhe und 22,5 mm Breite am kleinsten Querschnitt und einem dementsprechenden Zerreißquerschnitt von 5 qcm.

Als Formen für die Druckproben dienen Würfel von 7,07 cm Kantenlänge und einer dementsprechenden Druckfläche von 50 qcm. Der Inhalt der Zugprobe beträgt 70 ccm, derjenige des Würfels 354 ccm. Daraus erhellt ohne weiteres, daß trotz alledem von einer durchaus einheitlichen Herstellung beider Arten Probekörper in gleicher

Dichte und demgemäß ihrer Vergleichbarkeit in mathematischem Sinne keine Rede sein kann.

Proben aus reinem Zement sind in Deutschland nicht mehr üblich, werden aber im Ausland noch viel verwendet und zu diesem Zwecke meist in die Formen eingegossen. Die englische (und amerikanische) Zugprobe hat etwas andere Form als die deutsche und 1 Quadratzoll kleinsten Querschnitt.

Bei der Herstellung von normenmäßigen Mörteln und von Proben aus solchen, sowie bei der Entformung und Aufbewahrung dieser Proben sind folgende Erfahrungssätze zu beachten.

Mangels einer Mischmaschine darf zur Mischung des Normenmörtels 1 : 3 mittels der Mauerkeule auf dem Tisch eine Menge bis zu 4000 g Mörtel unbeanstandet zur Verwendung kommen, doch ist zu beachten, daß die Festigkeit der Probekörper aus diesem Mörtel bei länger als 3 Minuten andauerndem Mischen zurückgeht. Da beobachtet ist, daß innigeres Zusammenkneten des Mörtels, als es mit der Mauerkeule zu erzielen ist, die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse der Einzelversuche fördert, wurde das maschinelle Mischverfahren eingeführt und ist vorzuziehen.

Neben dem Mörtelmischer Bauart Steinbrück-Schmelzer sollten andere Mischapparate, so etwa die Kugeltrommel, nicht angewendet werden, wenn Werte gewonnen werden sollen, die man mit den Versuchsergebnissen anderer Versuchsstellen in Vergleich stellen will.

Der Wasserzusatz zum Mörtel 1 : 3 muß der Beschaffenheit des Zementes angepaßt, deshalb in jedem besonderen Falle ermittelt werden. Da niedrigerer

Wasserzusatz innerhalb gewisser Grenzen die Festigkeit der Normalprobekörper bis zu einem bestimmten Grade erhöht, ist die Bestimmung des richtigen Wasserzusatzes in den Normen genau festgelegt.

Der etwa aus anderem als aus Freienwalder Rohsand (s. S. 913) hergestellte Normensand muß reiner Quarzsand und sorgfältig gewaschen sein, wenn gleichmäßige, vergleichbare Festigkeitsergebnisse erzielt werden sollen. Die Menge der abschlembaren Stoffe im Normensande muß weniger als 0,09% betragen; nötigenfalls ist die zulässige Grenze durch Versuche genau zu bestimmen. Schwankungen in dem Verhältnis der groben Körner zu den feinen Körnern im Normensande, wie sie die praktische Herstellung des Normensandes unvermeidlich ergibt, sind von geringem Einfluß auf die Festigkeitsergebnisse. Dennoch muß ein bestimmtes Verhältnis von groben zu feinen Körnern, z. B. nahe 1 : 1, angestrebt werden, da die Festigkeit

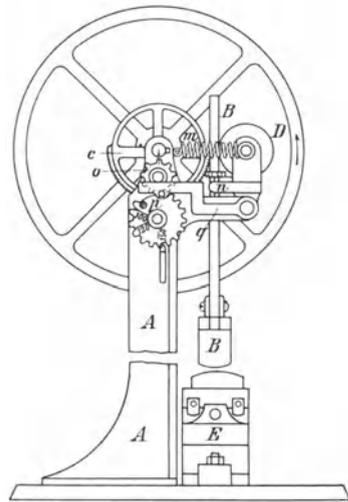


Fig. 40. Fallramme nach Tetmajer.

mit der Menge der groben Körner, wenn auch nur in geringem Maße, wachsen wird.

Mit Bezug auf die Einspannung der Formen und das Einfüllen des Mörtels ist zu beachten, daß die Zugfestigkeit der Normenmörtel 1 : 3 leiden kann, wenn die Form nicht fest an Grundplatte und Füllkasten anliegt.

Das Ölen der Formen kann namentlich bei Anfertigung von Probekörpern aus reinem Zement nicht entbehrt werden, ist aber mit Vorsicht anzuwenden, damit nicht die Festigkeit der Körper herabgeht. Dünflüssige Öle eignen sich besser als dickflüssige. Die Mischung aus drei Teilen Rüböl und einem Teil Petroleum hat sich in jahrelangem Gebrauch bewährt.

Um zu gleichmäßigen Ergebnissen zu gelangen ist es nötig, für Zugproben wie für Druckproben bestimmte Mörtelmengen ein für allemal beizubehalten. Der in jede Form einzufüllende Mörtel ist also abzuwiegen. Lose in die Form eingefüllter Mörtel ergibt gut übereinstimmende Festigkeit, dagegen wird die Festigkeit durch Einpressen des Mörtels in die Form unkontrollierbar erhöht. Vermutlich ändert sich Dichte und Festigkeit der Körper mit dem Grade der Pressung des Mörtels vor dem Einschlagen im Apparat.

Das gleichmäßige Einstampfen von Würfeln aus reinem Zement begehrt gewissen Schwierigkeiten, weil gleichbleibende Dichte in allen Schichten des Würfels nur schwer zu erreichen ist. Sollen gleichmäßige Versuchsergebnisse angestrebt werden, so müßten für das Einformen dieser Körper besondere Vorschriften gegeben werden.

Auch unter Voraussetzung der Handmischung mit der Kelle wird mit 150 Schlägen des Zweikilogrammhammers die größte Dichte und die höchste Festigkeit der Zug- und Druckproben erreicht. Die verringerte Geschwindigkeit der Schlagfolge vermag die Zugfestigkeit schnell- und mittelbindender Zemente nach unten, die Druckfestigkeit solcher Zemente nach oben hin zu beeinflussen. Deshalb ist die Einhaltung einer mittleren Schlaggeschwindigkeit von 50 Schlägen in der Minute zu empfehlen.

Zug- und Druckproben müssen, wenn möglichst gleichmäßige und zuverlässige Festigkeitswerte gewonnen werden sollen, sorgfältig abgestrichen und auf der Oberfläche geglättet werden. Einfaches Abschneiden ohne zu glätten verringert die Festigkeit und die Gleichmäßigkeit der Proben.

Die Zugproben dürfen nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde, Druckproben müssen dagegen 20 Stunden in der Form belassen werden, wenn die Festigkeitsergebnisse nicht beeinflußt werden sollen.

Die Proben müssen ferner unter völlig gleichbleibenden Umständen aufbewahrt werden.

Langsam bindende Zemente müssen während des Abbindens vor starken dauernden Erschütterungen bewahrt bleiben, weil derartige Erschütterungen hemmend auf den Erhärtungsfortgang einwirken, und zwar scheint diese Einwirkung mit dem fortschreitenden Alter der Proben größer zu werden. Ob schnell bindende Zemente sich ebenso verhalten, ist noch nicht untersucht worden.

Frisch geformte Proben sind sorgfältig vor Luftzug oder vor dem Austrocknen zu schützen.

Bei vergleichenden Prüfungen von Zementen ist möglichst gleichbleibende Wärme des Erhärtungswassers zu fordern. Die Festigkeiten werden in wärmerem Erhärtungswasser höher als in kälterem. Der Grad dieses Einflusses scheint sich mit den wechselnden Eigenschaften der Zemente zu ändern und mit der größeren Normenfestigkeit der Zemente größer zu werden. Der Wärmeeinfluß äußert sich nahezu gleichmäßig auf Zugfestigkeit wie auf Druckfestigkeit.

Über die Ursachen der Abweichungen in den Festigkeitsergebnissen der Zementprüfung an verschiedenen Orten hat Gary (Mitteil. 1898, 1) und über den Zuverlässigkeitsgrad von Festigkeitsversuchen hat Martens (Mitteil. 1911, 249) Erfahrungen und Vergleichswerte veröffentlicht.

Normensand.

Der deutsche Normensand wird aus einem tertiären Quarzlager der Braunkohlenformation in der Nähe von Freienwalde a. O. gewonnen. Der fast weiße Rohsand wird in einer Waschmaschine gewaschen und künstlich getrocknet. Die Absiebung des trockenen Sandes geschieht auf Schwingsieben, die pendelnd aufgehängt sind. Auf dem einen Siebe (von 60 Maschen auf 1 qcm, Drahtstärke 0,38 mm) wird erst das Grobe abgesiebt, und dann auf einem andern (von 120 Maschen auf 1 qcm, Drahtstärke 0,32 mm) das Feine. Von jeder Tagesfertigung wird eine Probe auf Korngröße und Reinheit im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem kontrolliert. Zur Kontrolle der Korngröße dienen Siebe aus 0,25 mm dickem Messingblech mit kreisrunden Löchern von 1,350 und 0,775 mm Durchmesser. Die Kontrollsiebe fertigt das Materialprüfungsamt an. Der nach wiederholten Kontrollproben für gut befundene Normensand wird gesackt und jeder Sack mit der Plombe des Materialprüfungsamtes verschlossen. Der Verkauf erfolgt durch das Laboratorium des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten in Karlshorst.

Will man sich den Normensand selbst herstellen, so hat man sich zu überzeugen, ob er die gleichen Festigkeitsergebnisse liefert, wie der amtliche Normensand.

Der preußische Normensand wurde von Einführung der Normen an in Freienwalde a. O. gewonnen. Die Beschlüsse der internationalen Konferenzen zu München, Dresden, Berlin und Wien (München, Theodor Ackermann 1893) haben den Normensand von Freienwalde als denjenigen anerkannt, der allen Vergleichen zugrunde gelegt werden sollte. Sie führen folgendes aus:

„Der zu verwendende Sand soll Normensand sein, zu erzeugen aus möglichst reinem Quarzsande.

Normensand im engeren Sinne, d. h. solcher, auf den alle Vergleiche sich beziehen sollen, ist der Sand von Freienwalde, der durch Drahtsiebe von 60 und 120 Maschen erzeugt ist.

Den anderen Ländern außer Preußen soll es überlassen bleiben, sich ihren Normensand zu beschaffen, und zwar womöglich derart, daß er mit jenem Normensand von Freienwalde von gleicher Wirkung in bezug auf die erzielten Festigkeiten sein soll. Ist dies nicht zu ermöglichen, so sollen zweckmäßige Vergleichskoeffizienten zu ermitteln gesucht werden.“

Dem hiermit ausgesprochenen Wunsche, die anderen Länder möchten ihren Normensand derartig auswählen, daß er von gleicher Wirkung in bezug auf die erzielten Festigkeitsergebnisse ist wie der deutsche, ist bisher noch von keiner Seite entsprochen worden. Gary hat schon vor Jahren Veranlassung genommen, die Normensande der Nachbarländer miteinander zu vergleichen (Mitt. 1898, 121). Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Sande in ihrer Wirkung auf die Festigkeit ganz außerordentlich verschieden sind, obgleich sie in ihren Korngrößen nicht sehr wesentlich voneinander abweichen. Zum Teil liefern diese Sande niedrigere, zum Teil höhere Festigkeiten als der deutsche Normensand. Die einzelnen Sande verhalten sich gegenüber der Zugfestigkeit und gegenüber der Druckfestigkeit durchaus verschieden, und auch sonst zeigen sich derartige Abweichungen schon bei der Prüfung mit einem Zement, daß es mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft sein wird, feste Koeffizienten zu ermitteln, die den Vergleich zwischen Zementen bei Verwendung der Sande der einzelnen Länder ohne weiteres ermöglichen. Das kann auch nicht befremden nach den Erfahrungen, die man in Deutschland mit dem Normensand von Freienwalde gemacht hat. Durch zahlreiche Versuchsreihen ist bewiesen, daß selbst ganz geringfügige Schwankungen in der Lagerung dieser sehr gleichmäßigen Quarzvorkommen die Festigkeit des Zementmörtels beträchtlich beeinflussen können. Es hat sich ferner gezeigt, daß auch Schwankungen in der Korngröße die Festigkeit der Mörtel zu beeinflussen vermögen.

Nun hat man zwar versucht, sowohl in den preußischen Normen wie in den Beschlüssen der Konferenzen, die Korngrößen des Sandes durch die Vorschrift der zu verwendenden Drahtsiebe und ihrer Maschenweiten genau festzulegen, es ist aber festgestellt (Mitt. 1896, 294), daß vollständig gleichmäßige und gleichbleibende Siebe eine praktische Unmöglichkeit sind und daß bei Verwendung von gewebten Drahtsieben zur Normensandfabrikation stets gewisse Schwankungen unausbleiblich sein werden.

Die Unterkommission Ib des Internationalen Verbandes hat in ihren Vorschlägen diese Erfahrungen bereits berücksichtigt. Sie hat darauf hingewiesen, daß Quarzsande von einer bestimmten Korngröße sehr verschiedene Festigkeiten geben können, wenn diese Sande aus verschiedenen Orten stammen, auch wenn sie in ihrer Oberflächenbeschaffenheit und in ihren Beimengungen nur geringe Unterschiede zeigen.

Zugfestigkeit.

Portlandzement erlangt schon in der Zeit von wenigen Tagen eine sehr hohe Festigkeit.

Obgleich im Bauwesen der Zement meist auf Druck beansprucht wird, so bedient man sich bei Prüfung desselben doch häufig noch der Zugfestigkeitsproben, da sie wesentlich rascher, einfacher und billiger auszuführen sind und auch einen gewissen, allerdings nicht ganz sicheren Rückschluß auf die Druckfestigkeit gestatten. Letztere beträgt im allgemeinen das Acht- bis Zwölffache der Zugfestigkeit.

Aber auch die Prüfungen auf Zugfestigkeit sind, wenn ein sicheres Ergebnis erreicht werden soll, keineswegs leicht auszuführen. Es sind viele ungerechtfertigte Klagen über angeblich ungenügende Güte des Zementes, auf die fehlerhafte Herstellung der Probekörper zurückzuführen. Von den Hauptpunkten, welche von Einfluß auf die Festigkeit sind, mögen hier erwähnt werden: Temperatur, Menge und Beschaffenheit des Mörtelwassers. Durcharbeitungszeit des Mörtels, Innigkeit der Mischung und Beschaffenheit des zugefügten Sandes.

Im allgemeinen wird der Zement um so fester, mit je weniger Wasser er angemacht wird, jedoch muß immer so viel Wasser vorhanden sein, daß beim Schlagen und Stampfen des Mörtels sich Wasser an der Oberfläche der Probe zeigt.

Kräftiges und längeres Durcharbeiten des Mörtels ist günstig für die Festigkeit, weshalb bei umfangreichen Bauten die Anwendung von Mörtelmischmaschinen, am besten Kollergängen, zu empfehlen ist.

Die Dichte der Probekörper bestimmt man durch Wägen oder im Michaelis-Apparat zur Ermittlung der Kalkausgiebigkeit. Vgl. hierzu S. 798.

Die Zugformen werden jetzt durchweg aus Gußeisen gefertigt, nachdem sich herausgestellt hat, daß Formen aus Messing oder Rotguß sich bald abnutzen und die Probe nicht so willig los lassen als gußeiserner Formen (Tonind.-Ztg. 1898, II, 757).

Für die Prüfung der Proben auf Zugfestigkeit hat sich der von Frühling und Michaelis gebaute Apparat die weiteste Verbreitung geschaffen, wesentlich wegen seiner Übersichtlichkeit und Einfachheit der Handhabung.

Der Zugfestigkeitsapparat (Fig. 41) beruht auf einem Doppelhebelsystem ab mit 10×5 facher = 50facher Übersetzung.

Die obere Klammer d , in welche der zu zerreißende Probekörper i eingespannt wird, hängt auf einem Dorn, die untere, e , ist mittels Kugelenks an einer Schraubenspindel mit Stellrad f befestigt. Diese Klammern mit leicht gewölbten Angriffsflächen gewährleisten ein sicheres Angreifen der Zugkraft in 4 Punkten.

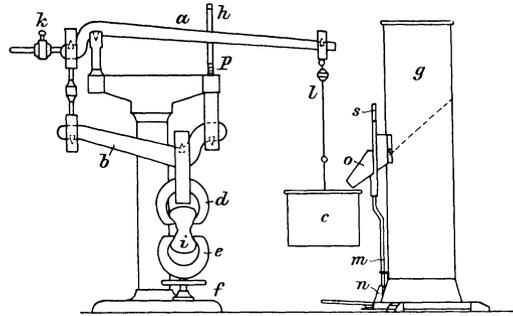


Fig. 41. Zugfestigkeitsapparat nach Frühling-Michaelis.

Ein Gegengewicht k dient zur genauen Auswägung des ganzen Hebelsystems und zur Einstellung in die Gleichgewichtslage, wobei die Ebenen, welche man sich durch die Schneidekanten gelegt denkt, wagerecht liegen. Ein Bügel hp begrenzt die Schwingung des Hebels a .

Zur Ausführung des Versuches hängt man einerseits den Probekörper vorsichtig in die ganz lockeren Klammern und andererseits den Becher c zur Aufnahme des Schrottes in die dazu bestimmte Aufhängevorrichtung l . Der Becher soll dabei etwa 7 cm vom Boden entfernt sein. Nun bringt man durch Anziehen der Schraubenspindel die beiden Klammern dicht an den Probekörper, wobei darauf geachtet werden muß, daß dieser genau eingehängt ist, damit die Spannungsverteilung über alle 4 Angriffspunkte genau dieselbe ist.

Sind Probekörper und Becher eingehängt, so läßt man über den Auslauf o aus dem Behälter g Schrot in den Eimer laufen, indem man die Schütze s öffnet, wobei der Eimer etwas mit dem Finger unterstützt wird, um den ersten Stoß des Schrottes unschädlich zu machen. Beim Zerreißen des Probekörpers an der eingeschnürten Stelle fällt der Becher mit Schrotinhalt herab und schließt dabei zugleich automatisch die Schütze s durch das Hebelwerk nm .

Der Becher nebst Schrot wird gewogen; das mit 10 multiplizierte Gewicht $\left(\frac{50\text{fache Übersetzung}}{5 \text{ qcm Querschnitt}}\right)$ ergibt alsdann die Zugfestigkeit des geprüften Probekörpers.

Um sehr schwache Probekörper, z. B. Luftkalkmörtel prüfen zu können, ersetzt man den großen Schrotbecher durch einen solchen von geringerem Gewicht und wiegt außerdem dieses selbst mittels des Gegengewichts mit dem ganzen Hebelsystem aus. Man kann auf diese Weise von 1 kg Zugfestigkeit an prüfen.

Die Geschwindigkeit des Schroteinlaufes in den Eimer ist von beträchtlichem Einfluß. Das Einlaufen ist deshalb so zu regeln, daß in der Sekunde 100 g, in der Minute also 6 kg Schrot auslaufen. Der Schieber s an dem Schrotzulauf ist zu diesem Zwecke verstellbar.

Nach Untersuchungen des Staatlichen Materialprüfungsamtes genügt der Hebelapparat, was Genauigkeit anbelangt, den an ihn zu stellenden Anforderungen, da der Fehler im Mittel nur 0,14% beträgt, während der mittlere Fehler beim Zerreißen der Probekörper sich auf etwa 6% stellt. Voraussetzung ist allerdings, daß an dem Apparat die Pfannen und Schneiden stets frei von Staub und Schmutz gehalten werden.

Um die Übelstände, welche der Schrotzulauf mit sich bringt (schnelle Abnutzung und Oxydation des Schrottes, umständliches Wägen usw.), zu vermeiden, hat L. Schopper auf Anregung von Martens einen Apparat konstruiert, bei dem die Kraftmessung durch eine Spiralfeder erfolgt, so daß der Schrotzulaufapparat vollständig in Wegfall kommt. Dieser Apparat besteht, wie Fig. 42 zeigt, aus den auf Schneiden gelagerten Hebeln a b , an denen einerseits die Spiralfeder f , andererseits die Klauen d mit dem zwischengehängten Zugprobekörper angreifen. Durch Drehen des kleinen Handrades g wird die Antriebsspindel langsam abwärts bewegt und

hierdurch auf den Probekörper ein Zug ausgeübt. Dieser Zug bzw. ein bestimmter, durch die Übersetzung bedingter Teil der auf den Probekörper ausgeübten Zugkraft wird auf die Spiralfeder übertragen, deren Verlängerung das Maß für die jeweilige Beanspruchung abgibt. Diese Verlängerung wird mittels des Gliedes k und des Segmenthebels i auf den Zeiger h übertragen, der im Augenblick des Bruches des Körpers durch die Exzenterhebel p in seiner Lage festgehalten wird. Gleichzeitig schnappt in diesem Augenblick die Klinke m in die Zahnleiste n und verhindert so das Zurückschlagen des Hebels. Auf der Teilung ist die Zugfestigkeit, bezogen auf 1 qcm des Querschnittes, direkt ablesbar. Nach erfolgter Ablesung wird durch Heben des Stiftes t die Klinke m ausgelöst, so daß die Hebel wieder frei spielen können, und der Zeiger durch einen Druck auf den Stift s wieder in die Nullage gebracht. Um nach beendetem Versuch die untere Klaue schnell wieder auf die Einspannhöhe zu bringen, wird der Führungsstift v etwas herausgezogen und die Antriebs- spindel mittels des Handrades w hochgedreht.

Der obere Teil ist staubdicht in ein Gehäuse eingeschlossen. Der Antrieb kann selbstverständlich auch mechanisch durch einen kleinen Wassermotor oder ähnlich erfolgen. Die Kontrolle des Apparates bzw. der Feder erfolgt in einfacher Weise durch direktes Anhängen von Gewichten an die untere Klaue, zu welchem Zweck die Antriebsspindel durchbohrt ist.

Neu ist ein Zugfestigkeitsprüfer für Zement- und Mörtelproben, nach Martens Angabe in der Maschinenbaugesellschaft Nürnberg gebaut.

Antrieb und Kraftmessung dieses Apparates erfolgen durch eine Meßdose in Verbindung mit dem Schreibmanometer, Bauart Martens. Der Papierstreifen, auf dem die Festigkeitskurve verzeichnet wird, geht durch elektrische Auslösung bei jeder Umkehr der Zeigerbewegung ruckweise vor und bezeichnet scharf die Bruchlast.

Einen ganz neuen Gedanken für die Bestimmung der Zugfestigkeit von Zement- und Mörtelkörpern hat Johnson in Baltimore angewendet. Er fertigt Ringe aus dem Mörtel und zersprengt sie mittels eines in den Ring passenden Gummiballes, den er mit Wasser aufpumpt (Mitt. 1903, 196).

Die mit den deutschen Normalprobekörpern ermittelten Festigkeitsziffern, welche in Kilogramm auf 1 qcm ausgedrückt werden, lassen sich mit den im Auslande ermittelten Zahlen nicht ohne weiteres vergleichen, wenn dort andere Körperformen gebräuchlich sind. Die

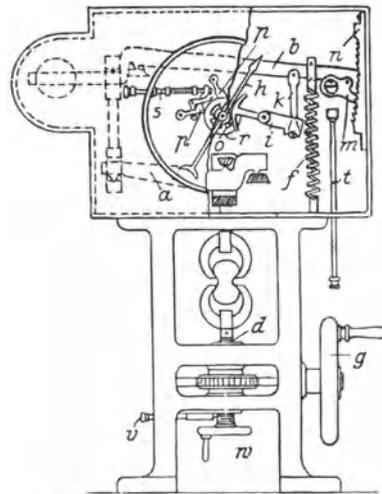


Fig. 42. Zugprüfer nach Martens.

Probekörper müßten dann wenigstens annähernd dieselbe geometrische Form des Querschnitts und die Körpergestalt haben wie die deutschen. Die englische Zugform hat z. B. einen Querschnitt von 1 Quadratzoll = 6,4516 qcm, während die deutsche Form nur 5 qcm Querschnitt hat. Das ändert das Ergebnis (Tonind.-Ztg. 1893, 1290).

Verschiedene Länder haben in ihren Normen eine bestimmte Zunahme der Festigkeit der Zemente bis zu 4 Wochen Alter der Proben gefordert.

Die Betrachtung von 100 Zementen, die im Jahre 1906 im Material-Prüfungsamt zu Berlin-Dahlem geprüft worden sind (Mitt. 1907, 62) ergibt aber, daß die Festigkeitszunahme dieser Zemente in der Zeit zwischen 7 und 28 Tagen sehr verschieden ist. Sie betrug für die

	Zugfestigkeit	Druckfestigkeit
mindestens	0,5 kg/qcm	42 kg/qcm
höchstens	9,4 „	182 „
im Mittel aus 100 Zem.	5 „	80 „

Aicken in New-York (Tonind.-Ztg. 1907, Nr. 114) hat Versuche angestellt, um die Beziehungen zwischen Festigkeit und chemischer Zusammensetzung der Zemente zu ermitteln. Alle geprüften (amerikanischen) Zemente hatten auffälligerweise mit 3 Monaten ihre Höchstfestigkeit erreicht und gingen von da an zurück. Dieser Festigkeitsrückgang betrug bei den kieselsäurearmen Zementen bis zu 13% der 28-Tages-Festigkeit. Der nach 3 Monaten erreichte Höchstwert der kieselsäurereichen Zemente sinkt bei der weiteren Erhärtung langsamer als der der kieselsäurearmen. Dagegen erreichten die Zemente mit weniger als 21% Kieselsäure höhere Anfangsfestigkeiten als die kieselsäurereichen.

Druckfestigkeit.

Für die Prüfung auf Druckfestigkeit kann jede Presse benutzt werden, sofern sie nur ausreichend genaue Kraftmessung gestattet. Tatsächlich sind eine ganze Reihe Druckfestigkeitsapparate für Zementprüfung gebaut worden, von denen aber nur einer, die hydraulische Presse von Amsler-Laffon und Sohn in Schaffhausen ausgedehnte Anwendung gefunden hat, wenn man von den amtlichen Prüfungsstellen absehen will, die meist für den gleichen Zweck verschiedene Maschinen in Benutzung haben. Die Amsler-Presse arbeitet mit hydraulischem Druck und benutzt den Amagatschen Grundsatz statt Kolbendichtung durch Manschetten dicht eingeschliffene Kolben in dickflüssigem Öl. Dadurch wird die Reibung aufgehoben, und es tritt an deren Stelle die Klebrigkeit des Öles.

Der Apparat hat als Hauptteile zwei senkrecht übereinander gestellte Zylinder, die durch die Zugstangen der Presse und zwei am unteren Ende derselben angebrachte Muttern zusammengehalten werden. Im oberen Zylinder sitzt eingeschliffen der Preßkolben. Sein oberes Ende trägt ein Kugellager und die untere Druckplatte. Die obere Druck-

platte hängt an der mit einem Griffrad versehenen Druckschraube und ist ähnlich der unteren Druckplatte geformt.

Der Apparat wird in zwei Ausführungen geliefert. Bei der bewährten und darum sehr beliebten älteren Konstruktion ist die Antriebskurbel des Apparates am oberen Preßzylinder befestigt. Wird die Kurbel von unten über links nach oben gedreht, so wird eine langsam fortschreitende Bewegung und damit ein Eindringen der genannten Preßspindel in den ölgefüllten Raum des oberen Preßzylinders, also Druck erzeugt. Soll die Preßspindel zurückgezogen, d. h. in die Ausgangsstellung gebracht werden, so hat man einfach die Antriebskurbel in entgegengesetzter Richtung zu drehen.

Der untere Preßzylinder enthält zwei Reduktionskolben für die Übertragung des Druckes auf das Quecksilbermanometer; der kleine Kolben dringt behufs Druckaufnahme durch den Boden in den oberen Preßzylinder ein. Nahe am oberen Rande des unteren Zylinders befindet sich eine kleine rechteckige Öffnung, aus welcher ein Hebel hervorragt. Dieser Hebel dient dazu, den Differentialkolben des Apparates während des Versuches zu bewegen, was durch Verbindung des Hebels mit der Kurbelwelle geschieht, so daß der Hebel und der Kolben bei steigendem Druck selbsttätig in Bewegung gesetzt wird. Der Hohlraum des unteren Preßkolbens ist zum kleineren Teile mit Quecksilber, im übrigen mit Ricinusöl gefüllt, welches nach Bedarf mittels einer kleinen, seitlich rückwärts am unteren Preßzylinder befestigten Handpumpe eingebracht werden kann. Durch ein eisernes Röhrchen steht der untere Preßzylinder mit der lotrechten, auf einer Latte unveränderlich befestigten, ziemlich weiten Glasröhre des Manometers in Verbindung. Die Latte selbst wird durch zwei an dem Apparat befestigte Arme getragen. Auf der Vorderseite dieser Latte schleift, durch eine kleine Schraube verstellbar, eine zweite, die Teilungen tragende Latte. Der Nullpunkt der Teilung befindet sich unten und kann mittels der Schraube auf den jeweiligen Stand des Quecksilbers im Glasrohr des Manometers eingestellt werden. In diesem Glasrohr ist ein ausgewogener eiserner Stabschwimmer angebracht. Der Faden, an welchem das Gegengewicht des Schwimmers hängt, läuft über eine am oberen Ende der festen Latte ganz leicht gebremste kleine Rolle. Der leiseste Zug am Faden der Bremsbacke genügt, um den Stabschwimmer in eine langsame Abwärtsbewegung zu versetzen. Sitzt demnach der Schwimmer auf der Quecksilbersäule auf, und steigert man den Druck im Apparate, so wird der Stabschwimmer nahezu widerstandslos mitgenommen und bleibt an der höchst erreichten Stelle der Quecksilbersäule stehen, wenn der Druck absichtlich oder zufolge Bruches des Probekörpers abnimmt, und die Quecksilbersäule zu sinken beginnt.

Bei der neueren Ausführung der Presse (Fig. 43) befindet sich die Druckpumpe rechts am obern Querhaupt der Maschine. Sie ist eine doppelt wirkende Schraubenpumpe, die von Hand mittels Kurbel angetrieben wird, saugt die Druckflüssigkeit (Öl oder Glycerin) aus einem kleinen Behälter, links am Querhaupt, an und drückt sie in den Zylinder der Presse.

Öffnet man das Ventil unterhalb des Ölbehälters, so fließt das Öl unter dem Druck des Kolbens aus dem Zylinder wieder in den Behälter zurück.

Abgelesen wird der Druck am Zifferblatt rechts, dessen Zeiger durch ein Pendel gedreht wird, das durch den Öldruck aus der senkrechten Gleichgewichtslage nach rechts abgelenkt wird.

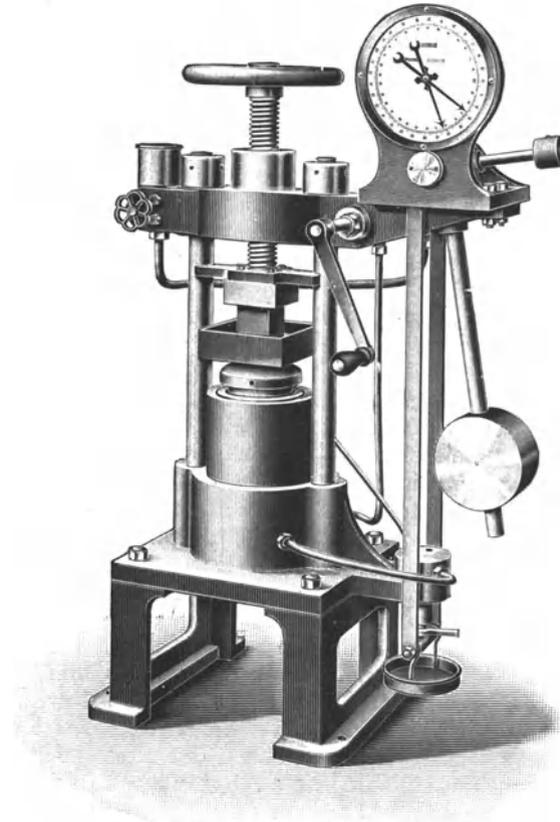


Fig. 43. Druckpresse nach Amsler-Laffon.

Bricht der Probekörper, so zeigt ein Schleppezeiger, der im Augenblick des Bruches stehen bleibt, die Bruchbelastung an, während der Manometerzeiger langsam zurückgeht.

Das Zifferblatt dieses Apparates wie die Meßlatte der vorher beschriebenen Form zeigen sowohl den Druck in t ($= 1000$ kg) als auch die Druckfestigkeit in Kilogramm/Quadratcentimeter eines Würfels von 50 qcm Fläche (des Normalprobekörpers) an.

Der Fehler dieser Pressen beträgt nur etwa $\pm 2\%$.

Die Belastungsgeschwindigkeit hat Einfluß auf das Prüfungsergebnis (Burchartz, Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit bei Druckversuchen mit Zementwürfel. Mitt. 1912, 181).

Michaelis hat vorgeschlagen (Tonind.-Ztg. 1895, 764), wegen der Schwierigkeit der Herstellung von Probekörpern gleicher Dichte für Zug- und Druckversuche die zerrissenen Zugprobekörper wieder aneinanderzufügen, mit Gummiband zusammenzuhalten und als Druckkörper zu benutzen, oder auch die Hälften in gleicher Weise zu verwenden. Man hätte dann nur darauf zu achten, daß beide Flächen durchaus parallel und eben sind, was man durch Aufreiben eines leise gefetteten Glasplättchens auf die Form leicht erreichen kann, wenn man das Glasplättchen 24 Stunden auf der Form liegen läßt. Die Druckfestigkeit, an derartigen Körpern ermittelt, ist natürlich größer als die der würfelförmigen Druckprobekörper mit 50 qcm Fläche; zu vergleichenden Versuchen einer Reihe würde dies aber belanglos sein. Dennoch hat sich das Verfahren nicht eingebürgert, man verzichtet lieber auf die gleiche Dichte und fertigt besondere Druckprobekörper (Würfel) an.

Bei der Prüfung soll, um einheitliche Ergebnisse zu erhalten, der Druck stets auf zwei Seitenflächen der Würfel ausgeübt werden, nicht aber auf die Bodenfläche und die bearbeitete obere Fläche. Das Mittel aus den 5 Proben soll als die maßgebende Druckfestigkeit gelten.

Die Druckfestigkeit von Zementnormenmörteln pflegt beträchtlich höher zu sein, als die Normen fordern. Fig. 44 zeigt die Erhärtungskurven von 88 im Jahre 1910 aufgekauften Portlandzementen nach den Mittelwerten. Inzwischen sind die mittleren Druckfestigkeiten infolge der Weiterverbreitung des Drehrohrofens noch weiter gestiegen, nach dem großen Kriege aber wegen der schlechten Kohle wieder gefallen. Über den Erhärtungsverlauf normaler Portlandzemente hat Burchartz (Mitt. 1917, Heft 2 und 3) eingehende Versuche angestellt. In Washington wurden Versuche ausgeführt über den Einfluß wiederholter Belastung auf die Druckfestigkeit der Zemente (Ermüdung der Zementproben, und über den Einfluß der Dauer der Wasser- und Luftlagerung (Mitt. 1903, 197). Schließlich hat Gary über die Ursachen der Abweichungen, die bei der Zementprüfung an verschiedenen Orten häufig beobachtet werden und die oft so groß sind, daß der Wert der Versuche angezweifelt werden muß, eingehende Untersuchungen angestellt (Mitt. 1898, 1, Tonind.-Ztg. 1898, 485, 498, 539, 547, 638).

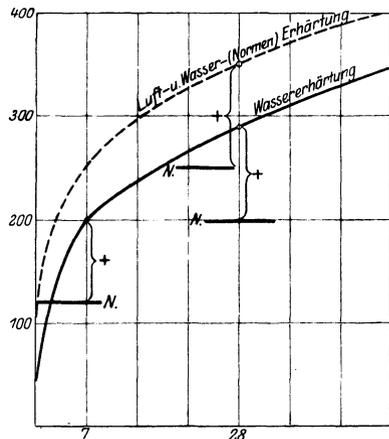


Fig. 44. Druckfestigkeit von Zementmörteln (Normenmischung) im Mittel aus 88 Handelszementen 1910.

Schließlich sei noch eine Vorrichtung Grüblers zur Prüfung der Druckfestigkeit an Hohlzylindern erwähnt (Tonind.-Ztg. 1907, 176), die er später auch auf Zugversuche ausdehnte.

Nach Grübler (Zeitschr. d. Ver. d. I. 1910, 2112) ergeben Versuche an Hohlzylindern aus Zementmörtel Zugfestigkeiten, die mit den aus den üblichen Zerreißversuchen und mit den aus Biegungsversuchen an Prismen desselben Materials abgeleiteten Werten gut übereinstimmen. Dagegen ergeben Zugversuche an Prismen von gleichem Material, wie sie v. Bach vorgeschlagen hat, nur etwa die Hälfte dieser Werte.

Die Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Elastizitätsmoduls mit der Spannung hat auf die Berechnung der Zugfestigkeit aus den Versuchen an den Hohlzylindern keinen wesentlichen Einfluß.

Verhältnis von Zug- zu Druckfestigkeit.

Das Verhältnis zwischen Druckfestigkeit einerseits und Zug- oder Biegefestigkeit andererseits ist niemals gleichbleibend. Die Druckfestigkeit schreitet mit der Erhärtung der Mörtel viel rascher fort als die Zugfestigkeit, so daß der Druckversuch ein besseres Unterscheidungsmittel für die Mörtel bietet als der Zug- oder Biegeversuch.

Der Druckversuch gibt das wirkliche Maß der Kohäsion der Mörtel an und liefert außerdem gleichmäßigere Ergebnisse, besonders wenn die Probekörper nicht zu klein gewählt werden, um die unvermeidlichen Fehler in der Homogenität der Mörtel auf das Mindestmaß herabzudrücken.

Innerhalb gewisser Grenzen ist die Größe der Probekörper für den Druckversuch ohne Einfluß auf das Festigkeitsergebnis (Tonind.-Ztg. 1898, 565). Der Einfluß der Kohlensäure der Luft spielt hier nur eine geringe Rolle und es folgen auch die Mörtelkörper dem Gesetze der Ähnlichkeiten. Bauschinger glaubte die Festigkeit eines Prismas oder Zylinders, dessen Höhe h ist und dessen Basis p zum Durchmesser und s zum Querschnitt hat, durch die Formel ausdrücken zu können

$$P = \sqrt{\frac{\sqrt{s}}{\left(\frac{p}{4}\right)}} \lambda + v \frac{\sqrt{s}}{h}$$

worin λ und v zwei von der Natur des Stoffes abhängende Werte sind.

Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch Versuche von Feret bestätigt worden.

Vielfach sind die Meinungen darüber geteilt, ob es vorteilhaft ist, einen Zement mit großer Endfestigkeit oder mit hoher Anfangsfestigkeit zu verwenden, indessen sollte diese Frage lediglich nach dem Verwendungszweck entschieden werden. Ebenso müssen die Versuchsverfahren dem Verwendungszweck angepaßt werden.

Die Meinung, daß die sog. Normenprobe allein die Verwendungsfähigkeit eines Portlandzementes zu kennzeichnen vermag, ist durchaus irrig und zu verwerfen (Tonind.-Ztg. 1898, 699).

Auch mit der Aufstellung von Lieferungsbedingungen, die beträchtliche Einschränkungen enthalten, sollte man nicht weiter gehen als für den bestimmten Zweck durchaus erforderlich ist.

Die Lieferungsbedingungen Frankreichs, die in dem Zemente nicht über 1% Schwefelsäure dulden, sind durchaus nicht gerechtfertigt. In England enthalten zahlreiche, sehr gute Zemente über 2% schwefelsauren Kalk, in Deutschland gibt es sogar Zemente, die über 3% enthalten und dennoch sehr gute Festigkeiten ergeben.

Nur die Möglichkeit, aus dem Vorhandensein von mehr als 1% Schwefelsäure eine Unregelmäßigkeit in der Herstellung der Zemente zu entdecken, könnte den Vorbehalt der Lieferungsnormen in Frankreich erklären.

Das österreichische Prüfungsverfahren für Portlandzemente.

Das in Österreich in Anwendung befindliche Prüfungsverfahren zur Ermittlung der Normenfestigkeit der Portlandzemente unterscheidet sich von dem deutschen wesentlich in drei Punkten: im Sand, in der Rammarbeit und in der Mittelbildung des Festigkeitswertes.

Nach dem deutschen Prüfungsverfahren werden — wie wir gesehen haben — die Proben mit Normensand, dessen Körnung zwischen Sieben von 60/120 Maschen auf ein Quadratzentimeter liegt, hergestellt, die Rammarbeit erfolgt mit dem Hammerapparat von Böhme, bei dem der Hammer im Gewicht von 2 kg aus einer Höhe von 16,8 cm auf den zu verdichtenden Mörtel fällt, und der Mittelwert wird durch das arithmetische Mittel aus sämtlichen angefertigten 10 Proben gebildet.

Nach dem österreichischen Verfahren erfolgt die Herstellung der Proben unter erheblich günstigeren Bedingungen für die Verdichtung des Mörtels.

Der österreichische Normensand besitzt in Anlehnung an die internationale Forderung eine Korngröße, die zwischen Sieben von 60/144 Maschen auf ein Quadratzentimeter liegt. Der Sand enthält also mehr feine Teile, ist damit dichter.

Die Herstellung der Proben erfolgt mit der Fallramme von Klebe-Tetmajer, die ein 3 kg schweres Fallgewicht aus 50 cm Fallhöhe auf den Probekörper fallen läßt, die Rammarbeit ist also eine beträchtlich größere als bei dem deutschen Verfahren, und als Mittelwert gilt das Mittel der 4 besten Ergebnisse von 6 geprüften Körpern. Vergleicht man nun die Wirkungen der beiden Prüfungsverfahren, so hat der Umstand, daß die Bestimmung der Bindekraft nach der österreichischen Prüfungsweise größere Werte gibt als nach der deutschen, folgende Ursachen:

1. Der deutsche Normensand hat ein etwas geringeres Raumgewicht als der österreichische. Bei Verwendung eines solchen mehr Raumfüllenden Sandes wird aber bei gleicher Gewichtsmörtelmischung im selben Raum weniger Zement enthalten sein, als bei Verwendung des schwereren Sandes, d. h. der nach der deutschen Prüfungsart mit

deutschem Normensand erzeugte Probekörper enthält etwas weniger Bindemittel als der unter Verwendung des schwereren österreichischen Normensandes nach dem österreichischen Verfahren erzeugte.

2. Die zugesetzte Wassermenge ist bei der deutschen Prüfungsart größer als bei der österreichischen. Bei jener wird der Wasserzusatz des fertig gemischten Mörtels so bemessen, daß aus dem in die Form gefüllten Mörtel nach seiner Verdichtung durch 100 Schläge mit einer Rammarbeit von 0,042 kg für das Gramm trockenen Mörtelstoff Wasser austritt, während bei der österreichischen Prüfungsart die Wassermenge so bemessen wird, daß der Wasseraustritt nach 100 Schlägen mit einer Rammarbeit von 0,2 kg für das Gramm Mörtelsubstanz stattfindet. Es ist klar, daß infolge dieses Unterschiedes in der Ermittlung des Wasserzusatzes die Probekörper der deutschen Prüfungsweise nasser sein werden als jene der österreichischen. Der nasser angemachte Mörtel gibt aber geringere Festigkeiten.

3. Die Rammarbeit für die Anfertigung der Druckproben beträgt nach der deutschen Prüfungsart 0,063 kg für das Gramm trockenen Mörtels, nach der österreichischen 0,3 kg, also fast das Fünffache. Daß dadurch dichtere und festere Probekörper erzeugt werden, ist selbstverständlich.

4. Als Prüfungsergebnis gilt bei der deutschen Prüfungsart der Durchschnitt aus sämtlichen Einzelwerten, also auch der niedrig befundenen. Bei der österreichischen werden von 6 einzelnen Prüfungen die 2 schlechtesten Ergebnisse ausgeschieden und der Durchschnitt aus den 4 übrigen gezogen. Hierdurch fällt natürlich der deutsche Durchschnittswert kleiner aus als der österreichische.

Framm (Die österreichische Güteformel für hochwertige Spezialzemente und die deutschen Portlandzemente. „Zement“ 1920, 542) hat Vergleiche zwischen beiden Verfahren angestellt und dazu sieben deutsche, dem Handel entnommene Portlandzemente benutzt. Er fand folgende Werte:

Prüfung von 7 Portlandzementen nach dem deutschen und österreichischen Prüfungsverfahren.

Zement Nr.	Deutsches Prüfungsverfahren			Österreichisches Prüfungsverfahren			Festigkeitserhöhung nach dem österreichischen Prüfungsverfahren in %		
	Druckfestigkeit kg/qcm			Druckfestigkeit kg/qcm					
	2 Tage	7 Tage	28 Tage	2 Tage	7 Tage	28 Tage	2 Tage	7 Tage	28 Tage
1	77	206	338	100	252	423	30	22	25
2	99	251	412	157	329	494	59	31	20
3	111	258	436	159	344	524	43	33	20
4	125	352	568	182	449	700	54	28	23
5	130	301	483	161	349	566	24	16	17
6	177	372	539	241	468	646	36	26	20
7	179	346	481	230	411	577	28	19	20
Festigkeitszunahme im Mittel:							39	25	21

Diese Versuche decken sich ungefähr mit dem von Gary, Pirus und Allihn ermittelten Wertverhältnis für 7 und 28 Tage alte Proben. Nach zweitägiger Erhärtung, auf die in Österreich für die Auswahl besonders hochwertiger Zemente nachdrücklich Wert gelegt wird, ist der Unterschied in dem Ergebnis beider Prüfungsverfahren am größten und kann je nach der Art des Zementes bis zu 50⁰/₀ und darüber betragen.

Haftfestigkeit, Scherfestigkeit.

Neben der Druck- bzw. Zugfestigkeit werden die Mörtel weiterhin noch geprüft auf:

Haftfestigkeit, d. i. wesentlich die Festigkeit, mit der ein Mörtel am Steine haftet, wenn man die Steine senkrecht zur Fuge voneinander zu trennen sucht. Hierfür prüft man nach Michaelis in dessen dazu etwas umgebauten Zugfestigkeitsapparate senkrecht zu den Fugenflächen, was freilich praktisch von großen Fehlern begleitet ist, da die Einstellung genau senkrecht zur Mörtelfläche nahezu unmöglich ist (Gary, Die Verfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit und Scherfestigkeit der Mörtel und ihre Mängel. Vortrag im deutschen Verein für Ton-, Zement- u. Kalkindustrie). — Oder man prüft mittels des später (S. 926) beschriebenen Féretschen Biegungsapparates. Féret klemmt kleine miteinander verkittete Mörtelsäulchen von 4 × 4 cm Querschnitt in einer Klaue fest und belastet dann diese mittels eines durch Gewichte beschwerten, gut ausgewogenen Hebels in der gleichen Art, wie es auch beim Zugapparat geschieht. (Würdigung und Prüfung der Konferenzbeschlüsse über die Bestimmung des Haftvermögens hydraulischer Bindemittel von P. Féret, Chef du laboratoire des ponts et chaussées à Boulogne s. M. Tonind.-Ztg. 1908, 660 und B. Helweg-Delft, ebenda 1908, 1370, 1665, 1785.)

Schon früher hat Féret durch eine ganze Reihe von Versuchen nachgewiesen (Tonind.-Ztg. 1898, 565), daß für verschieden zusammengesetzte Mörtel die Scherfestigkeit proportional der Druckfestigkeit ist; ebenso ist die Stoßfestigkeit proportional der Druckfestigkeit. Das Verhältnis ändert sich aber mit der Gestalt oder der Abmessung des Fallgewichtes oder des Probekörpers.

Scherfestigkeit ist die Kraft, welche nötig ist, um zwei vermauerte Steine in der Ebene der Fuge gegeneinander zu verschieben. Auch hierzu liegen noch keinerlei einwandfreie Prüfungsverfahren bzw. Apparate vor (Tonind.-Ztg. 1908, 660).

Biegefestigkeit (nach Michaelis, Tonind.-Ztg. 1898, 408. Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten). Zur Prüfung auf Biegefestigkeit eignet sich der bekannte Zerreißapparat, nachdem derselbe dazu mit der nötigen Einrichtung (Fig. 45) versehen ist. Diese besteht aus einer genügend kräftigen stählernen Brücke *A*, die an Stelle der unteren Zugklammern auf der mit dem Handrad versehenen Zugschraube im Kugelgelenk sitzt. Auf den beiden zylindrischen Schenkeln der Brücke sind die Sättel *B B* aufgesteckt, welche die äußeren Stützpunkte des Probestabes bilden. Die Kraft greift in der Mitte des Stabes

auf der unteren Seite an, indem sich hier die Druckschneide des Gehänges *C* an den Probestab anlegt. Durch Belastung des Hebelwerkes wird das Gehänge *C* gehoben, die Schneide wird gegen das Probestück

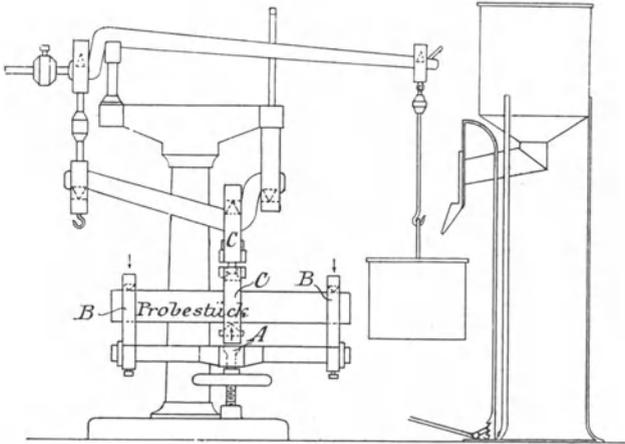


Fig. 45. Apparat zur Prüfung auf Biegefestigkeit nach Michaelis.

gedrückt, und schließlich wird nach genügender Steigerung der Last der Bruch des Stabes herbeigeführt. Spannweite und Querschnitts-abmessungen des Probestabes sind behufs Vereinfachung der Berech-

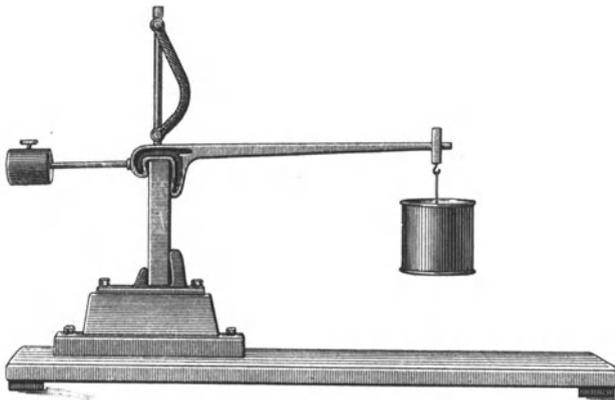


Fig. 46. Apparat zur Prüfung auf Biegefestigkeit nach Feret.

nung der Biegefestigkeit auf ein bestimmtes Maß gebracht. Zunächst ist für den Versuch ein Probestab von quadratischem Querschnitt mit 4 cm Seitenlänge vorgesehen, da dieser Stab nach Durchführung des Biegeversuches auch für Druckversuche noch geeignet ist. Als Spannweite ist ein freier Abstand der Stützschnitten von 256 mm angenommen.

Für diesen Querschnitt und die bezeichnete Spannweite ergibt sich die Biegungsspannung s gleich dem 30fachen der am Hebel 1 : 50 aufgewandten Last. Die Verschiebung der Sättel BB ist auf der Brücke A nach außen durch zwei Stellringe begrenzt. Nach der Mitte der Brücke zu verschoben, ergibt sich für die Sättel ein Endabstand von 100 mm. Diese Stützweite kommt bei kleinen Probestäbchen mit 2,2 cm quadratischem Querschnitt in Anwendung. Zum Brechen der 2 cm dicken Stäbe muß die Druckschneide des Gehänges um 2 cm gehoben werden. Sie ist zu diesem Zweck mit seitlichen Führungsleisten versehen und zum Verschieben im vertikalen Sinne eingerichtet. Durch Unterlage eines 2 cm dicken Stahlklötzchens wird die verlangte erhöhte Lage erhalten.

Bei dem Féretschen Apparat (Fig. 46) steht ein Mörtelprisma senkrecht zwischen zwei einander gegenüberliegenden Klauenpaaren. Das untere Paar steht fest in einem Block. Das obere befindet sich an einer hebelartigen Stange, welche an dem kürzeren Ende ein Gegengewicht, an dem längeren das Schrotgefäß zur Aufnahme der Belastung trägt. Der Unterschied zwischen den Apparaten Michaelis und Féret besteht darin, daß bei diesem an der Anlagestelle der Klauen noch örtliche Spannungen wirken.

Nach Ausführung der Biegeprobe können die Hälften der Prismen (deren Größe $4 \times 4 \times 16$ cm beträgt), wie auch schon bei Michaelis, noch zur Bestimmung der Druckfestigkeit benutzt werden (Tonind.-Ztg. 1906, 1701, 1907, 1035 und 1908, 1011), ein Vorzug, der vom versuchstechnischen Standpunkt aus von zweifelhaftem Wert ist.

Für diese Biegeversuche sollen die Probekörper, insbesondere in Frankreich aus weichem (plastischen) Mörtel geformt, nicht erdfeucht eingeschlagen werden. Diese Art der Herstellung führt indessen zu erheblichen Abweichungen zwischen den Einzelwerten und macht deshalb den Mittelwert unsicher (Gary, Prüfung plastischer Mörtel. Mitt. 1914, 434).

Stoßfestigkeit.

Ackermann hat zuerst empfohlen (Prüfung und Beurteilung der Zemente. Tonind.-Ztg. 1898, II, 1251), die Zemente auch auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Stoß zu prüfen, indem er auf 40 cm hohe Zylinder von 50 cm Durchmesser 50 bzw. 100 kg schwere Fallbären fallen ließ, die die Form von Spitzgeschossen mit Stahlspitze hatten. Außerdem sollten Sprengladungen im Innern derartiger Zylinder zur Wirkung gebracht oder Pikrinsäurezünsätze auf ihrer Oberfläche zur Entladung gebracht werden. Abgesehen von der Kostspieligkeit derartiger Versuche sind sie auch mit Gefahr verbunden und haben sich nicht einbürgern können.

Die Zunahme des Baues von Eisenbetonschiffen während des Krieges veranlaßte Passow, die Versuche auf Stoßfestigkeit wieder aufzunehmen. Er benutzte dazu ein kleineres Fallwerk und die üblichen Normalmörtelwürfel und lehnte sich damit an einen älteren Apparat von Martens an (Denkschr. über das Mat.-Prüfungsamt Berlin-Dahlem 1904). Er nannte Zerschmetterungsfestigkeit diejenige Schlagarbeit (gemessen am Produkt aus Gewicht mal Fallhöhe), die notwendig ist, den

Körper mit einem Schläge zu zertrümmern. Die Unsicherheit der Messung und die Notwendigkeit, zahlreiche Vor- und Tastversuche auszuführen, sowie die Tatsache, daß feinere Unterschiede in den Mörteln nicht aufgefunden werden konnten, haben sich nach Framms Darlegungen (Niederschrift d. Verhandl. d. Ver. Deutscher Portlandzement-Fabr. 1920) dem Verfahren entgegengestellt — seine Verbreitung verhindert.

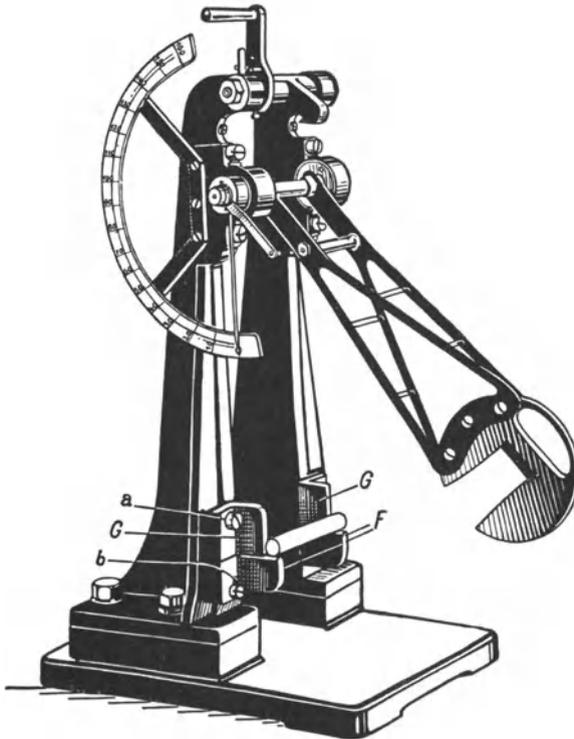


Fig. 47. Pendelschlagwerk von L. Schopper-Leipzig.

Gary hat vorgeschlagen, an Stelle des groben Zerschmetterungsversuches das viel feinere Stoßverfahren der Schlagbiegeprobe mit dem Pendelhammer in die Versuchstechnik der Mörtel einzuführen, das für die Metallprüfung schon lange üblich ist und neuerdings auch für die Porzellanindustrie Anwendung gefunden hat.

Schlagbiegeprobe.

Ein zuverlässiges Maß für die Sprödigkeit von Mörtelkörpern liefert das Pendelschlagwerk (Fig. 47).

Die Ausführung der Schlagprobe geschieht in der Weise, daß der Pendelhammer in eine bestimmte Höhe gebracht und auf den Probe-

körper fallen gelassen wird. Beim Versuch wird die zum Durchschlagen des Probekörpers benötigte lebendige Kraft gemessen. Der gewonnene Wert wird als „spezifische Schlagarbeit“ bezeichnet und auf 1 qcm Flächeninhalt bezogen.

Für die Prüfung kommen Stäbe von 10 cm Länge und 5 qcm Querschnitt, wie sie im Bauschinger-Tasterapparat benutzt werden, zur Anwendung. Die Versuchstemperatur sei 15–25° C.

Der Pendelhammer ist nach dem Charpyschen Grundsatz gebaut. Seine wesentlichen Bestandteile sind:

1. das Gerüst,
2. der Pendelhammer, welcher sich in Kugellagern bewegt,
3. die Teilung, die in 0–160° Winkelgrade geteilt ist und über die ein Schleppzeiger bewegt werden kann. Die Winkelgrade entsprechen bestimmten lebendigen Kräften, die in der Tabelle zusammengestellt sind.

Der Apparat ist mit auswechselbaren Anlagewinkeln $G-G$ und senkrecht verstellbaren Auflagewinkeln $F-F$ ausgerüstet, um unter Umständen auch Körper anderer Form untersuchen zu können. In der Figur trägt er einen Porzellan-Rundstab.

Das Auswechseln der Winkel $G-G$ erfolgt nach Lösen der Schrauben $a-a$.

Nach dem Einsetzen der Anlagewinkel $G-G$ und Befestigung mittels der Schrauben $a-a$ werden die Auflagewinkel $F-F$ nach Lösen der Schrauben $b-b$ dicht an $G-G$ herangeführt und mittels der Schrauben $b-b$ festgelegt.

Das Pendelschlagwerk muß lotrecht aufgestellt werden. Ist dies richtig ausgeführt, so muß der Schleppzeiger bei frei und ruhig hängendem Pendelhammer und bei Berührung des Mitnehmers auf Null der Teilung stehen.

Versuchsausführung.

1. Probestäbe nach den angeführten Abmessungen herstellen.
2. Pendelhammer in seine Höchstlage bringen und mit der Klinke festhalten.
3. Anlage- und Auflagewinkel dem Probekörperquerschnitt gemäß einsetzen und einstellen.
4. Schleppzeiger auf Null einstellen.
5. Probestab auf die Auflagen legen.
6. Festhaltung des Pendelhammers hochheben, damit der Pendel fallen kann.
7. Nach dem Schlage Pendel mit der Hand auffangen und in Ruhelage bringen.
8. Ausschlagwinkel des Schleppzeigers von der Teilung ablesen, verbrauchte Schlagarbeit und spezifische Schlagarbeit ausrechnen.

Arbeitsleistungen in cm/kg für die Winkelgrade 0—160⁰¹⁾ zum Pendel-
schlagwerk 10 cm/kg.

Grad	cm/kg														
0	0,000	20	0,309	40	1,207	60	2,580	80	4,262	100	6,057	120	7,740	140	9,112
1	0,001	21	0,345	41	1,264	61	2,657	81	4,355	101	6,145	121	7,817	141	9,169
2	0,003	22	0,376	42	1,326	62	2,739	82	4,442	102	6,233	122	7,894	142	9,226
3	0,007	23	0,412	43	1,388	63	2,817	83	4,530	103	6,321	123	7,972	143	9,282
4	0,012	24	0,448	44	1,449	64	2,899	84	4,623	104	6,408	124	8,044	144	9,334
5	p,019	25	0,485	45	1,511	65	2,977	85	4,711	105	6,496	125	8,116	145	9,386
6	0,028	26	0,521	46	1,543	66	3,059	86	4,798	106	6,584	126	8,194	146	9,437
7	0,038	27	0,562	47	1,641	67	3,142	87	4,891	107	6,666	127	8,266	147	9,489
8	0,049	28	0,603	48	1,707	68	3,225	88	4,979	108	6,754	128	8,338	148	9,535
9	0,063	29	0,645	49	1,775	69	3,312	89	5,072	109	6,837	129	8,405	149	9,582
10	0,077	30	0,691	50	1,842	70	3,395	90	5,160	110	6,924	130	8,477	150	9,628
11	0,092	31	0,737	51	1,914	71	3,483	91	5,247	111	7,007	131	8,544	151	9,675
12	0,113	32	0,784	52	1,981	72	3,565	92	5,340	112	7,095	132	8,612	152	9,716
13	0,134	33	0,830	53	2,053	73	3,653	93	5,428	113	7,177	133	8,679	153	9,757
14	0,154	34	0,882	54	2,125	74	3,735	94	5,521	114	7,260	134	8,746	154	9,798
15	0,175	35	0,933	55	2,203	75	3,821	95	5,608	115	7,342	135	8,808	155	9,834
16	0,201	36	0,985	56	2,275	76	3,911	96	5,696	116	7,430	136	8,870	156	9,871
17	0,227	37	1,037	57	2,347	77	3,999	97	5,789	117	7,502	137	8,931	157	9,907
18	0,252	38	1,093	58	2,425	78	4,086	98	5,877	118	7,580	138	8,993	158	9,943
19	0,283	39	1,150	59	2,502	79	4,174	99	5,964	119	7,662	139	9,055	159	9,974

Rechenbeispiel. E = aufgewendete Energie = 10 cm/kg,
W = Ausschlagwinkel = 16° = 0,201 cm/kg (siehe
Tabelle),
Q = Querschnitt des Probekörpers = 5 qcm,
V = verbrauchte Schlagarbeit = E—W = 10
— 0,201 = 9,799 cm/kg,
S = Spezifische Schlagarbeit

$$\frac{V}{Q} = \frac{9,799}{5} = 1,96 \text{ cm/kg/qcm.}$$

Für größere Probekörper, insbesondere auch aus Beton, haben
Amsler-Laffon und Sohn in Anlehnung an ihre schon beschriebene
Druckpresse einen Biegefestigkeits-Prüfungsapparat bis zu 5000 kg
Leistungsfähigkeit konstruiert. Die Träger der Endschnitten lassen
sich auf dem vom Preßkolben getragenen Biegebalken verschieben und
festklemmen. Sie sind beweglich gelagert, so daß sie sich der Auflage-
fläche des zu prüfenden Körpers (Balkens) anschmiegen können. Die
Mittelschneide kann ihre Richtung nicht verändern; sie bestimmt die
Lage der Probeplatte. Sie ist an der zur Prüfung von Druckproben

¹⁾ 160° = 10,010 cm/kg.

dienenden oberen Preßplatte befestigt, die mittels Handrad und Schraubenspindel vor dem Versuch in passende Höhe gestellt wird. Während des Versuches bleibt die Mittelschneide stehen. Der Biegebalken mit den Endschneiden wird durch den Druckkolben, der im oberen Zylinder spielt, in die Höhe gedrückt. Der Apparat arbeitet wie die schon beschriebene Druckpresse.

Mit dieser Maschine können Platten und Balken bis zu 35 cm Breite und 17 cm Höhe geprüft werden. Die größte Entfernung der Endschneiden beträgt 110 cm, die kleinste 30 cm. Das Spiel des Druckkolbens ist mit 7 cm begrenzt.

Dieser Apparat dient wesentlich als Beton-Prüfmaschine. Auf die anderen, hauptsächlich der Prüfung von Beton dienenden Apparate, wird weiter unten unter Beton eingegangen werden.

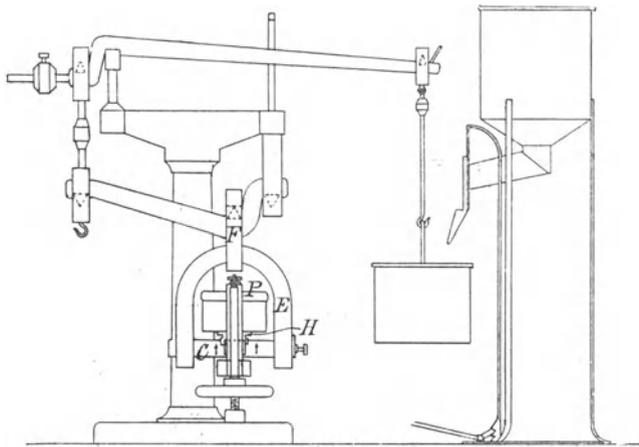


Fig. 48. Apparat zur Bestimmung der Lochungsfestigkeit nach Michaelis.

Lochungsfestigkeit¹⁾. Über den Erhärtungsprozeß verschaffen Versuche mit Eintreiben von Dornen in den Zement oftmals wünschenswerten Aufschluß. Auch den dazu benutzten Apparat (Fig. 48) hat Michaelis mit dem Normalzerreißapparat in Verbindung gebracht. Als Probekörper werden die in der 8 cm weiten und 4 cm hohen zylindrischen Dose des Vica'schen Nadelapparates (S. 884) erzeugten Zylinder benutzt. Der Probeylinder wird in einen Rahmen *P* eingebracht und gegen eine stählerne Druckplatte gelagert, wobei er zunächst auf einer senkrecht verstellbaren Konsole *H* ruht. Der Rahmen *P* selbst sitzt, im Kugelgelenk beweglich, auf der Stellschraube des Zerreißapparates. Unter dem Probestück befindet sich in der Brücke *C* ein Stahldorn. Die Brücke wird von dem hufeisenförmigen Bügel *E* getragen, der auf der Spitze des Gehänges *F* ruht. Hiernach muß der Dorn bei einer Belastung des Hebelwerkes der aufwärts gerichteten Bewegung des

¹⁾ Vgl. hierzu auch die Nadelproben beim Traßmörtel S. 824.

Gehänges *F* folgen, so daß er, während der Probezylinder im Rahmen an der Druckplatte fest anliegt, bei entsprechend gesteigerter Last in den Zylinder eindringt. Zur leichteren Einführung der Probezylinder ist einer der stählernen Arme des Rahmens *P* mit Scharnier versehen, so daß er nach einer Seite geöffnet werden kann.

Die Prüfung von Mörteln durch Eintreiben von Dornen ist mehrfach in Frankreich in Gebrauch, und zwar an Stelle der früher hierzu üblichen, für diesen Zweck aber völlig unzureichenden Vicat - Nadel. Die Nadel von 1 qmm Querschnitt ist zu schwach; für die Dorne ist ein solcher von 1 qcm wohl am besten geeignet.

Abnutzbarkeit. Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit hat Bauschinger eine Schleifmaschine eingeführt (Fig. 49). Die gußeisernerne Schleifscheibe *A* mit 122 cm Durchmesser, die genau eben abgerichtet ist, sitzt unverrückbar auf einer senkrechten Welle. Die obere Führung dieser Welle trägt einen oder zwei Arme etwa 3 mm über der Scheibe, welche radial verschiebbar sind und zur Aufnahme der Probekörper *B* dienen. Auf letztere kann man mittels der Hebelvorrichtung *C* bis zu 30 kg Druck ausüben, während die Körper bei gleichem Schleifbahnradius mittels Naxoschmirgel abgeschliffen werden. Die Umdrehungszahl (200) wird mittels des Zählwerkes *D* festgestellt. Die Geschwindigkeit ist

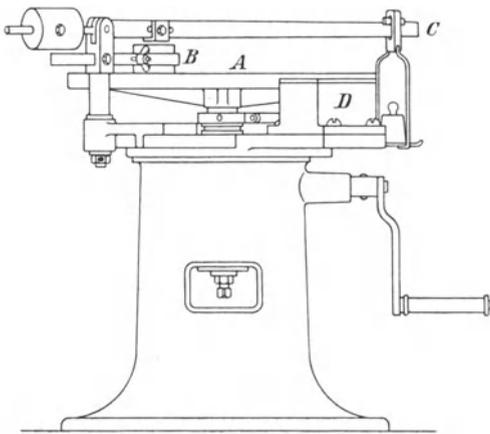


Fig. 49. Schleifscheibe nach Bauschinger.

vorgeschrieben. Vor und nach dem Versuch wird das Gewicht der Versuchskörper bis auf 0,1 g genau ermittelt: die Differenz ergibt den Grad der Abnutzung.

Dieser Apparat weist den Fehler auf, daß das schleifende Korn des Schmirgels längere Zeit mit dem vom Körper abgeschliffenen Material zusammen arbeitet. Dadurch wird das Versuchsergebnis um so mehr beeinflußt, je stärker die Abnutzung des Körpers ist.

Gary hat deshalb das Sandstrahlgebläse als Abnutzungsapparat eingeführt, bei dem jedes schleifende Korn nur einmal zur Wirkung kommt (Mitt. 1904, 103).

Das Sandstrahlgebläse, erbaut von der Maschinen- und Werkzeugfabrik Kabel i. Westf., ist zum Betrieb mit direktem Kesseldampf von 2—6 Atm. Spannung eingerichtet. Zu den Versuchen findet Dampf mit 3 Atm. Spannung Verwendung. Das Gebläse (Fig. 50) besteht im wesentlichen aus dem Dampftrockner *c*, der Dampfmişdüse *d* mit dem darüber sitzenden Blasrohr *b*, dem Absaugekasten *a*, dem Sandraum *s*,

dem Auswurfrohr *f* und dem Aufspannapparat für die Versuchsstücke *g*. — Dem Dampftrockner *c* wird zur größeren Sicherheit noch ein zweiter in die Dampfzuleitung eingeschobener Dampftrockner vorgesetzt.

In den Dampftrockner *c* tritt schon vorgetrockneter Dampf durch eine $\frac{3}{4}$ " Rohrleitung tangential ein, so daß er an der inneren zylinderförmigen Mantelfläche des Trockners *c* eine kreisende Bewegung macht. Dabei scheiden sich mitgeführte Wasserteilchen ab und trockner Dampf geht oben durch das Ventil *v* nach der Dampfduse.

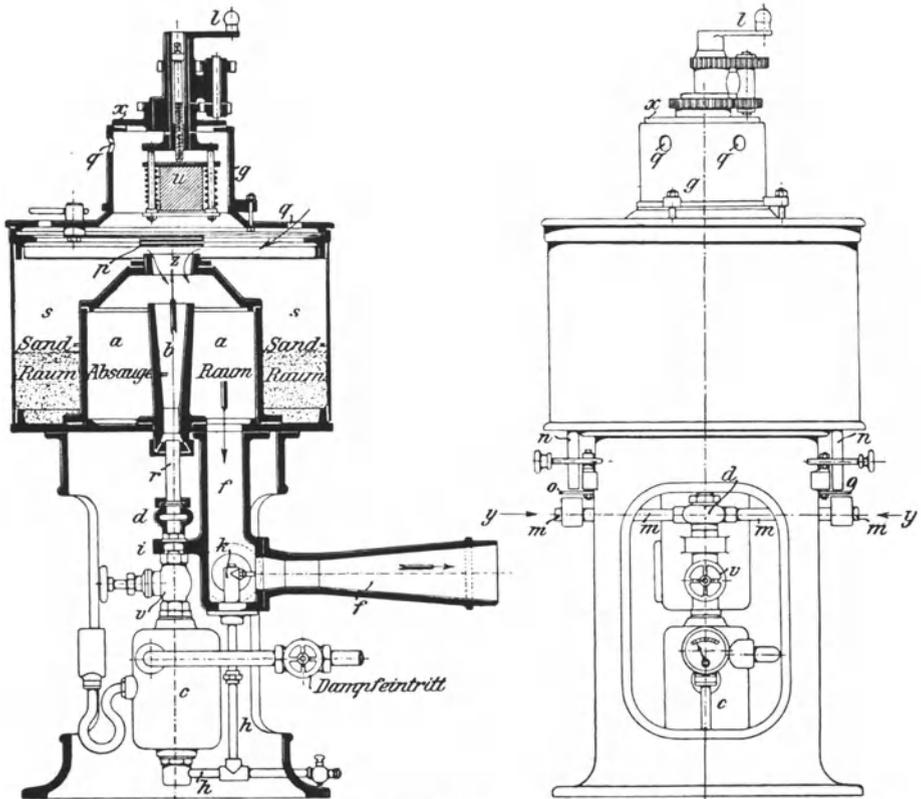


Fig. 50. Sandstrahlgebläse nach Gary.

An der tiefsten Stelle des Dampftrockners *c* sammelt sich das abgeschiedene Wasser, und wird durch die Rohrleitung *h*, die zugleich das Auswurfrohr *f* speist, ausgetrieben. An dem Dampftrockner sitzt ein Manometer.

Die Dampfduse *i* trägt die Mischduse *d*, in welcher das Röhrchen *r* (aus Hartguß) steckt. Seitwärts führen in die geschlossene Mischduse *d* die Sandzufuhrrohre *m*, an deren Ende außerhalb leicht zugänglich die beiden Sandtrichter sitzen, denen der Sand durch die beiden vertikalen

Rohre n aus dem Sandraum s zugeführt wird. Zwischen den Sandzufuhrrohren n und den kleinen Sandtrichtern sitzen Drehschieber o zum Sandabstellen, die durch Hebel mit einer gemeinsamen Stange bewegt werden können. Das Hartgußröhrchen r ragt von unten etwas in das obere Blasrohr b hinein und ist dort abgedichtet.

Über dem Absaugeraum a sitzt am Deckel des Sandgefäßes drehbar befestigt noch der Schieber p , welcher den Zweck hat, die Sandstrahlwirkung auf das Versuchsstück schnell zu unterbrechen.

Öffnungen q ermöglichen den Lufteintritt.

Zum Sandeinfüllen wird der große Deckel abgenommen. Das Materialprüfungsamt benutzt für seine Versuche den Abfallsand der Normalsandfabrikation von Freienwalde a. O., d. h. also Sand eines bestimmten Vorkommens, der durch das Sieb von 120 Maschen auf 1 qcm gefallen ist. Geringe Änderungen in der Zusammensetzung dieses Sandes

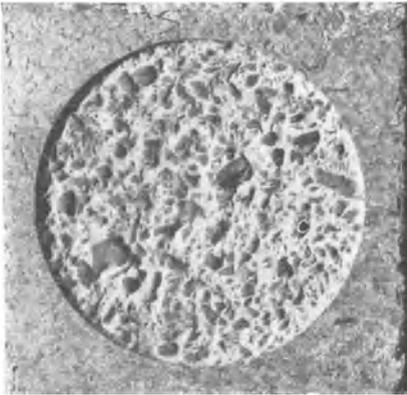


Fig. 51.



Fig. 52.

Zementplatten, auf dem Gebläse abgenutzt.

haben keinen Einfluß auf das Versuchsergebnis. Beim Inbetriebsetzen des Apparates ist zu beachten, daß die Sandzufuhrschieber und das Dampfventil v geschlossen sind; in diesem Zustande muß dann zuerst einige Zeit durch Öffnen des Hauptventils Dampf durch den Apparat gelassen werden, wobei es vorteilhaft ist, den Hahn l zu öffnen. Dann ist das Düsenventil v langsam und nur wenig zu öffnen, immer noch ohne Sandzufuhr, damit sich die Gußteile erwärmen. Ohne diese allmähliche Erwärmung scheidet sich Kondenswasser an den kalten Gußteilen ab und der Sandstrahl trifft feucht das zu bearbeitende Stück. Nachdem die Gußteile auf die beschriebene Art erwärmt sind, können die Sandschieber geöffnet werden und der Apparat ist betriebsfertig. Die Dampfzulaßventile werden dann so eingestellt, daß das Manometer 3 atm. Dampfdruck zeigt. Die Versuchsstücke (in Würfel- oder Plattenform) werden so eingespannt, daß deren untere Fläche durch eine Stahlblechschablone mit einer kreisrunden Öffnung von 6 cm Durchmesser ab

gedeckt ist. Diese runde Öffnung der Schablone bildet die Versuchsfläche (rund 28 qcm).

Da es nun nicht möglich ist, den Sandstrahl, der in Kegelform das Blasrohr *b* verläßt, in seiner Querschnittsfläche ganz gleichmäßig wirksam zu machen, die Versuchsfläche aber gleichmäßig angegriffen werden soll, so sind die Versuchsstücke *u* exzentrisch zur Düse gelagert und werden durch Drehen der Kurbel *l* mit Hilfe eines Planetenradgetriebes über dem Sandstrahl bewegt. Die Aufspan- und Bewegungsvorrichtung kann abgehoben werden.

Fig. 51 u. 52 zeigt zwei auf dem Gebläse beanspruchte Zementplatten verschiedener Art. Die Figuren lassen deutlich erkennen, wie scharf jede Ungleichmäßigkeit im Gefüge des Körpers in die Erscheinung tritt.

Die Versuche haben gezeigt, daß die gleichmäßigsten Ergebnisse mit voll geöffnetem Dampfventil erzielt wurden, daß aber bei 3 atm. Druck der Unterschied nicht groß ist, auch wenn der Dampf etwas gedrosselt wird. Größeren Einfluß hat dies bei geringerem Dampfdruck. Die Versuche werden jetzt sämtlich mit 3 atm. Druck ausgeführt.

Aus Fig. 53 läßt sich die Abhängigkeit der Wirkung des Sandstrahles ableiten.

Die Abnutzbarkeit von Zement und Zementmörteln ist von ausschlaggebender Bedeutung, z. B. für die Auswahl von Fußbodenbelägen. Gary hat über Versuche zur Bestimmung eines vergleichbaren Abnutzungswertes bereits zusammenfassend berichtet (Tonind.-Ztg. 1891, 233).

Die Abnutzung reinen Zementes ist stets größer, als die mit geringem Sandzusatz, und erst mit erhöhtem Sandzusatz wächst die Abnutzbarkeit wieder. Je höher der Sandzusatz eines Zementes gewählt werden kann, bis die Abnutzung des Mörtels die des reinen Zementes übertrifft (die Verkittungsgrenze überschreitet), um so besser wird sich der Zement als Fußbodenbelag eignen, soweit eben lediglich seine Abnutzung in Frage kommt. Die Verkittungsgrenze liegt verhältnismäßig am höchsten bei den siebfeinsten Zementen. Die geringste Abnutzbarkeit pflegt die Mischung 1 Zement : 1 Sand aufzuweisen, doch ist dies naturgemäß zuerst von der Natur des Sandes abhängig. Im Mittel aus 28 von Böhme 1886 geprüften Zementen (Mitt. 1887, 108) betrug die Abnutzung auf der Schleifscheibe, die mit der auf dem Gebläse ungefähr parallel geht, durchschnittlich

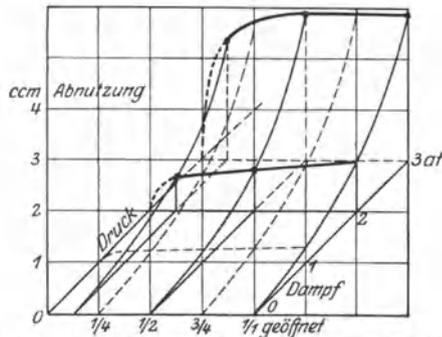


Fig. 53. Wirkung des Sandstrahlgebläses nach Gary.

für reinen Zement	4,7	ccm
„ 1 Zement + 1 Sand . . .	1,7	„
„ 1 „ + 2 „ . . .	1,9	„
„ 1 „ + 3 „ . . .	3,6	„
„ 1 „ + 4 „ . . .	5,9	„
„ 1 „ + 5 „ . . .	13,8	„

Diese Erfahrungen haben Gary veranlaßt zu versuchen, wie weit man durch die Verwendung höherer Sandmischungen Unterscheidungsmerkmale für die Verwendbarkeit von Zementen auffinden kann und welchen Einfluß darauf die Verschiedenheit des Sandes haben kann (Mitt. 1904, 81). Es entstand daraus der Vorschlag die Sandfestigkeit der Zemente als Normenprobe einzuführen und die Zemente nach ihrer Verkittungsfähigkeit zu bewerten (Tonind.-Ztg. 1905, I, 102; Mitt. 1915, Heft 2, 113). Selbstverständlich müßte auch hierfür ein einheitlicher (normaler) Sand, aber von möglichst gemischtem Korn vereinbart werden.

Während der Normensand für die Zug- und Druckproben, um einen Vergleich der verschiedenen Zementmörtel zu ermöglichen, Korn von ganz bestimmter Größe aufweisen soll, ist beim Sande in der Praxis gerade das Gegenteil der Fall. Sand von ganz gleicher Korngröße ist ungünstig, da er zu einem „satten“, d. h. vollkommen dichten, porenfreien Mörtel unverhältnismäßig viel Kittsubstanz, d. h. Zement erfordert. Hat man dagegen Sand von verschiedener Korngröße, so werden zunächst die kleineren Körnchen die Hohlräume zwischen den größeren zum großen Teil ausfüllen, so daß nur wenig Zement erforderlich wird, um durch Ausfüllen des noch verbleibenden Hohlraumes einen satten Mörtel zu liefern.

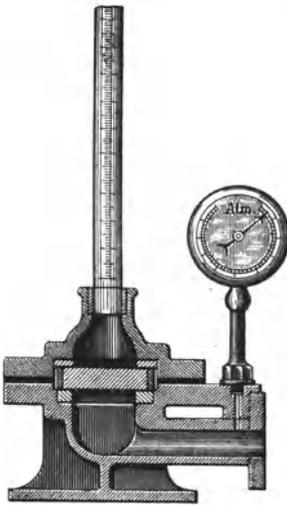


Fig. 54. Apparat zur Bestimmung der Mörteldichtigkeit nach Tetmajer.

Bei der Siebprobe von Sanden ist darauf großer Wert zu legen; Sand mit allen Korngrößen ist entsprechend höher zu bewerten wie solcher von verhältnismäßig ein und derselben Korngröße.

Weitere Prüfungen, die für die Bewertung der Zementmörtel von Bedeutung sein können, sind die auf Ausgiebigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Frostbeständigkeit, sowie die Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Zementmörtel und Beton.

Die Mörtelausgiebigkeit ist bereits beim Luftkalk (S. 797) beschrieben. Die Ausgiebigkeit von Zementmörteln wird nach Schoch mit demselben Apparat analog, nur ohne das Wasserbad, ausgeführt. Man mengt 100 g Zement mit der fraglichen Menge Sand, d. h. 300, 400, 500 usw. g, gibt das Gemisch in die Dose und setzt nach und nach so viel Wasser hinzu, daß schließlich die Masse beim Aufstoßen sich in

einen Brei verflüssigt, über welchem dann noch einige ccm Wasser stehen bleiben. Diese zieht man mit etwas Fließpapier vorsichtig ab und läßt dann den Apparat, mit einem Uhrgläse bedeckt, 24 Stunden stehen. Darauf gibt man mit der Pipette 200 ccm Wasser auf und kann nun den Rauminhalt des gebildeten Mörtelbreies ablesen.

Die Wasserdurchlässigkeit wird nach Tetmajer mit einem Apparat (Fig. 54) bestimmt (Tetmajer, Hydraul. Bindemittel 1893, 109), der aus einem Bodenstück und einer gußeisernen Haube besteht, die in eine in ccm geteilte Glasröhre ausläuft. Zwischen dem

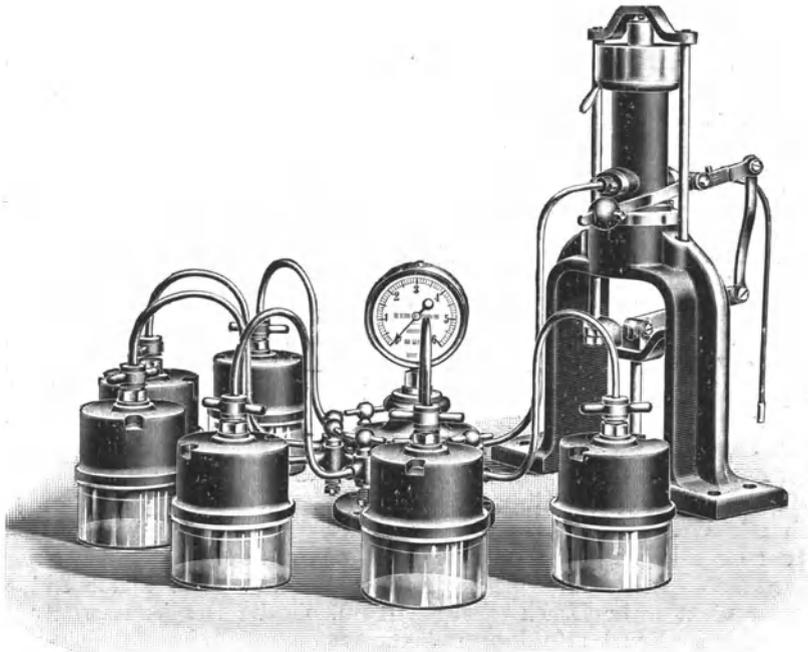


Fig. 55. Apparat zur Bestimmung der Mörteldichtigkeit nach Gary.

Bodenstück und der Haube wird der zu prüfende Probekörper zwischen Gummischeiben mit 4,5 cm Lochweite eingeklemmt. Das auf einem Betonsockel unverrückbar montierte Bodenstück des Apparates besitzt ein mit Manometer ausgerüstetes Flanschenrohr, welches an eine Wasserleitung mit mindestens 4,5 atm. Überdruck angeschlossen wird. Zwischen Bodenstück und Wasserleitung wird zum Leeren des Apparates und behufs Regulierung etwaiger Schwankungen des Wasserdruckes ein T-Stück mit Ablasshahn eingeschaltet. Während des Versuches steht dieser Hahn teilweise geöffnet, so daß das überschüssige Wasser abfließen kann. Selbstverständlich wird auf diesem Wege eine genaue Regulierung der auftretenden Druckschwankungen nicht

erreicht; immerhin zeigt das Manometer nur unwesentliche Schwankungen. Die Erzeugung der Probekörper geschieht von Hand. Das zu prüfende Bindemittel wird im gewünschten Mischungsverhältnisse mit Sand zum Mörtel angerührt und in Messingringe von 7,2 cm lichter Weite und 2,0 cm Höhe eingeschlagen. Nach 24 Stunden werden die Probekörper unter Wasser gelegt.

Zur Prüfung auf Durchlässigkeit werden die Probekörper unter einer Luftpumpe vorsichtig mit Wasser gesättigt und hierauf samt deren Umfassungsringen zwischen die erwähnten Gummischeiben bei mit Wasser vollständig gefülltem Bodenstücke in den Apparat gespannt. Mittels Pipette oder Kautschukschlauches wird die Haube des Apparates mit Wasser bis auf eine beliebige Marke des Meßrohres gefüllt, abgelesen und der Probekörper durch Öffnen des Absperrventils der Wasserleitung unter Druck gesetzt. Nach Verlauf von 1, 2, 4, 8, 24 und mehr Stunden wird wiederum abgelesen und das Ergebnis der Messung auf die Einheit der Zeit und der dem Drucke ausgesetzten Fläche des Probekörpers bezogen.

Unabhängig vom Wasserdruck arbeitet der von Gary im Materialprüfungsamt eingeführte Apparat, mit dem man, in der Ausführung von Max Hasse & Co. in Berlin, 6 Platten auf einmal prüfen kann (Mitt. 1893, 228—236).

Der Apparat (Fig. 55) besteht aus 6 Metall Dosen, in welche die zu prüfenden Materialstücke eingeschraubt werden. Jede dieser Dosen sitzt auf einer Glasschale, in welcher das Wasser, das die Formstücke durchdringt, sich sammelt. Die Dosen sind sämtlich mit einem Zentralstock verbunden, auf welchem das Manometer angeschraubt ist, das den Wasserdruck anzeigt. Das Wasser wird irgendeiner Druckwasserleitung entnommen, durch einen kleinen Akkumulator geregelt und zum Zentralstock geführt. Die Anordnung des Akkumulators ist derart, daß er je nach der Wasserdurchlässigkeit des Materials gerade so viel Wasser aus der Druckleitung entnimmt, wie eben gebraucht wird, und sich dabei selbsttätig einstellt. Hierbei ist zu bemerken, daß der kleine Akkumulator nicht mehr Druck erzeugen kann, als die Druckwasserleitung hat. Ist mehr Druck erforderlich als die Wasserleitung hergibt, so kann der Apparat auch an eine Druckwasserleitung angeschlossen und der Druck durch Auflegen von Gewichten geregelt werden. Für die Erprobung von Mörteln, z. B. für Talsperren, ist dieser Apparat vielfach bewährt.

Unabhängig von der Druckleitung arbeitet ein kleiner Apparat von Michaelis sowie der Amsler-Laffonsche Apparat. Dieser letztere ist ein Akkumulator, welcher mit komprimierter Luft geladen ist und der Wasser von unten her durch den Versuchskörper drückt. Über dem Versuchskörper, der oben auf dem Akkumulator eingespannt ist, sammelt sich das durchgedrungene Wasser in einem Glasrohr mit Einteilung in ccm; der Druck wird an einem Manometer abgelesen. Die Füllung des Akkumulators mit Luft und Wasser geschieht mittels einer Handpumpe. Die Druckflüssigkeit wirkt gleichbleibend und vollkommen gleichmäßig auf den Versuchskörper. Die Luftfüllung des Akkumula-

tors hat man nur dann zu ergänzen, wenn man zu einem höheren Druck übergehen will. Im Akkumulator selbst geht keine Luft verloren. Das Wasser kann nur durch den Versuchskörper entweichen. Die Wasser durchlassende Öffnung der Form bzw. des Probekörpers ist ein Kreis von 5 cm Durchmesser. Die Dicke der Kuchen beträgt 2, 3 oder 4 cm. (Weitere Verfahren und Apparate *Tonind.-Ztg.* 1907, 582, 813 und 1908, 1437.)

Die einfachste Art, die Wasserdichtigkeit bzw. -undurchlässigkeit von Mörtel zu bestimmen, ist folgende: Aus dem zu prüfenden Mörtel, der nach Vorschrift oder Brauch bereitet ist, werden in eisernen zweiteiligen Formen nach Fig. 56, die durch eine Klemme (Feder) zusammengehalten werden, kreisrunde Scheiben von 3 cm Dicke und 7 cm Durchmesser durch Einschlagen mit dem Spatel von Hand auf nicht absaugenden Unterlagen (Eisen- oder Marmorplatten) eingeschlagen. Nach Fertigstellung (Abschneiden, Ebren und Zeichnen) wird die Form mit der Probe auf eine mit angefeuchtetem Fließpapier bedeckte Glasplatte gelegt, die Klemme abgezogen und der Körper entformt. Die Proben lagern dann in feuchter Luft und werden nach dem Abbinden (die Traßkalkmörtelproben gewöhnlich nach 2 Tagen) unter Wasser gebracht oder erhitzen in anderer Weise nach Vorschrift weiter. Bei dem vorgeschriebenen Alter werden auf eine Flachseite der Scheiben mit Teilung versehene Glaszylinder von 35 mm lichter Weite und etwa 30 cm Höhe wasserdicht aufgekittet (mittels erwärmter Mischung aus Wachs und Kolophonium) und bis zu einem gewissen Teilstrich (Null) mit Wasser gefüllt. In bestimmten Zwischenräumen wird die etwa aufgesaugte Wassermenge an dem Zylinder abgelesen und beobachtet, ob und nach welcher Zeit an der Unterseite der Scheiben etwa Wasser in irgend einer Form austritt oder nicht.

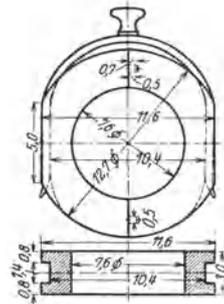


Fig. 56. Form für Mörtelscheiben zur Dichtigkeitsprüfung.

Im Materialprüfungsamt Dahlem wurden Versuche ausgeführt, um den Einfluß von vorhandenem Porendruck auf die Zugfestigkeit von Zement- und Traßmörtel zu bestimmen (Rudeloff und Panzerbieter. *Mitt.* 1912, Erg.-Heft 1).

Zu diesem Zwecke wurden aus Mörtel Rohre von 350 mm Länge, 90 mm äußerem und 14 mm innerem Durchmesser hergestellt.

Fig. 57 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Die Versuchskörper *R* werden in zwei gußeisernen Köpfen *K* durch Eingüsse *E* befestigt. Zwei Zugstangen *Z* übertragen den von einer Zerreißmaschine ausgeübten Zug *P* auf die Köpfe und daher auch auf den

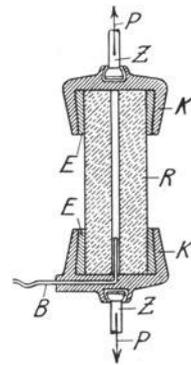


Fig. 57. Zugprüfung bei Wasserdruck im Körperinnern.

Probekörper. Durch ein biegsames Rohr *B* kann gleichzeitig Druckwasser in den Hohlraum der Proben eingeleitet werden, worauf es, den Mörtel durchsickernd, am äußeren Mantel der Versuchszylinder wieder austritt. Es ergab sich, daß die Zugfestigkeit beträchtlich zurückgeht, wenn der Porendruck zunimmt, so zwar, daß die Zugfestigkeit im allgemeinen schon bei 8–12 atm. Wasserdruck fast Null wird. War jedoch der Eintritt in die Poren dem Wasser verwehrt, so ergab sich nur eine geringe Abnahme der Festigkeit bei wachsendem innerem oder äußerem Druck.

Feret hat die Bedingungen untersucht, welche die Durchlässigkeit des Mörtels fördern oder beeinflussen (Tonind.-Ztg. 1893, 3). Er fand, daß diese Durchlässigkeit von dem Mischungsverhältnis des Zements, von der Korngröße des Sandes und der Art des Anmachens abhängt. Von allen Mörteln mit gleichen Sanden sind diejenigen am durchlässigsten, welche den wenigsten Zement haben. Bei gleichem Zementgehalt sind die Mörtel am meisten durchlässig, die sehr wenig feine Sandkörner enthalten. Im allgemeinen sind also magere Mörtel mit grobem Sandkorn am durchlässigsten.

Die Art des Anmachens hat auf die Durchlässigkeit des Mörtels insofern Einfluß, als ein zu einem guten plastischen Brei angemachter Mörtel weniger durchlässig wird, wie ein solcher, bei dem zu viel oder zu wenig Wasser angewendet wurde. Auch die Widerstandsfähigkeit oder Festigkeit des Mörtels ist in gewissen Grenzen von der Menge des Anmachewassers abhängig.

Frostbeständigkeit. Zur Ausführung von Frostbeständigkeitsversuchen bedient man sich eines Gefrierschranks nach Lindeschem System, in welchem Temperaturen bis -30°C erzeugt werden können. Steht ein solcher nicht zur Verfügung, so kann man sich ebensogut des Belebubskyschen Frostkastens bedienen (Tonind.-Ztg. 1892, 1220).

Die Probekörper, Würfel von 7 cm Kantenlänge, werden nach vollständiger Sättigung mit Wasser (unter einer Luftpumpe) und nach 12stündigem Lagern unter Wasser während 4 Stunden in den Kühlschränk gebracht, und zwar am besten nicht frei, sondern in enganschließende Zinkkästchen eingekapselt. Hierauf werden sie noch einmal in Wasser getaucht, um das oberflächlich verdunstete Wasser wieder zu ersetzen und nun zum zweitenmal 4 Stunden lang bis auf etwa -20°C abgekühlt. Danach wird der Probekörper in Wasser von Zimmerwärme über Nacht aufgetaut und am nächsten Tage wiederum je 2mal 4 Stunden lang in den Gefrierschränk gebracht. — Dieses abwechselnde Gefrieren und Wiederauftauen erfolgt 25 mal. Dann wird schließlich an den so behandelten Probekörpern die Normaldruckprobe vorgenommen und deren Resultat mit demjenigen von nicht gefroren gewesenen Probekörpern desselben Materials verglichen (Tonind.-Ztg. 1908, 1801 ff.).

Mischungsverhältnis. Die strenge Prüfung des Zementes, von so hohem Werte sie auch für den Vergleich verschiedener Erzeugnisse sein mag, nimmt an Bedeutung wesentlich ab, wenn die Gewähr dafür fehlt, daß die Mörtel genau in dem zuvor bestimmten Mischungsverhältnis zusammen gesetzt werden. Daher ist es wünschenswert ein Mittel

zu besitzen, um die Zusammensetzung des Mörtels laufend untersuchen zu können.

Der russische Ingenieur Goloubiatnikov (Tonind.-Ztg. 1888, 508, nach Deutsche Bauzeitung) schlägt zu diesem Zwecke die Untersuchung auf Siebfeinheit der Mörtelmaterialien vor.

Angenommen z. B. man wiegt 100 g Zement ab, wie solcher auf dem Bauplatze verwendet wird, und siebt diese Menge durch ein 900-Maschen-Sieb. Die Menge, welche das Sieb durchläßt, sei in Hundertteilen ausgedrückt = a. Dasselbe Verfahren mit Sand ausgeführt, gibt eine Menge = b. Nimmt man nun 100 g der Mischung, enthaltend c g Zement und z g Sand, so erhält man eine durchgeseibte Menge M und es ist:

$$c + z = 100; \quad ac + bz = M \quad (1)$$

aus welchen beiden Gleichungen c und z leicht bestimmt werden können. Es ist:

$$c = \frac{M - 100b}{a - b} \quad \text{und} \quad z = \frac{100a - M}{a - b} \quad (2)$$

Arbeitet man mit Mischungen von Zement und Sand, welche im voraus bekannt sind, und wendet man auf diese die Methode von Goloubiatnikov an, so findet man, daß der Fehler ungefähr 3% von dem wirklichen Gewicht des Zementes und 1,5% von dem des Sandes erreicht. Der bei Bestimmung des Verhältnisses der Gewichte der beiden Stoffe begangene Fehler ist somit = der Summe der beiden genannten Fehler, also ungefähr = 4½%. Dieser Fehler ist gering im Vergleich zu dem Fehler bei der Bestimmung der Druckfestigkeit der Versuchskörper.

Um unmittelbar das Mischungsverhältnis $\frac{c}{z}$ zu erhalten, dividiert man die beiden Gleichungen (2) durcheinander.

$$\frac{c}{z} = \frac{M - 100b}{100a - M}$$

Dieses Verfahren liefert ersichtlich kein Ergebnis, sobald a = b ist, d. h. sobald von dem Zement und dem Sand eine und dieselben Gewichtsmenge durch das verwendete Sieb fallen oder darauf zurückbleiben, doch wird dieser Fall nicht leicht eintreten, da der Sand wohl stets erheblich gröber ist als der Zement. Sollte indes jener Fall wirklich einmal eintreten, so kann man sich durch Gebrauch anderer Siebe helfen.

Viel öfter wird es vorkommen, daß die feinsten Sandkörner noch gröber als die Zementteilchen sind. In diesem Falle wird bei einem gut gewählten Sieb aller Zement und kein einziges Sandkorn durch das Sieb gehen. Dann ist a = 100 = 1, b = 0, und die beiden Gleichungen werden alsdann: c + z = 100, c = M.

Bis jetzt war nur die Rede von Mischungen mit trockenem Sande. Das Verfahren ändert sich, wenn man es entweder auf feuchten Sand, wie solcher gewöhnlich auf den Bauten angetroffen wird, oder auf bereits mit Wasser angemachte und also in den Mörtelzustand gebrachte Mischungen anwendet.

Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit. Aus dem unter der Leitung von Flügge stehenden hygienischen Institut der Universität Berlin werden von Korff - Petersen beachtenswerte Mitteilungen über eine von ihm erfundene einfache Vorrichtung und ein bequemes Verfahren zur Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit bewohnter Gebäude unter Verwendung von Calciumcarbid gemacht (Tonind.-Ztg. 1913, 1559).

Bei dem neuen Verfahren wird der Druck des entwickelten Acetylene gemessen und als Wassergehalt des Mörtels in Hundertteilen unmittelbar abgelesen. Die hierzu erforderliche Vorrichtung besteht aus einer starkwandigen Glasflasche von etwa 500 ccm Inhalt, auf die ein mit einem Manometer versehener Gummistopfen durch eine Einrichtung nach Art der Patentverschlüsse an Flaschen für kohlenensäurehaltige Getränke luftdicht aufgesetzt werden kann. Das Manometer ist für Drucke von 0—1 Atm. eingerichtet und läßt auf einem Zifferblatt die Hundertteile des Wassergehaltes, in $\frac{1}{10}$ eingeteilt, ablesen.

Zur Wasserbestimmung werden 15 g des in einer Reibschale zerriebenen Mörtels in die Flasche gebracht. Dazu gibt man, in einem dünnwandigen Glasrohr eingeschmolzen, das gepulverte Calciumcarbid. Dann setzt man das Manometer auf und verschließt die Flasche. Durch kräftiges Schütteln zerbricht man das Calciumcarbidrohr und mischt seinen Inhalt mit dem Mörtel. Wenn der Zeiger des Manometers trotz weiteren Schüttelns nicht mehr steigt, läßt man die Flasche einige Minuten lang ruhig stehen, damit sich die Temperatur wieder ausgleicht, und liest dann ab. Die Angaben stimmen genau für eine Lufttemperatur von 17° C; doch soll eine Temperaturabweichung von einigen Graden ohne nennenswerten Einfluß auf die Genauigkeit sein. Bei erheblichem Temperaturunterschied hält es Korff - Petersen allerdings für zweckmäßig, die Flasche vor dem Ablesen in Wasser von 17° C zu tauchen.

Gewissen Schwierigkeiten begegnet zuweilen die Bestimmung des Mischungsverhältnisses von abgebundenem (erhärteten) Zementmörtel oder Beton (Burchartz, Mitt. 1912, Heft 3, 117).

Während oder nach Beendigung von Bauausführungen wird in vielen Fällen der Nachweis für die Innehaltung des vorgeschriebenen Mischungsverhältnisses gefordert.

Die Prüfung des inzwischen abgebundenen bzw. erhärteten Mörtels oder Betons auf mechanische Zusammensetzung soll dann darüber Aufschluß geben, ob die vertragsmäßig oder sonst vereinbarten Mörtel- oder Betonmischungen tatsächlich verwendet worden sind.

Die nachträgliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses von abgebundenem oder erhärtetem Mörtel oder Beton wird oft auch dann erforderlich, wenn sich an Mörtel oder Beton nach der Verarbeitung irgendwelche Schäden zeigen, wenn er z. B. mangelhaft erhärtet (mürbe, bröckelig usw.) ist, Risse oder Ablätterungen aufweist, wenn Estrich sich zu stark abnutzt, Bauteile (Decken usw.) einstürzen u. dgl.

Das Mischungsverhältnis kann stets dann ohne Schwierigkeit ermittelt werden, wenn das Bindemittel des zu prüfenden erhärteten Mörtels oder Betons aus einem einheitlichen Material, also entweder nur aus Zement, was meist der Fall ist, oder nur aus Kalk und nicht

aus zwei oder mehr Stoffen, z. B. aus Zement und Kalk, besteht und wenn der Zuschlagstoff keine in Säure löslichen Bestandteile (kohlen-sauren Kalk, lösliche Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde usw.) oder solche doch nur in geringen Mengen enthält und keinen zu hohen Gehalt an abschlämmbaren (lehmigen, tonigen, erdigen usw.) Stoffen aufweist.

Treffen diese Annahmen zu, so läßt sich die Prüfung in der bekannten Weise auf chemischem Wege ausführen.

Auf Grund der hierbei gewonnenen Analysenwerte ergibt sich einwandfrei das Mischungsverhältnis von Bindemittel (wasser- und kohlen-säurefrei) zum Zuschlagmaterial (trocken) nach Gewichtsteilen. Ein geringer, praktisch zu vernachlässigender Fehler liegt nur darin, daß die Zuschlagstoffe meist Spuren von in Säure löslichen Bestandteilen enthalten und daher die Mischung vielleicht um ein geringes zu fett gefunden wird; das Ergebnis wird also etwas zugunsten des Beton-erzeugers ausfallen. Nun werden aber in der Praxis die Materialien bei der Mörtel- und Betonbereitung fast ausschließlich nach Raumteilen gemischt. Es muß daher, um den Verhältnissen der Praxis Rechnung zu tragen, das durch die Analyse gefundene Mischungsverhältnis nach Gewichtsteilen in ein solches nach Raumteilen umgerechnet werden. Zu dieser Berechnung benötigt man die Raumgewichte der Stoffe, die zur Herstellung des in Frage kommenden Mörtels oder Betons verwendet worden sind. Sind diese Raumgewichte bekannt oder kann man sie nachträglich einwandfrei feststellen, so ist jene Umrechnung leicht und sicher durchzuführen.

Da man den Zement aber nicht mehr in dem Urzustande, in dem er verarbeitet worden ist, aus dem erhärteten Mörtel oder Beton wiedergewinnen kann, läßt sich sein Raumgewicht nachträglich nicht mehr ermitteln, wenn nicht noch Probenreste des unverarbeiteten Zements vorhanden sind. Dagegen läßt sich der Zuschlagstoff aus dem Mörtel und Beton, soweit er in Salzsäure nicht löslich ist, wiedergewinnen und sein Raumgewicht kann bestimmt werden. Als Raumgewicht für das Bindemittel setzt man dann, falls es sich um Zementmörtel oder um Beton handelt, das für Portlandzement festgelegte Raumgewicht von 1400 kg für 1 cbm oder 1,4 kg für 1 l in die Rechnung ein. Als Raumgewicht für das Zuschlagmaterial benutzt man das arithmetische Mittel aus dem Litergewicht des mit 4% Wasser angefeuchteten Sandes oder Kieses im lose eingelaufenen und im fest eingerüttelten Zustand.

Ist beispielsweise das Verhältnis der Bestandteile eines Betons nach Gewichtsteilen auf 22 Zement : 72 Kiessand, also auf 1 : 3,3 festgestellt, so berechnet sich — wenn für den Kiessand $r = 1,6$ kg/l gefunden ist — das Verhältnis der Stoffe nach Raumteilen auf

$$\frac{22}{1,4} : \frac{72}{1,6} \text{ oder } 1,5 : 4,5 = 1 : 3.$$

Mehrfache Nachprüfungen dieses Verfahrens im Materialprüfungsamt haben dessen ausreichende Genauigkeit ergeben.

Johnson (Zement 1917, Nr. 14) benutzt das Mikroskop als Kontrollwerkzeug. Die Grundlage für das Verfahren ist die an maßgeblichen

Durchschnittsproben mikroskopisch vorzunehmende Ermittlung der Schnittflächenverhältnisse:

- a) $\frac{\text{Sand} + \text{Zement, Wasser, Luft}}{\text{Grobe Bestandteile}}$ (aus großer Schnittfläche zu entnehmen)
- b) $\frac{\text{Sand}}{\text{Zement, Wasser, Luft}}$ (aus kleiner steinfreier Schnittfläche zu entnehmen)

Die Flächenbestimmung kann an Mikrophotographien geeigneten Maßstabes dadurch bewirkt werden, daß Quadratnetze übergelegt werden, oder daß ein Quadratnetz im Okular Anwendung findet. Bei Bestimmung der Sandmenge wird die Aneinanderreihung mehrerer Bilder erforderlich. Außerdem sind zu bestimmen: die Gewichte der Proben, ihre Rauminhalte, das spezifische Gewicht von Stein und Sand.

Statt der Quadratnetze bedient man sich besser — weil einfacher und genauer — des Planimeters. (Johnson beschreibt die von ihm benutzte mikrophotographische und Planimetriereinrichtung, die einfach ist und in jedem Laboratorium nach diesem Muster oder ähnlich hergerichtet werden kann.)

Von besonderem Interesse erscheint hier die Wiedergabe eines von Johnson vorgeführten Zahlenbeispiels:

Gewicht der Mörtelprobe	1680 g
Inhalt	800 ccm
Die Sandfläche enthält	423 Quadrate
Die Gesamtfläche enthält	896 „

Daher 42,75% Sandanteil

$$\text{und } 42,75 \cdot 800 \cdot 0,01 = 342 \text{ ccm Sandmenge,}$$

$$\text{oder } 342 \cdot 2,6 = 889 \text{ g Sand (s = 2,6).}$$

Mithin:

Gewicht von Zement, Wasser- und Luftraum:

$$1680 - 889 = 791 \text{ g,}$$

Rauminhalt von Zement, Wasser- und Luftraum:

$$800 - 342 = 458 \text{ ccm.}$$

Das Gewicht der eingeschlossenen Luft wird vernachlässigt. Ist der Rauminhalt von Wasser und Lufträumen x , so folgt:

$$458 - x = \text{Zementraum,}$$

$$(458 - x) 3,1 = \text{Zementgewicht (s = 3,1),}$$

$$791 - (458 - x) 3,1 = x \cdot 1,0 \text{ (Wasser = 1,0).}$$

Hieraus folgt:

$$x = 299 \text{ ccm Rauminhalt von Wasser- und Lufträumen } ^1)$$

$$\text{und } 458 - 299 = 159 \text{ ccm = Zementraum.}$$

Daher das Mischungsverhältnis des Mörtels:

$$159 : 342 = 1 : 2,15.$$

¹⁾ Johnson errechnet irrtümlich 291.

Der Gehalt der Probe an Wasser- und Lufträumen ist dann:

$$299 \cdot \frac{100}{800} = 37,4\%$$

Das Gewicht der Grobprobe 4625 g,
 der Rauminhalt der Grobprobe 2100 ccm,
 Flächenanteil der Steine 67 Quadrate (von 144).

In hundert Teilen an Steinen $67 \cdot \frac{100}{144} = 46,5\%$.

Steinraum $21,00 \cdot 0,465 = 977$ ccm,
 Raum von Sand, Zement, Wasser- und Luft
 $2100 - 977 1123$ „

Hierin sind nach obigem enthalten:

$$\frac{1123}{800} \cdot 342 = 480 \text{ ccm Sand}^1).$$

Also war das Verhältnis von Sand zu Stein:

$$480 : 977 = 1 : 2,04.$$

Das Betonmischungsverhältnis war also:

$$1 : 2,15 : (2,04 \cdot 2,15) = 1 : 2,15 : 4,39$$

$$\cong 1 : 2,2 : 4,4.$$

Beim Schleifen mageren Betons, in welchem Sandkörner lose liegen, würde die Schwierigkeit entstehen, daß diese ausfallen. Dem ist durch vorheriges Kochen der Probe in Kanadabalsam (Chloroformlösung) abzuhelpfen.

Mikroskopische Prüfung des Kleingefüges von Zement.

Nach den grundlegenden Versuchen von Le Chatelier und Törnebohm über das Kleingefüge der Zemente, auf die bereits S. 872 verwiesen wurde, haben die mikroskopischen Untersuchungen auch für den Zement an sich immer größere Bedeutung erlangt. Es ist indessen unmöglich, in dem knappen Rahmen dieses Berichtes auf die geübten Verfahren näher einzugehen und es muß auf die Literatur verwiesen werden.

Einen Überblick über das gesamte Gebiet gibt eine Arbeit von Endell (Zement 1914, Heft 28 u. f.). Ferner seien genannt: Weinschenk, Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskopes, Freiburg i. B. Herdersche Verlagsbuchhandlung 1901; Kaiser, Mineralogisch petrographische Untersuchungsmethoden in Keilhacks Lehrbuch der praktischen Geologie, Stuttgart 1908; Rinne, Elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen Untersuchungen, Leipzig 1912; Rosenbusch - Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Stuttgart 1904; Passow: Wert der mikroskopischen Untersuchung für die Beurteilung der Hochofenschlacke, Stahl und Eisen 1910, 989; Rüsberg: Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Olivin und Melilithkrystallen in Hochofenschlacke, Diss., Münster 1912 u. a.

¹⁾ Johnson errechnet irrtümlich 504.

e) Zusätze zum Portlandzement.

Zuweilen werden dem Portlandzement in betrügerischer oder gewinn-süchtiger Absicht Kalkstein, Tonschiefer, Basalt, Asche, Sand, Hochofenschlacke usw. zugesetzt, ohne daß der Käufer von den Zusätzen erfährt. Da solche Zusätze oft nachteilig auf die Beschaffenheit des Portlandzementes wirken (durch richtig bemessenen Zusatz von geeigneter und richtig vorbehandelter Hochofenschlacke, Traß, sog. Si-Stoff, kann Portlandzement unter Umständen raumbeständiger gemacht werden als er vordem war), ist die Prüfung ihrer Art und Menge da, wo Verdacht besteht, oft nicht zu umgehen. Fast alle Beimengungen sind aber mehr oder weniger schwer nachzuweisen.

Beimengungen wie Kalkstein, Tonschiefer, Basalt, Asche usw. sind leicht durch die chemische Analyse zu ermitteln. Um Verfälschungen von Portlandzement mit Hochofenschlacke nachzuweisen, bedient man sich des folgenden Verfahrens, welches im Materialprüfungsamt Dahlem ausgebildet wurde (Mitt. 1905, 1).

Vorprüfung: a) Der zu untersuchende Zement wird zunächst auf das Vorhandensein von Sulfidschwefel geprüft: Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Übergießen mit Salzsäure.

b) Bestimmung des Sulfidschwefels mittels Bromsalzsäure.

c) Bestimmung des Verbrauches an Permanganatlösung.

d) Mikroskopische Untersuchung (am besten mit dem Zeißschen Stereo-Mikroskop) des 5000-Maschen-Grießes.

Trennung: Ist dargetan, daß der Zement mit Wahrscheinlichkeit freie Schlacke enthält, so werden etwa 500 g des Zementes auf einem Siebe von 10000 Maschen auf ein Quadratcentimeter abgeseibt. Im allgemeinen werden dabei etwa 30%, also etwa 150 g, Rückstand erhalten. Dieser Siebrückstand wird mit dem Magneten von metallischem Eisen befreit und dann mit Alkohol und Äther zur Entfernung der anhaftenden staubfeinen Teilchen gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. 60 g dieses Grießes werden in einem gläsernen Scheidetrichter von etwa 150 ccm Inhalt mit Methylenjodid-Terpentin oder -Benzol vom spez. Gew. 3,0 gründlich aufgeschüttelt und so lange sich selbst überlassen, bis eine glatte Trennung erfolgt ist. Durch Abfiltrieren der Flüssigkeit werden dann die schweren und leichten Anteile gesondert gewonnen. Um sicher zu gehen, daß nicht die schweren Anteile noch Schlacke, die leichten Teile noch Klinkerbestandteile enthalten, werden beide Teile noch jeder für sich mit einer leichteren bzw. schwereren Scheideflüssigkeit in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, behandelt, also etwa mit Flüssigkeiten von 3,05 bzw. 2,95, 2,90 und 2,70 spezifischem Gewicht. Wie das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeiten im einzelnen gewählt werden muß, läßt sich nicht allgemein vorweg bestimmen. Oft wird eine Trennung erleichtert, indem man z. B. statt 2,95 nur 2,94 oder aber auch 2,96 spezifisches Gewicht wählt.

Bei schwerem Klinker und leichter Schlacke wird die Trennung ziemlich glatt erfolgen, nur schwierig dagegen, wenn die spezifischen Gewichte beider Stoffe sich nähern. Im allgemeinen kann als Regel

angegeben werden, daß die schweren Grießanteile noch mit Methyljodid-Mischung vom spezifischen Gewicht 3,40—3,10 nachbehandelt werden müssen, ebenso die leichten mit Scheideflüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,96—2,90.

Die so erhaltenen schwersten und leichtesten Anteile und der Zement im Anlieferungs-Zustande werden nun auf Glühverlust, Kieselsäure, Sesquioxyde, Kalk, Unlösliches (Sand, Asche) und Sulfidschwefel untersucht. Die Schwefelbestimmung wird dabei derart ausgeführt, daß man in 4 g der Prüfmenge Grieß die Schwefelsäure in üblicher Weise als schwefelsauren Baryt bestimmt. Weitere 4 g werden mit Bromwasser und Bromsalzsäure oxydiert und dadurch der Sulfidschwefel ebenfalls in Schwefelsäure übergeführt. Alsdann wird durch Bariumchlorid die gesamte Schwefelsäure — vorhandene und durch Oxydation gebildete — als Bariumsulfat ausgefällt. Aus der Differenz beider Schwefelsäuremengen ergibt sich der als Sulfid vorhandene Schwefel. Aus dessen Gehalt wieder a) in der reinen Schlacke, b) im reinen Klinker und c) im angelieferten Material, berechnet sich der Gehalt an freier Hochofenschlacke in Hundertteilen:

$$x = 100 \frac{c - b}{a - b}$$

Bezeichnet y den Gehalt des Mischungsmentes an Klinkerteilen, so ist

$$y = 100 - x.$$

Das Verfahren erfordert sehr große Erfahrung und besondere Übung und Handfertigkeit, liefert dann aber Ergebnisse mit geringen Fehlern (bis $\pm 5\%$), vorausgesetzt, daß der Zement nicht so fein gemahlen war, daß sich die Grieße schwer trennen lassen.

Um ohne vollständige und umständliche Analyse auch dem Laien die Möglichkeit der Untersuchung zu geben, ob eine Schlacke viel oder wenig Sulfidschwefel enthält, hat Berkhoff im Materialprüfungsamt Dahlem ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, welches leicht ermöglicht, mehrere Schlacken oder Schlackenzemente nebeneinander auf ihre Menge an Sulfidschwefel zu prüfen, wobei allerdings auf zahlenmäßige Feststellung verzichtet wird.

10 ccm einer 0,5%igen Jodlösung (Jod in Jodkalium) werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach Hinzufügung einiger ccm Stärkelösung mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt; in dieses Gemisch werden unter Umrühren langsam kleine Mengen des zu untersuchenden Zementes messerspitzenweise bis zum Verschwinden der Blaufärbung gebracht.

Je mehr Zement bei der vergleichenden Prüfung verschiedener Sorten zur Entfärbung der Jod-Stärkelösung verbraucht wird, desto geringer ist der Gehalt des betreffenden Zementes an Sulfidschwefel.

Durch genaue Bemessung der in die Lösung zu bringenden Zementmengen kann man einen ziemlich genauen Maßstab schaffen, der sich mit den Analysen-Ergebnissen in Einklang bringen läßt.

f) Ablagerung von Zementen.

Wie weit die Ablagerung von Zementen vorgeschritten ist, scheint man nach Passow durch die Bestimmung der Alkalinität des wässrigen Auszuges der Zemente bis zu einem gewissen Grade erkennen zu können. Hauptsächlich kommt dies für Hochofenzemente in Betracht, da diese beim Abbinden und Erhärten einer alkalischen Lösung bedürfen. Zur Ausführung der Versuche benutzte Passow das von Fresenius zur Ermittlung der Grenzwertbestimmung vorgeschlagene Verfahren.

1 g feingepulverter Zement wird mit 100 ccm destilliertem Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, dann werden 50 ccm hiervon durch ein trockenes Filter klar abfiltriert und, mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung als Indicator, mit $n/10$ -Salzsäure titriert; die von 0,5 g des Zementes verbrauchten ccm $n/10$ -Salzsäure werden festgestellt.

g) Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser

(vgl. Bd. I, S. 529).

Bekanntlich wirken gewisse kohlenstoffhaltige Wässer stark lösend auf hydraulische Bindemittel. Dabei ist nicht der Gesamtgehalt an freier Kohlensäure, den ein Wasser aufweist, für sein Angriffsvermögen entscheidend. Nur ein gewisser Überschuß über die Beträge an freier Kohlensäure, die dazu dienen, das Bicarbonat in Lösung zu halten, kann nach außen als säurelösend wirken.

Um zu verhindern, daß zur Untersuchung bestimmtes Wasser während der Einsendung zum Laboratorium einen Teil seiner freien Kohlensäure verliert, sind bestimmte Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

Ein Vorversuch an Ort und Stelle wird in folgender Weise vorgenommen: Zu 25 ccm Phenolphthaleinlösung (350 mg Phenolphthalein in 1 l Alkohol (95 $\frac{0}{10}$)) werden 0,2 ccm $n/10$ -Natronlauge zugesetzt, um die Lösung rot zu färben. Entfärbt sich ein Reagensglas voll Wasser nach Zusatz von 5–10 Tropfen der Phenolphthaleinlösung nicht, so enthält das Wasser keine freie Kohlensäure. Tritt aber Entfärbung ein, so enthält das Wasser freie Kohlensäure, die wie folgt bestimmt wird:

200 ccm Wasser werden mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung versetzt und dann mit $n/10$ -Natronlauge titriert. Die 5 Minuten lang bestehende Rotfärbung zeigt das Ende der Reaktion an (Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. S. 1915, 90). Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 22 erhält man die Milligramm freier Kohlensäure im Liter. Da nun in Wässern, die viel organische Stoffe enthalten, wie dies bei Abfallwässern und Moorwässern besonders der Fall ist, die Titration der Bicarbonatkohlensäure mit Methylorange und $n/10$ -Säure unrichtige Werte ergibt, da die schwachen organischen Säuren (auch in Form von Salzen) als Kohlensäure mittitriert werden, so wird man bei der rechnerischen Ermittlung der „aggressiven“ Kohlensäure in diesen Fällen auf Schwierigkeiten stoßen. Es ist daher zur sicheren Beurteilung, wieviel ein

Wasser angreifende Eigenschaften besitzt, der von Heyer in Dessau angegebene Marmorlösungsversuch (Journ. f. Gasbel. 1913, 371) zu empfehlen. In einer gut verschließbaren Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt werden 2–3 g Marmorpulver mit dem Wasser in der Weise zur Einwirkung gebracht, daß man die Flasche durch einen bis auf den Boden reichenden Schlauch (um CO_2 -Verluste zu vermeiden) füllt und unter öfterem Umschwenken 7 Tage stehen läßt. Von der abgesetzten klaren Flüssigkeit werden 200 ccm mit $n/_{10}$ -Salzsäure und Methylorange titriert. Der Mehrverbrauch an Salzsäure gegenüber der nicht mit Marmor behandelten Wasserprobe ergibt den Wert für die „aggressive“ Kohlensäure.

Die Gefahr von Kohlensäureverlusten bei mittelharten Wässern, sofern es sich nicht um Mineralwässer handelt, ist nicht vorhanden, wenn man das Wasser durch einen Schlauch, der bis auf den Boden der Flasche reicht, einfüllt, die Flasche bis auf wenige ccm vollfüllt, und durch einen gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschließt. Anders liegen die Verhältnisse bei Wässern, die sehr bicarbonatarm sind, und insbesondere bei solchen, welche viel organische Stoffe enthalten, wie das bei vielen Moorwässern der Fall ist. Die ersteren erleiden bei der Berührung mit der Atmosphäre sehr leicht Kohlensäureverluste, die letzteren weisen diese Verluste auch beim Stehen der gut verschlossenen Flaschen im zerstreuten Tageslicht oft schon nach sehr kurzer Zeit (1–2 Tagen) auf. Im letzteren Fall sind die Verluste wahrscheinlich auf den Verbrauch der Kohlensäure durch pflanzliche Bestandteile des Wassers zurückzuführen.

Dann ist es notwendig, dem Wasser sofort Ätzbaryt zuzusetzen, wenn eine Probe einem Laboratorium zur Untersuchung übergeben werden soll. Besonders geeignet sind für diesen Zweck mit Kappe und Hahn verschließbare Rundkolben, welche vor dem Gebrauch mit etwas gesättigtem Barytwasser beschickt und luftleer gepumpt werden. Durch Öffnen des Hahnes wird das Wasser an der Entnahmestelle in den Kolben eingesaugt. Im Laboratorium wird die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgehebert, der Kolben an die Apparatur zur Bestimmung von Kohlendioxydgas angeschlossen, die ausgefallenen Carbonate mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Kohlendioxyd in dem Absorptionsapparat zur Wägung gebracht (Rodt, Zement 1920, Nr. 12).

h) Angriff schädlicher Lösungen.

Das Bestreben, Prüfungsweisen zu finden, nach welchen man schnell und sicher feststellen kann, ob ein Zement den Angriffen sulfathaltiger Wässer widersteht, hat dazu geführt, bei Laboratoriumsversuchen starke Lösungen auf die Probekörper einwirken zu lassen. Man nimmt hierbei an, daß diejenigen Zemente, welche am längsten in magerer Mischung den Angriffen konzentrierter Salzlösungen standhalten, sich auch in der Praxis in dieser Beziehung am besten bewähren. Derartige vergleichende Prüfungen haben für die Forscher und Hersteller von Spezialzementen hohen Wert. Da aber in der Praxis in den meisten Fällen

nur sehr verdünnte Lösungen in Frage kommen, darf das Verhalten dieser Lösungen nicht unberücksichtigt bleiben. Verdünnte Lösungen wirken unter Umständen anders als konzentrierte.

Passow hat mit konzentrierten und verdünnten Lösungen Versuche an Probestäben angestellt, wie sie für die Messungen im Bauschinger-Apparat verwendet werden, also Stäben von 10 cm Länge bei 2 cm Seitenlänge des quadratischen Querschnittes. Diese Stäbe wurden für jede Zementmarke getrennt in Glasgefäße in die Lösungen eingebracht und von Zeit zu Zeit gemessen. Die Lösungen wurden nach 3, 7, 14, 28 Tagen und später monatlich erneuert.

Ein anderes Verfahren, die Einwirkung von schwachen (organischen und mineralischen) Säuren und Laugen festzustellen, ist folgendes:

Probestücke von etwa 20 cm im Quadrat werden mit den zu benutzenden Versuchsflüssigkeiten des öfteren abwechselnd zur Hälfte bestrichen, mit Wasser abgespült und getrocknet und das Verhalten der Probenoberfläche nach wiederholtem Bestreichen (gewöhnlich 14 Tage lang einmal täglich) beobachtet. Etwaige Veränderungen im Farbenton oder Gefüge, durch Vergleich der gestrichenen mit der ungestrichenen Probenhälfte festgestellt, werden vermerkt.

Erst wenn die Einwirkung durch öfteres Bestreichen nicht energisch und wirksam genug ist, werden die Probestücke zur Hälfte in die Versuchsflüssigkeiten eingetaucht und nach mehrwöchiger Lagerung in denselben auf Aussehen und Bruchflächenbeschaffenheit untersucht.

G. Beton.

Die Prüfung von Beton fällt nur zum kleinen Teil in das Laboratorium, zum größten Teil auf die Baustelle. Nur soweit die Kontrolle der verwendeten Bindemittel, Sande und anderen Zuschlagstoffe in Frage kommt und im Zusammenhange damit die Festigkeit der vorgeschriebenen oder errechneten Mischungen bestimmt werden muß, müssen auch die für Mörtelprüfungen eingerichteten Laboratorien die notwendigen Apparate und Maschinen aufweisen, um Prüfungen an den Bestandteilen von Beton und an Beton selbst ausführen zu können.

Die wesentlichste und entscheidende Probe für die Güte eines Betons ist die

Druckprobe.

Für die Ausführung solcher Proben hat der Minister der öffentlichen Arbeiten in Preußen am 13. Januar 1916 getrennte Vorschriften erlassen, die bei der Ausführung von Bauwerken aus Eisenbeton und von Bauwerken aus Stampfbeton Geltung haben sollen. In den wesentlichsten Punkten decken sich diese Vorschriften.

§ 1. Betonmasse.

Die zur Prüfung der Bauausführung bestimmten Probekörper müssen aus Betonmassen gleicher Art, gleicher Aufbereitung und gleichen

Feuchtigkeitsgehalts angefertigt werden, wie sie für den Beton des Bauwerks oder Bauteils verwendet werden. Demnach muß der zur Herstellung der Probekörper erforderliche Beton der für den Bau bestimmten Betonmasse an derjenigen Stelle entnommen werden, wo diese Betonmasse in den Bauteil eingebracht wird.

§ 2. Arbeitsstelle.

Die Probekörper sind an einem vor Regen, Zugluft, Kälte und strahlender Wärme geschützten Orte herzustellen.

§ 3. Anzahl der Probekörper.

Für jede Versuchsreihe sind in der Regel drei Körper in unmittelbarer Arbeitsfolge herzustellen.

§ 4¹⁾.

Für die Prüfung von Eisenbeton sind zur Herstellung der Probekörper eiserne Würfelformen von 20 cm Seitenlänge zu verwenden, neben denen indessen noch die alten Formen von 30 cm Seitenlänge gestattet sind. Die Vorschrift behält sich aber ausdrücklich vor, Formen einzuführen, bei denen das überflüssige Wasser aus der weichen und flüssigen Betonmasse entfernt wird.

Die üblichen eisernen Formen haben die in Fig. 58 dargestellte Gestalt. Die vier sauber gehobelten gußeisernen Platten, die die Form bilden, werden durch einen gußeisernen Ring zusammengehalten. Die Form für die Würfel mit 30 cm Seitenlänge stellt Fig. 59 dar. Die Platten werden durch Flügelschrauben gegeneinander geschraubt und mit im Scharnier beweglichen Flügelschrauben auf der gußeisernen Unterlage festgehalten. Die Vorschrift fordert, daß zum Durcharbeiten der Betonmasse in der Form Arbeitsgeräte zu benutzen sind, wie sie auch an der Verwendungsstelle am Bau ge-

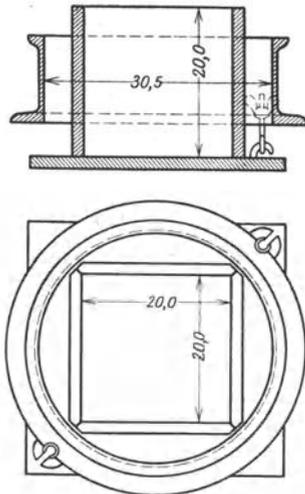


Fig. 58. Form für Würfel aus Beton mit 20 cm Kantenlänge.

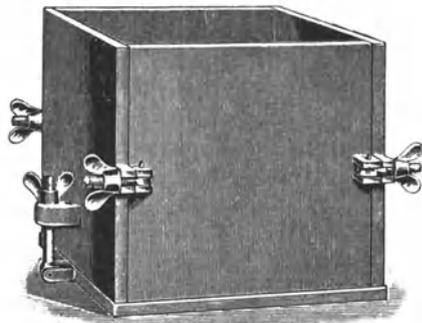


Fig. 59. Form für Würfel aus Stampfbeton mit 30 cm Kantenlänge.

¹⁾ Die im Druck eingezogenen Sätze entsprechen nicht wörtlich den ministeriellen Vorschriften, sondern sind Mitteilungen des Verfassers.

braucht werden. In den Laboratorien sind Normalstampfer gebräuchlich, die quadratischen Grundriß mit 12 cm Seitenlänge und etwa 12 kg Gewicht haben. Zum Stampfen der Ränder kommen unter Umständen Randstampfer von 12–15 cm Seitenlänge des Grundrisses und etwa 10 kg Gewicht in Frage. Die Stampfer sollen aus einer Fallhöhe von 25 cm auf die Masse fallen. Zu ihrer Führung sowie zum Halten der überstehenden Betonmasse werden auf die Form eiserne Rahmen bündig mit den Innenflächen der Form aufgesetzt, die die gleiche Höhe wie die Form selber haben.

§ 5. Einlegen und Durcharbeiten der Betonmasse.

Die Probekörper sind an einem Platz anzufertigen, der von der Lagerstelle der bereits fertigen Körper getrennt ist, damit etwaige Erschütterungen nicht auf die frisch hergestellten Körper einwirken können; die Form ist auf eine etwa 3 cm hohe Sandunterlage zu stellen.

Nach dem Durcharbeiten der Masse muß bei weichem Beton der Aufsatzrahmen abgenommen und die überstehende Betonmasse, die nicht mehr für Anfertigung weiterer Probekörper verwendet werden darf, beseitigt werden. Auf die absackende Masse ist Betonmasse nachzufüllen, damit das überflüssige Wasser abfließen kann. Alsdann muß die Oberfläche der Masse mit den Formrändern bündig abgezogen werden. Hohlräume, die hierbei entstehen, sind mit Mörtel aus der übrigen Betonmasse auszufüllen.

Bei flüssigem Beton ist ohne Aufsatzrahmen zu arbeiten und so lange Betonmasse nachzufüllen, bis kein Absacken mehr eintritt und das an der Oberfläche auftretende Wasser abgelaufen ist. Alsdann ist die Oberfläche der Masse mit den Formrändern bündig abzuziehen; die hierbei entstehenden Hohlräume sind mit Mörtel aus der übrigen Betonmasse auszufüllen.

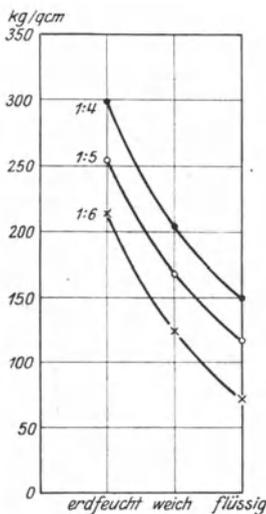


Fig. 60. Einfluß des Wasserzusatzes auf die Betonfestigkeit.

Die Vorschriften übersehen, daß Körper, die auf die geschilderte Weise in eisernen Formen hergestellt werden, niemals die vorgeschriebenen Festigkeiten erreichen können.

Wie stark die Festigkeit der in eisernen Formen hergestellten Würfel von dem Wasserzusatz abhängig ist, geht aus Fig. 60 hervor. Starker Wasserzusatz ergibt eine Herabminderung der Festigkeit gegenüber der erdfeuchten Mischung um rund 55%. Es ist also notwendig, bei Prüfung flüssigen Betons nach Möglichkeit die Verhältnisse der Baustelle zu berücksichtigen, wo auch das Wasser in der Schalung nicht festgehalten, sondern abgesaugt wird. Gary hat deshalb vorgeschlagen, in die alten eisernen 30-cm-Formen Gipsplatten einzusetzen, die einen Würfel

von 20 cm Seitenlänge umschließen. Näheres hierüber und über die Beziehungen zwischen Gipsformen und Eisenformen bei Verwendung verschieden fetter Mischungen ist aus Heft 39 der Veröffentlichungen des Deutschen Ausschusses für Eisenbeton „Flüssige Betongemische für Eisenbeton“, Berlin 1917, Verlag W. Ernst & Sohn, zu ersehen.

§ 6. Behandlung und Aufbewahrung der Probekörper.

An jedem Probekörper ist in deutlicher und dauerhafter Weise der Anfertigungstag und das Mischungsverhältnis zu verzeichnen und eine Erkennungsmarke anzubringen.

Die Probekörper sollen mindestens 24 Stunden in der Form bleiben. Sind dann die vier Formwände entfernt, so sollen die Körper weitere 24 Stunden auf der Formplatte ruhen. Danach sind sie bis zum Tage der Prüfung oder des Versandes in einem geschlossenen frostfreien Raum auf einem Lattenrost so zu lagern, daß die Luft allseitig Zutritt hat. Die Probekörper müssen vom zweiten Tage an bis zum Tage der Prüfung oder des Versandes mit Tüchern bedeckt sein. Die Tücher sind vom zweiten bis zum siebenten Tage feucht zu halten.

Bei Platzmangel können auf derart abgelagerte Reihen von Betonkörpern bis zu vier weitere Schichten aufgesetzt werden.

Beim Versand müssen die Probekörper in trockenes Sägemehl oder dergleichen verpackt werden.

In die Niederschrift über die Anfertigung und Prüfung der Probekörper sind Angaben über Luftwärme, Witterung und Art der Lagerung einzutragen.

Schon bei Besprechung der Mörtelproben ist darauf hingewiesen worden, daß die Luftwärme von erheblichem Einfluß auf die Erhärtung ist. Warme Witterung beschleunigt, kalte verlangsamt auch die Erhärtung des Betons.

§ 7. Druckprobe.

1. Die Prüfungen sind 28 oder 45 Tage nach Herstellung der Probekörper auszuführen.

Die maßgebende Prüfung der Probekörper für Stampfbeton soll 28 Tage nach der Herstellung erfolgen.

2. Um durch Druckversuche den Nachweis mit 28 Tage alten Probekörpern aus den vorgesehenen Baustoffen zu erbringen, bedarf es in der Regel mindestens 5 Wochen. Wenn diese Zeit nicht zur Verfügung steht, wird unter Umständen schon ein Druckversuch mit 7 Tagen alten Probekörpern einen Schluß auf die nach 28 Tagen zu erwartende Festigkeit gestatten; außerdem muß aber der Nachweis mit 28 (oder 45) Tage alten Probekörpern erbracht werden.

3. Vor der Prüfung ist festzustellen, ob die Druckflächen eben und gleichlaufend sind. Unebene und nicht gleichlaufende Flächen sind durch Abgleichung eben und gleichlaufend herzustellen. Die aufge-

brachte Abgleichschicht soll bei der Prüfung annähernd die Festigkeit des Betonkörpers haben.

Vor der Prüfung sind Gewicht und Abmessungen der Körper festzustellen.

4. Die Druckfestigkeiten sind auf Maschinen zu ermitteln, die zuverlässig auf ihre Richtigkeit geprüft sind. Zwischenlegen von Blei, Pappe, Filz u. dgl. sind unzulässig (sie setzen die Festigkeit herab, d. V.).

Wird der Druck durch Federdruckmesser gemessen, so sind deren zwei anzubringen. Von ihnen ist nur der eine (der Gebrauchsdruckmesser) dauernd zu benutzen. Der zweite muß abstellbar sein; er dient zur Prüfung des Gebrauchsdruckmessers und ist nur zu diesem Zweck anzustellen und dann gleichzeitig mit abzulesen. Ergeben sich hierbei in den Anzeigen beider Druckmesser andere Unterschiede als bei der ursprünglichen Prüfung der Maschine, so ist der Gebrauchsdruckmesser nachzuprüfen und nötigenfalls eine neue Krafttafel (Tafel für die Beziehungen zwischen Druckmesseranzeigen und Druckkraft) aufzustellen.

Der Druck kann in der Richtung, in der die Betonmasse eingebracht worden ist, oder senkrecht dazu ausgeübt werden.

Der Druck ist langsam und stetig zu steigern, ungefähr derart, daß die Belastung in der Sekunde um 1 kg/qcm wächst.

5. Als Druckfestigkeit gilt nicht etwa die Belastung beim Auftreten von Rissen, sondern die höchste erreichte Belastung.

6. Maßgebend ist der Mittelwert aus den Festigkeitszahlen einer Versuchsreihe (in der Regel drei Probekörper).

Mischungsverhältnis.

Mit Bezug auf die Bestimmung des Mischungsverhältnisses bereits abgehandelten Betons gilt dasselbe, was weiter vorne (s. S. 942) über die Schwierigkeiten bei Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Zementmörtel gesagt ist, in erhöhtem Grade dann, wenn der Beton

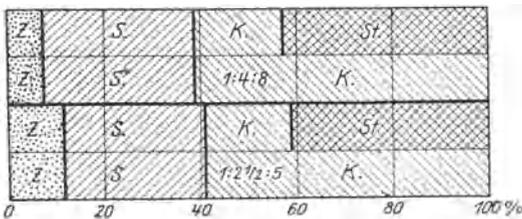


Fig. 61. Zusammensetzung von Betonmischungen nach Hundertteilen.

aus drei Bestandteilen: Bindemittel, Sand, Stein- schlag zusammengesetzt ist und einer der beiden Zuschläge oder beide koh- lensauren Kalk enthalten. Dann muß man auf Um- wegen zum Ziele zu kom- men suchen.

Über die wirkliche Zusammensetzung eines Betons, d. h. über die

Menge des Bindemittels im Verhältnis zum Zuschlagmaterial, bezogen auf die Raumeinheit, geben die in absoluten Zahlen ausgedrückten Mengen, z. B. 1:2, 5:5, 1:4:8 usw. nur unvollkommen Aufschluß. Man hat den Eindruck, als wenn die letztere Mischung ganz beträchtlich magerer wäre als die erste, d. h. fast die doppelte Menge an Sand und Kies enthielte.

Wenn man nun aber die angegebenen Mischungsverhältnisse nach Prozenten des Raumes umrechnet, so ergeben sich folgende Zahlen: 11,8 Zement : 29,4 Sand : 58,8 Kies (17,6 + 41,2 Kies u. Steinschlag) und 7,7 „ : 30,8 „ : 61,5 „ (18,4 + 43,1).

Wenn man sich diese Verhältniszahlen nebeneinander aufträgt, wie das in Fig. 61 geschehen ist, so wird noch deutlicher, daß das Steinskelett der mageren Mischung 1 : 4 : 8 gegenüber der fetten 1 : 2¹/₂ : 5 nur geringe Abweichungen aufweist. Die Zementmenge ist in der ersten Mischung geringer und wird wesentlich durch Sand ersetzt. Die größere Magerung liegt also hauptsächlich in der größeren Mörtelmenge, während die Menge des groben Zuschlagmaterials verhältnismäßig fast dieselbe geblieben ist. Man muß sich das bei Beurteilung der Versuchsergebnisse von Beton gegenwärtig halten und sollte anstreben, das Mischungsverhältnis stets unter Bezug auf die Raumeinheit auszudrücken.

H. Gips.

Nächst dem kohlen sauren Kalk ist der schwefelsaure Kalk (Gips) das in der Erdrinde am häufigsten vorkommende Gestein. Durch Brennen des mehr oder weniger reinen Gesteines ($\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) — bis 10% Fremdkörper sind zulässig — wird der bautechnisch verwertbare Gips erzeugt. Das Doppelhydrat hat in seiner reinsten Form die chemische Zusammensetzung Kalk 32,5%, Schwefelsäure 46,5%, Wasser 21,0%. Durch Brennen bei etwa 120—150° C (schwaches Glühen oder Darren, Kochen) wird ein Teil des chemisch gebundenen Wassers ausgetrieben und es entsteht nach feiner Mahlung des Erzeugnisses Stuckgips (Schnellgips, Bildhauergips), der beim Anrühren mit Wasser in sehr kurzer Zeit, höchstens in einer halben Stunde unter fühlbarer Wärmeentwicklung abbindet. Richtig bis zum Halbhydrat gebrannter Gips soll noch 6,2% Krystallwasser enthalten. Man prüft den Gips auf Wassergehalt im Doppeltiegel (Porzellantiegel im Platintiegel, wobei der Boden des Platintiegels etwa 25 Minuten lang auf dunkle Rotglut erhitzt wird (Böhm).

Wesentlich verschieden in seinem Verhalten ist der bei 800—1000° C gebrannte, völlig entwässerte Gips (Estrich- oder Baugips, im Harz Sparkalk genannt). Er braucht nach dem Anmachen mit Wasser erheblich längere Zeit zum Abbinden und ergibt dann einen Stein von beträchtlicher Härte, der auch widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit ist. Gips, der zwischen 200 und 800° C gebrannt wurde, ergibt mit Wasser eine schmierige Masse, die nicht abbindet und nach dem Trocknen auseinanderfällt, das ist totgebrannter Gips. Auch über die Garbrandtemperatur hinaus gebrannter Gips ist unbrauchbar. Bei sehr hoher Wärme schmilzt der Gips zu einem weißen Emaille (Schmelzglas). Das spezifische Gewicht des Rohgipses ist 2,3, das des Stuckgipses etwa 2,6, das des Estrichgipses etwa 2,7—2,95.

In der Praxis wird selten völlig reiner Stuckgips oder völlig gleichmäßig gebrannter (vollkommen entwässerter) Estrichgips erzeugt und

es gibt deshalb eine große Reihe verschieden zusammengesetzter Mischungen, die sorgfältiger Prüfung bedürfen. Über diese ist die Literatur ziemlich umfangreich (van 't Hoff (mit Schülern), Chem. Zentralbl. 1901, II, 142; 1902, I, 280; Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 575; Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 257; Rohland, Ber. 33, 2831; Chem. Ztg. 26, 804; 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 201; 36, 332; Tonind.-Ztg. 1904, 389, 942, 1297; 1906, 492; 1908, 1593, 1873; Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1908, 1148, 1197, 1230, 1594; Krumbhaar, Tonind.-Ztg. 1908, 639f.).

Die Prüfungsverfahren und Unterscheidungsmerkmale sind die folgenden (Heusinger v. Waldegg (Dr. Moye), 2. Aufl., 293—329; Krumbhaar, Der Gips, Tonind.-Ztg. 1906, 2260f.; Dr. R. Müller, Untersuchungen über Gips, Verlag d. Tonind.-Ztg. 1904):

1. Farbe: Der Putzgips ist bläulich-weiß, der Estrichgips dagegen gelblich oder rötlich.

2. Hydratwasser, Hydrate und Anhydrite (Le Périn, Acad. des Sciences, 3. IX. 1900).

Die zur Untersuchung gelangende Probe wird bei 70° C bis zu gleichbleibendem Gewicht getrocknet. Eine abgewogene Menge des getrockneten Materials wird einige Tage über Wasser in feuchter Luft aufbewahrt, bis keine nennenswerte Gewichtszunahme mehr stattfindet, und dann wieder getrocknet. Aus der Gewichtszunahme a beim Lagern über Wasser läßt sich auf die Menge des wasserfreien Stückgipses, der hierbei zu wasserhaltigem geworden ist, schließen, und zwar ist seine

Menge $x = \frac{136 \times a}{9} = \text{rund } 15 \text{ a}$. — Der Gips wird sodann mit Wasser

durchfeuchtet und nach dem Abbinden bis zu gleichbleibendem Gewicht bei 70° C getrocknet. Man findet so aus der erneuten Gewichtszunahme b die Menge z des Halbhydrates, von dem ein Teil bereits aus dem wasserfreien Stückgips entstanden ist: $z = \frac{145 \times b}{27} = 5,37 \text{ b}$. Die ursprüng-

lich vorhanden gewesene Menge Halbhydrat ist dann:

$$y = \frac{145 \times b}{27} - \frac{145 \times a}{9} = 5,37 (b - 3a).$$

Zur Bestimmung des Rohgipses wird nun durch Erhitzen im Doppeltiegel, bei dem jede schädliche Überhitzung ausgeschlossen ist, der Hydratwassergehalt der Probe in ihrer ursprünglichen Form festgestellt. Der Menge des Halbhydrates, die man schon vorher ermittelt hat, entspricht ein bestimmter Wassergehalt, der sich nach der Reaktionsformel berechnen läßt. Findet man nun durch den Versuch einen höheren Gehalt an Wasser, so muß der Überschuß n auf Rohgips verrechnet

werden, dessen Menge p beträgt dann: $p = \frac{172 \times n}{36} = 4,78 \text{ n}$.

3. Spezifisches Gewicht: Prüfung wie beim Portlandzement (S. 875).

4. Literegewicht: Prüfung wie beim Portlandzement: Ein Liter Putzgips wiegt, lose eingelaufen, 650—850 g, fest eingerüttelt 1250—1400 g, Estrichgips dagegen bei seinem dichteren Gefüge und gröberen Mahlung wiegt, lose eingelaufen 900—1200 g, fest eingerüttelt 1300—1700 g.

5. Mahlung. Die feinste Mahlung weist der Form- oder Modellgips auf, danach kommt der Putz- oder Stuckgips und schließlich, am größten gemahlen, der Estrichgips.

Der deutsche Gipsverein hat 1911 Vorschriften zur einheitlichen Gipsprüfung aufgestellt, die nachstehend berücksichtigt sind (alle erforderlichen Geräte liefert das Chemische Laboratorium für Tonindustrie Berlin NW).

Der zu prüfende Gips ist zuerst auf einem Sieb mit 16 Maschen auf 1 qcm oder 2 mm Maschenweite abzusieben, wobei die im Gips oft vorkommenden weichen Knollen zerfallen und etwa vorhandene grobe Verunreinigungen zurückbleiben. Man bedient sich dazu eines möglichst großen Siebes, da dieses nicht nur das gleichzeitige Sieben der ganzen Probe, sondern auch das gründliche Mischen derselben erleichtert. Die eigentliche Siebprobe erfolgt auf dem Sieb mit 900 Maschen (0,22 mm Maschenweite). Feingemahlener Gips hinterläßt 0–10% Rückstand; mittelfein gemahlener 10–25%, grob gemahlener 25–50%.

6. Einstreuung, Wasserbedarf und Anmachen. Unter Einstreumenge versteht man diejenige Menge Gips, die erforderlich ist, um 100 ccm Wasser in einen gießfähigen Gipsbrei zu verwandeln. In 100 g Wasser von 15–20° C, die sich bei 2–3 cm Höhe in einer Schale von etwa 15 cm Boden-Durchmesser befindet, wird so viel Gipsmehl in gleichmäßiger Verteilung eingestreut, daß die Oberfläche des entstehenden Gipsbreies gerade feucht ist. Es entsteht so ein mäßig dünnflüssiger Brei, der sich gerade noch in einem Strahle ausgießen läßt. Die Einstreumenge schwankt für Kesselgips zwischen 130 und 180 g. — Beim Estrichgips wird das Einstreuen von Gips in das Wasser so lange fortgesetzt, bis auf letzterem eine ganz dünne trockne Schicht von Gips sich zu bilden anfängt. Dann rührt man etwa 5 Minuten gut mit einem Löffel um. — Klumpenbildung hierbei deutet beiderseits auf mangelhaften Brand.

Estrichgips braucht bedeutend weniger Wasser, etwa die Hälfte wie Putzgips, also etwa 30–36%.

7. Gießzeit und Streichzeit: Die Gießzeit des Stuckgipses ist die Zeitdauer vom Beginn des Einstreuens des Gipses ins Wasser bis zu dem Augenblicke, wo der Brei nicht mehr (in einem zusammenhängenden Strahle) gießfähig ist. — Die Streichzeit dagegen ist die Zeitdauer vom Einstreuen des Gipses ab, bis zu welcher bzw. innerhalb welcher der Brei zur Verwendung aufgetragen und geglättet werden kann. Man ermittelt diese Streichzeit, indem man mit einem Glasstabe Furchen durch den Brei zieht und von den Rändern dieser Furchen mit einem Messer 2–3 mm dicke Späne abschneidet. In dem Augenblicke, in welchem ein solcher Span „bröcklig“ wird, ist das Ende der Streichzeit erreicht. Die Streichzeit liegt bei Kesselgips zwischen 5 und 10 Minuten.

8. Abbinden: Das schnelle Binden des Stuckgipses kann man wesentlich verlangsamten, wenn man dem Anmachewasser bzw. dem Gips Alkohol (10–20%) oder stickstoffhaltige Stoffe, etwa Leimwasser oder auch Borax zusetzt.

Estrichgips ist ein Langsambinder, der seine Bindezeit von 10 bis 50 Stunden hinzieht (12—18 Stunden im Mittel).

Beim Abbindeversuch mit Stuckgips muß sorgfältig verfahren werden. Man streut das Gipspulver lose und gleichmäßig auf die Wasseroberfläche, wobei es untersinkt und fährt damit fort, bis kleine Gipshäufchen an verschiedenen Stellen über die Oberfläche des Wassers hinausragen. Erst hierauf wird durchgerührt, wobei die Masse die Beschaffenheit von dickflüssigem Rahm erhält. Zu langes Rühren ist für den Abbindevorgang nachteilig. Das Mischungsverhältnis zwischen Wasser und Gips schwankt hierbei je nach Art und Herkunft des Gipses etwa zwischen 10 : 13 und 10 : 17. Guter Gips braucht weniger Wasser als geringerer. Gips, der sich klumpig anrührt, zu schnell dick wird und abbindet, ist nicht genügend durchgebrannt. Der Gips ist abgebunden, wenn der Fingernagel nur noch leichte Eindrücke hinterläßt.

Estrichgips braucht zum Abbinden weniger Wasser, so daß nicht ein gießbarer Brei, sondern eine teigige Masse von mörtelartiger Beschaffenheit entsteht. Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Gips ist hier etwa 10 : 28 bis 10 : 35. Das Erhärten tritt sehr allmählich ein. Will man die Güte eines Estrichgipses an kleiner Probe prüfen, so ist der Probeguß tagelang in feuchter Luft aufzubewahren, um das Verdunsten des zur Erhärtung notwendigen Wassers zu verhüten.

Temperaturerhöhung beim Abbinden zeigt nur der Putzgips, nicht aber der Estrichgips. — Um den Abbindeprozeß des Stuckgipses thermisch zu bestimmen, wird in 200 g Wasser von bestimmter Temperatur der zu untersuchende Gips von genau derselben Temperatur eingestreut, der entstandene Brei in ein zylindrisches Gefäß eingefüllt, und zur Vermeidung des Abkühlens in einen Trockenofen gebracht, dessen Wärme immer auf gleicher Höhe mit der des abbindenden Gipses gehalten wird. Um die Erwärmung durch das Abbinden in einer Kurve auftragen zu können, werden entweder die Zeitpunkte, bei denen die verschiedenen Temperaturgrade erreicht werden, oder der Stand des Thermometers von Minute zu Minute angemerkt und die Abbindekurve in ein Koordinatensystem eingezeichnet, auf dessen Abszissenachse die Zeiten, auf dessen Ordinatenachse dagegen die Temperaturgrade aufgetragen sind.

Zur Bestimmung der Temperaturerhöhung infolge der Hydratation des wasserfreien Gipses, die bei Herstellung des Breies nur einige Grade beträgt und also nicht sehr deutlich wahrnehmbar ist, werden 200 g Gips unter Rütteln in einen Glaszylinder eingefüllt, in die Mitte des Pulvers das Thermometer eingeführt und 50 ccm Wasser eingegossen (Gips und Wasser wieder von genau gleicher Wärme!). Mittels eines zugespitzten Glasstabes werden dann in das Gipsmehl Löcher bis auf den Boden des Gefäßes gebohrt, so daß das Wasser die Masse vollständig durchdringen kann. Bald nach Eingabe des Wassers steigt die Temperatur in 1—2 Minuten rasch bis zum Höhepunkt. Der Unterschied zwischen der Anfangstemperatur und der höchsten erreichten Temperatur gibt dann die durch die Hydratation des löslichen Anhydrits bewirkte Erwärmung an.

Raumvermehrung beim Abbinden (Dehnung) findet sich nur beim Putzgips und nicht beim Estrichgips, und zwar ergibt sich für ersteren eine Dehnung von etwa 1⁰/₀.

Treiben soll bei sorgfältiger Aufbereitung weder bei Putz- noch bei Estrichgips stattfinden. — Außer den entsprechenden Prüfungen, wie solche schon beim Portlandzement beschrieben und sinngemäß auch hier zu benutzen sind, wendet man noch die folgenden Verfahren an: Man formt runde Preßkuchen von etwa 2¹/₂ cm Dicke, hält sie während 24 Stunden in feuchter Luft und legt sie dann in Gipswasser (gesättigte Gipslösung), das sich in Glaswannen mit ebenem Boden befindet und darin nur einige Millimeter hoch steht (Wannenprobe). Treiben zeigt sich bald durch Aufquellen und Reißen des Kuchens. Ätzkalk treibt sehr rasch, schon in wenigen Stunden, Schwefelcalcium in etwas erheblichem Gehalte gewöhnlich in 8—10 Tagen, Anhydrit gar erst in drei Monaten. Eine Temperaturerhöhung des Bades auf 30—40° C beschleunigt das Treiben. — Zur Ermittlung des Treibens durch Schwefelcalcium empfiehlt Hart neben der Kochprobe die Dampfprobe, bei welcher die Preßkuchen 24 Stunden nach ihrer Anfertigung 4 Stunden lang gesättigten Wasserdämpfen von 60—70° C ausgesetzt werden.

Schwinden ist, gute Aufbereitung vorausgesetzt, für beide Gipsarten ausgeschlossen.

9. Härteprüfung. Über die Güte des Gipses, besonders des Putzgipses, kann man sich rasch vergewissern, wenn man gleich nach erfolgtem Abbinden auf dem Probekuchen (Glasseite) mit einer Messerspitze eine gerade Linie einritz. Guter Gips soll dann beim Brechen (ähnlich wie Glas) genau in der geritzten Linie brechen. — Auch die Klangfarbe von Gipsstäben ist ein Zeichen ihrer Härte. Je höher und heller der Klang, um so größer die Härte, vorausgesetzt natürlich, daß alle Proben durchaus gleichmäßig hergestellt waren.

10. Festigkeit. Für die Bestimmung der Zugfestigkeit sind 12 Probekörper der Achterform, wie sie für Zementprüfungen üblich sind, zu gießen. Je 6 Probekörper sind nach 1 Tag und nach 7 Tagen zu prüfen, wobei der vorn beschriebene Zerreißapparat Frühling-Michaelis benutzt wird (Fig. 41). Man erhält einen Gipsbrei für 9 Zugkörper, wenn man in 600 ccm Wasser von 15—20° C die 6fache Menge Gips einstreut und das Gemisch durchquirlt, bis alle Knötchen zergangen sind. Während des Eingießens muß dauernd gerührt werden. Trotzdem ergeben die Einzelversuche erhebliche Abweichungen und ist es schwer, an verschiedenen Orten zu gleichen Ergebnissen zu kommen. Die Mindestfestigkeit soll für Kesselgips nach einem Tag 8 kg/qcm, nach 7 Tagen 16 kg/qcm betragen. Nach Böhm's Untersuchungen soll das Verhältnis der Zugfestigkeit des Stuckgipses nach 1 Tag und nach 7 Tagen 1 : 2 bis 2,1 betragen. Dieses Verhältnis kann als Kontrolle für die Richtigkeit der Prüfungen dienen. Nach 28 Tagen hat der Gips seine Höchstfestigkeit im allgemeinen erreicht.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit sehen die Vorschriften des Deutschen Gipsvereins nicht vor, sie wird indessen häufig ausgeführt, obwohl sie mit noch größeren Unsicherheiten behaftet ist, als die der

Zugfestigkeit. Stuckgips hat nach 28 Tagen etwa 90 kg/qcm Druckfestigkeit, Estrichgips kommt beträchtlich höher, bis zu 250 kg/qcm.

Die Würfel aus reinem Gips werden beim Stuckgips durch Eingießen der dickflüssigen Masse, beim Estrichgips durch Einfüllen des ziemlich steifen Breies mit dem Löffel angefertigt. Durch Einstechen mit einem spitzen Glasstabe, besonders in die aufrechten Kanten, entfernt man die Luftblasen. Der steife Brei des Estrichgipses wird hierbei auch etwas eingedrückt. Die Anfertigung der Putzgipswürfel muß hierbei innerhalb 3 Minuten erfolgen: dabei wird die Form gerade bis zum Rande gefüllt. Beim steifen Brei des Estrichgipses füllt man dagegen die Formen bis etwa $\frac{3}{4}$ cm über ihre Oberkante und streicht das Überschüssige so weit zurück, daß es den Rand der Form überall freiläßt, damit während des Abbindens das Nachsinken möglich ist. Das Entformen erfolgt beim Stuckgips sofort, beim Estrichgips, nachdem die Masse etwas steif geworden ist und sich gesetzt hat.

Die fertigen Körper werden erst zum Teil etwas bedeckt gelassen und nach dem Abbinden in Gipswasser eingelegt. Auch die Lagerung in feuchter Luft wird empfohlen.

Die Vorschriften des Gipsvereins enthalten noch Bestimmungen für die Herstellung von Körpern für die Ermittlung der Biegefestigkeit. Dazu sollen 12 Prismen von 16 cm Kantenlänge und 4 · 4 cm quadratischem Querschnitt mit einmal in einer 6teiligen eisernen Form hergestellt (gegossen) werden. Die Proben sind nach Erhärtung so in die entsprechende Klaue des Michaelis-Apparates einzuspannen, daß die beim Gießen oben liegende, abgestrichene Seite des Prismas auch in dem Bügel oben liegt. Das Gewicht der Schale mit Schrot multipliziert mit 11,7 ergibt die Biegefestigkeit für 1 qcm Querschnitt (Versuche mit Estrichgips und Gipsmörtel. Gary, Mitt. 1902, 1 und 1904, 50).

11. Porosität und Raumgewicht: Die Porosität wird ermittelt, indem der lufttrockene Körper gewogen und dann in die Verdrängungsflüssigkeit während 24 Stunden eingetaucht wird. Bei Anwendung einer Luftpumpe genügen hierfür 6 Stunden. Im Zustande der Sättigung wird der Körper nach schnellem oberflächlichen Abtrocknen wiederum gewogen. Der Unterschied beider Gewichte gibt die Menge der aufgesaugten Flüssigkeit an, die Teilung durch deren Raumgewichte alsdann den Porenraum in Kubikzentimetern.

Die Ermittlung des Raumgewichtes erfolgt, wie auch beim Portlandzement, durch eines der bekannten Instrumente.

12. Der Gehalt an CaCO_3 bzw. CaO sowie der an CaS wird in der auch sonst üblichen Weise ermittelt. —

Von den vorbeschriebenen Prüfungen sind nach Krumbhaar als die wichtigsten anzusprechen, die auch zugleich die einfachsten und schnellst auszuführenden sind: Hydratwassergehalt, Verhältnis von Wasser zu Gips und Temperaturverhältnisse beim Abbinden. Aus ihnen läßt sich z. B. auch viel besser als durch die etwas schwierige Festigkeitsprüfung ein genügend klares Bild über den untersuchten Gips gewinnen.

I. Anhydrit als Mörtelbildner.

Anhydrit, wasserfreier schwefelsaurer Kalk, lagert in großen Mengen mit dem Gips, war aber bisher in der Mörtelindustrie nicht nutzbringend zu verwerten. Erst die Baustoffnot der Nachkriegszeit hat einige Bindemittel gezeitigt, die sich des Anhydrits bedienen. Hartner hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 175; 1920) gefunden, daß sehr fein gemahlener Anhydrit bei Zusatz alkalisch reagierender Stoffe oder solcher, die Alkalien, insbesondere Erdalkalien abzuspalten geneigt sind, einen guten Luftmörtel von großer Festigkeit liefert (D. R. P. 312 239).

Hartner und Platzmann (Zement 1920, 525) haben durch Versuche die mechanischen Eigenschaften des neuen Bindemittels nachgewiesen, welches als „Leukolith“ von der Leukolith-Gesellschaft Nordhausen in den Handel gebracht wird. Aus diesen Versuchen, zu denen die für die Prüfung von Portlandzement üblichen Formen und Verfahren Anwendung gefunden haben, geht hervor, daß der Erfolg wesentlich von dem richtigen Wasserzusatz zu dem Mörtelgemenge abhängig ist. Eine Abweichung von 1% im Wasserzusatz bedingt bereits erhebliche Abweichungen in der Festigkeit. Nebenbei ist auch zu beachten, daß mitwachsendem Sandgehalt die Festigkeit der Mörtel sehr bedeutend herabgeht, so daß sie schon bei 1 : 4 bis 1 : 6 nahezu Null wird.

Die Tatsache, daß der Erfolg wesentlich durch die Feinmahlung des Anhydrits bedingt ist, veranlaßte Platzmann, auf die Beziehungen hinzuweisen, die zwischen dieser Entdeckung und den kolloidchemischen Arbeiten der letzten Jahre bestehen (Herm. Platzmann, Ein neues großtechnisches Verfahren zur Darstellung von kolloiden Dispersionen und seine Zukunftsaussichten für die chemische Industrie. Chem. Ztg. **44**, 553, 565; 1920; M. v. Glasenapp, Kolloide und Krystalloide bei der Erhärtung mörtelartiger Stoffe. Prot. d. Verhandl. d. Ver. Deutsch. Portlandzement-Fabrikanten 1914, 245; J. Traube, Kolloide Vorgänge beim Binden des Gipses. Strukturen in Gips. Kolloid-Zeitschr. **25**, 62; 1919; Wo. Ostwald und P. Wolski, Beiträge zur Dispersion und Kolloidchemie des Gipses I. Kolloid-Zeitschr. **27**, 78; 1920). Die neuesten Forschungsergebnisse der Kolloidchemie haben die Meinung gestützt, daß es keine strengen Unterschiede gibt zwischen mechanischen Zerteilungen, kolloiden und molekularen Lösungen. Bei allen drei Zuständen handelt es sich vielmehr um disperse Systeme, deren physikalischer und chemischer Charakter nicht einheitlich ist, d. h. deren Eigenschaften sich periodisch im Raume ändern. Dieser Grad der Dispersität nimmt nach Wo. Ostwald nach folgendem Schema zu:

Grobe Suspensionen → Kolloide → molekulare Lösungen.

Mit anderen Worten heißt das: wenn es gelingt, Stoffe in so feiner Zerteilung herzustellen, daß sie sich im Zustande des Kolloids oder darüber hinaus im molekularen Zustande befinden, so werden die Teilchen entsprechend erhöhte Affinitäten zueinander zeigen. Die praktische, indeszen willkürliche Grenze zwischen mechanischen Zerteilungen und

den Kolloiden liegt etwa bei 0,0001 mm, während der Grenzwert, ebenfalls willkürlich festgelegt, zwischen Kolloiden und molekularen Lösungen bei 0,000001 mm zu suchen ist. Wenn Anhydrit auch bei weitem nicht derartige Mahlfeinheit erreicht, so wird dennoch durch die denkbar weit getriebene Zerteilung eine erhöhte Affinität der Teilchen zueinander bewirkt. In der Platzmannschen Arbeit wird eine von der Maschinenfabrik Emil Paßburg, Berlin, konstruierte Kolloidmühle beschrieben; wenn es glücken würde, diese oder eine andere Mühle, bei deren Prinzip von den gleichen bestimmenden Gedanken ausgegangen wird, den vorerwähnten Überlegungen dienstbar zu machen, wenn es insbesondere möglich wäre, für Anhydrit ein geeignetes Dispersionsmittel zu finden — Wasser scheidet natürlich aus naheliegenden Gründen aus — so müßte mit der gesteigerten Feinheit der Mahlung noch entsprechend höhere Festigkeit erzielt werden können.

Damit würde ein neues Moment in die Abbindevorgänge, insbesondere auch der hydraulischen Bindemittel, getragen werden. Wir stehen vielleicht vor einer grundlegenden Änderung der Anschauungen über die Erhärtungsvorgänge und die Konstitution der Mörtelbildner, wie auch eine zweite Entdeckung auf dem gleichen Gebiete erkennen läßt.

E. Schott hat Patentanspruch erhoben auf ein hydraulisches Bindemittel, das zum überwiegenden Teile aus Hochofenschlacke besteht, die mit Anhydrit gemischt wird und keine besonders feine Mahlung fordert. Dieses Bindemittel würde wie Zement zu prüfen sein.

Praktische Erfahrungen mit ihm stehen noch aus.

Literatur.

- Tonindustrie-Zeitung, Berlin.
 Baumaterialienkunde, Stuttgart.
 Mitteilungen des Königl. (jetzt staatlichen) Material-Prüfungsamtes zu Berlin-Charlottenburg (bzw. Großlichterfelde-West) bzw. Berlin-Dahlem (abgekürzt: Mitt.).
 Mitteilungen des Internationalen Verbandes für Materialprüfungen der Technik. Handbuch der Architektur, I. Teil, 1. Band, erste Hälfte, „Die Technik der wichtigeren Baustoffe“.
 Hauenschild, Katechismus der Mörtelmaterialien, II. Teil, „Die Mörtelsubstanzen“.
 Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien.
 Schoch, Die moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien (1904).
 Tetmajer, Hydraulische Bindemittel, Heft 6 und 7, 1893/4.
 Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten, a) Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen. — b) Das kleine Zementbuch. — c) Protokolle der Verhandlungen.
 Heusinger v. Waldegg, Der Gips.
 Das kleine Gipsbuch. Tonindustrie-Zeitung.
 Candlot, Ciments et chaux hydrauliques.
 Maclay, Der Portlandzement.
 Endell, Über neuere Zementforschung, Berlin.
 Kosmann, Die technische Verwendung des Kalkes.
 Hinrichsen, Das Materialprüfungswesen.
 Killig, Laboratoriumsbuch für die Portlandzementfabrik.
 Hendrick, The Analyse.
 Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.

Zeitschrift für Elektrochemie.
Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie.
Pharmazeutische Centralhalle.
Dinglers Polytechn. Journal, Berlin.
Protokolle des Vereins deutscher Kalkwerke, Berlin.
Journal of the Franklin-Institute.
Jahrbuch für Mineralogie.
Mitteilungen des K. K. technischen Versuchsamtes.
Zeitschrift für angewandte Chemie.
Bautechnische Gesteinsuntersuchungen, Berlin.
Der Steinbruch, Darmstadt.
De Ingenieur.
Hambloch, Der rheinische Traß.
Passow, Hochofenzement, Berlin.
Zeitschrift Zement, Berlin.
Journal Soc. Chem. Ind.
Meade, The Chemical and Physical Examination of Portl. Cem.
Monthly, Bulletin of the American Institute of Min. Eng.
Cobb, Über die Synthese komplexer Silicate.
Silicat-Zeitschrift.
Zementchemie.
Stahl und Eisen.
Habianitsch, Neuere Zementforschungen.
Concrete, Cement Age.
Zeitschr. f. anorg. Chemie.
Annales des mines.
Wagners Jahresbericht.
Engineering Record.
Philippine Journal of Science.
Mitt. der eidgen. Anstalt zur Prüfung von Baumaterialien.
Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfungen.
Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Denkschrift über das Materialprüfungsamt, Berlin.
Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, Halle a. S.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Chemiker-Zeitung.
Kolloid-Zeitschrift.

Glas.

Von

Dr.-Ing. L. Springer,

Glashüttenchemiker, Zwiesel (Bayern).

A. Die Rohmaterialien und ihre Prüfung.

Die zur Glaserzeugung dienenden Rohmaterialien lassen sich in folgende Gruppen teilen:

1. Kieselsäure und Silicate;
2. Borsäure und Borate;
3. Alkalische Flußmittel;
4. Erdalkalien und Metalloxyde;
5. Trübungsmittel;
6. Färbungs- und Entfärbungstoffe.

1. Die Kieselsäure

ist der Hauptbestandteil des Glases (bis zu 80⁰/₀); sie wird in das Gemenge der Rohmaterialien, den „Glassatz“, meist als Sand, seltener als Quarz, Feuerstein, Kieselgur, vielfach aber auch in Form natürlicher Silicate eingeführt.

Der Sand ist mehr oder weniger reine Kieselsäure (Quarzsand), mit Eisenoxyd, Kalk, Kaolin (Kaolinsand), Feldspat (Feldspatsand) usw. als Verunreinigungen. Ein geringer Tonerde-, Kalk- oder Alkalien-Gehalt ist auch für beste Gläser nicht schädlich, speziell die Tonerde für manche Glasarten sogar erwünscht (s. tonerdehaltige Silicate). Dagegen richtet sich die Bewertung eines Sandes in erster Linie nach dem Eisengehalt hinsichtlich der zu erzeugenden Glassorte. Einen ungefähren Anhalt dürften folgende Angaben geben (R. Dralle, Die Glasfabrikation I, 140): Krystall und optisches Glas verlangen eigentlich vollkommene Eisenfreiheit; sind die anderen Rohmaterialien sehr rein, so dürfte sich jedoch mit einem Sand bis zu 0,02⁰/₀ zwar kein brillanter, aber doch brauchbarer Krystall erzeugen lassen (nach Le Renier beträgt der Eisengehalt bei erstklassigem Sand 0,005—0,015⁰/₀, für Hohlglas steigt er bis 0,04⁰/₀). Bei Spiegelglas ist schon ein etwas größerer Gehalt an Eisenoxyd zulässig; mit 0,2⁰/₀ dürfte die obere Grenze einigermaßen richtig angegeben sein. Für Fensterglas und gewöhnliches Weißhohlglas

sollte der Eisengehalt nicht über 0,5%₀ sein, eine Grenze, die jedoch manchmal überschritten wird. Beim Flaschenglas wird absichtlich eine bestimmte Färbung wesentlich durch Eisenoxyd hervorgerufen; insofern kann der Sand einen schwankenden Gehalt hiervon von 0,5–7%₀ enthalten.

Die Beurteilung eines Sandes erfolgt zweckmäßig zunächst durch Vorprüfungen; nur wenn diese ungünstig ausfallen, werden sie durch eine Analyse ergänzt. Bei der Prüfung mit dem Auge und dem Vergrößerungsglas (etwa 50 fach) zeigt reiner Sand nur durchsichtige, farblose Quarzkörner, dagegen ist eisenhaltiger Sand gelb bis rot gefärbt, auch dunkle Beimengungen sind meist eisenhaltig; glänzende Glimmerblättchen sowie Feldspatstückchen wird man ebenfalls erkennen. Bei einer Brennprobe — macht man sie quantitativ, so kann man zugleich den Glühverlust bestimmen — bleibt reiner Sand weiß, während bei größerem Eisengehalt eine rötliche oder graue Mißfärbung auftritt. Wird eine Schlämmprobe mit Wasser gemacht, so soll er dieses möglichst wenig trüben und sich rasch zu Boden setzen; leichtere Beimengungen, vor allem Ton, bleiben längere Zeit in der Flüssigkeit schweben. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Sand durch Schlämmen von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit werden kann, wird eine größere Probe mit viel Wasser aufgerührt, das trübe Wasser weggegossen und dieses Abschlämmen so lange wiederholt, bis das aufgegossene Wasser klar bleibt. Bestimmt man in dem ungeschlämmten und geschlämmten Sand die Verunreinigungen (Eisenoxyd usw.), so ersieht man aus einem konstatierten Analysenunterschied, wie weit durch einen Schlämmprozess eine Reinigung des Sandes erzielt werden kann. Einen annähernden Einblick in den Eisengehalt eines Sandes erhält man, indem man eine Probe von etwa 10 g mit Salzsäure auskocht; je nach dem Eisengehalt färbt sich dieselbe mehr oder weniger gelb, auch kann der Eisengehalt durch Zusatz von Rhodankalium mit einem anderen Sand, dessen Auszug unter ganz gleichen Bedingungen hergestellt wurde, annähernd colorimetrisch verglichen werden. Die Korngröße des Sandes ist insofern nicht gleichgültig, als zu feiner Sand beim Einlegen des Gemenges staubt, während grobkörniger Sand schwer schmilzt und „steiniges“ Glas verursacht. Die Korngröße wird durch Absieben mittels verschiedener Siebe bestimmt; nach Springers Untersuchungen haben gute, feinkörnige Glasschmelzsande eine Korngröße von etwa 0,25 mm und sollen nicht über 0,5 mm hinausgehen, dagegen gewöhnliche Glasschmelzsande nicht über 1,5 mm haben.

Zwecks vollständiger Untersuchung eines Sandes wägt man bei minderen Sandsorten 1–2 g, bei reineren 4–5 g des vorher in einer Achatschale möglichst fein geriebenen Sandes in einer gewogenen Platinschale oder in einem geräumigen Platintiegel ab, befeuchtet mit 10–20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 1:1, setzt 20–30 ccm reine Flußsäure hinzu, verrührt mit einem Platindrahte und läßt mit einem Platindeckel bedeckt auf einem schwach erwärmten Wasserbade stehen, bis kein sandiger Rückstand mehr zu bemerken ist. Dann wird auf dem Wasserbade abgedampft, vorsichtig auf einer Unterlage von Asbestpappe

erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen und der Rückstand nach gelindem Glühen gewogen. Man bringt ihn hierauf nach Zusatz von 3—4 ccm HCl (spez. Gew. 1,1) und viel Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung und bestimmt mit BaCl₂ die vorhandene Schwefelsäure. (Ist die Lösung nicht klar, so muß von dem Rückstand abfiltriert werden; wenn sich derselbe auch bei nochmaliger Behandlung mit HF und H₂SO₄ nicht löst, so bringt man ihn durch Schmelzen mit KHSO₄ in Lösung.) Aus der Gewichts-differenz (Abdampfrückstand — SO₂) ergibt sich die Gesamtmenge der Basen; sie können im Filtrat von BaSO₄ — nach Entfernung des Bariumchlorids — im einzelnen festgestellt werden, wobei man die Alkalien aus der Differenz ermittelt. — Die Menge der Kieselsäure selbst ergibt sich, wenn man außer der Summe der Basen noch den Glühverlust quantitativ bestimmt hat, aus der Differenz; soll sie direkt festgestellt werden, so schließt man etwa 1 g des feingeriebenen Sandes mit kohlen-saurem Natronkali auf und verfährt zur Abscheidung und Bestimmung der Kieselsäure wie bei der Analyse des Glases.

Die genaue Bestimmung des Eisenoxydgehaltes bildet zu-meist den wichtigsten Bestandteil der Sanduntersuchung. Bei minder reinem Sand schließt man 1—5 g mit H₂SO₄ und HF auf, schmilzt den Rückstand mit KHSO₄ zwecks Zerstörung etwaiger organischer Substanz, löst die Schmelze in Wasser und titriert nach der Reduktion mit Zink mittels n/10-, besser n/50-KMnO₄. Allein bei sehr reinen Sandmustern gibt diese Methode keine verläßlichen Resultate. Nach den Versuchen von Adam läßt sich die von Lunge für die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen in Schwefelsäure und Aluminiumsulfat ausgearbeitete Methode (Bd. I, S. 857 und dieser Band, S. 587) recht gut auch zur Ermittlung sehr kleiner Eisenmengen in Sand und anderen Rohmaterialien der Glas-, Email- und Tonwarenindustrie verwenden. Man schließt 1 g des feingepulverten Sandes wie vorher mit Schwefelsäure und reiner Flußsäure auf und erwärmt zum Schluß, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten versetzt man mit 1 ccm reiner konzentrierter HNO₃ und etwa 50 ccm H₂O, erwärmt bis zur vollständigen Lösung, verdünnt nach dem Erkalten auf 100 ccm und verfährt sodann mit 5 ccm dieser Lösung nach Bd. I, S. 857 (durch einen blinden Versuch wird der geringe Fe-Gehalt der Reagenzien bestimmt). — Springer verwendet folgende colorimetrische Eisenbestimmung für Sand und andere Rohstoffe der Glasindustrie: Man stellt eine Vergleichslösung her, indem man 0,35 g Mohrsches Salz (Eisenoxydul-ammoniumsulfat) in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure löst, mit Permanganat oxydiert und auf 500 ccm verdünnt; 1 ccm entspricht 0,1 mg Fe. Man bringt nun die zu prüfende Lösung, z. B. den wie vorher hergestellten und oxydierten schwefelsauren Sand-Rückstand, in einem geeigneten Meßzylinder auf 90 ccm Volumen und setzt 10 ccm Rhodankaliumlösung (10%) hinzu, wobei je nach dem Eisengehalt eine mehr oder weniger starke Rotfärbung auftritt. Zugleich stellt man sich in einem zweiten gleichen Meßzylinder eine Vergleichslösung von ebenfalls 100 ccm

Volumen mit gleichen Mengen Säuren usw., Wasser und Rhodankalium her. Diese Vergleichslösung muß, wenn alle Flüssigkeiten eisenfrei sind, zunächst farblos bleiben; nun läßt man hierzu — am besten aus einer Bürette — von der oben beschriebenen Eisenlösung (1 ccm = 0,1 mg Fe) so viel hinzutropfen, bis nach wiederholtem Umschütteln und Ergänzung der Volumina gleich starke Rotfärbung wie im ersten Meßgefäß eintritt; aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter läßt sich der Eisengehalt der zu prüfenden Substanz direkt berechnen.

Quarz und Feuerstein, sowie Kieselgur werden heutzutage selten mehr zur Glasschmelze benützt; denn bei ersteren muß ihrer Verwendung stets ein Sortieren, Glühen, Abschrecken und Zerkleinern vorausgehen, letztere ist meistens so feinpulverig, daß sie bei dem Einlegen im Glasofen stark stäubt. Die Untersuchung und Beurteilung dieser Rohstoffe erfolgt wie beim Sand. Quarzstücke und Feuersteinknollen werden zur Erlangung eines guten Durchschnittsmusters und zwecks leichterer Zerkleinerung in einem Tiegel scharf geglüht und dann in Wasser abgeschreckt, worauf eine weitere Zerteilung in gewöhnlicher Weise möglich ist.

Natürliche Silicate. Viele in der Natur vorkommende Silicate wie Feldspat, Kaolin, Ton, Granite, Trachyte, Basalte, Phonolithe, Obsidiane, Bimssteine, Laven, Mergel finden besonders für Flaschenglas, aber auch für sonstige gewöhnliche Glassorten ausgedehnte Verwendung. Wo sie billig zu beschaffen sind, bilden sie nicht bloß für Sand und Quarz, sondern infolge ihres Alkali- und Kalkgehaltes auch für diese Rohstoffe einen wohlfeilen Ersatz. Der in solchen Gesteinen meist vorhandene Tonerdegehalt wirkt, wenn nicht zu hoch, eher nützlich als schädlich; denn die Tonerde hindert die Neigung des Glases zum Entglasen („Rauwerden“) im Schmelzofen und bei der Verarbeitung vor der Lampe und erhöht die chemische Widerstandsfähigkeit des Glases (zahlreiche Beispiele hierfür s. R. Dralle, Glasfabrikation I, S. 58). In größerer Menge macht zwar die Tonerde das Glas schwerer schmelzbar, dagegen können kleine Quantitäten wenigstens in bestimmten Glassätzen sogar die Schmelzbarkeit erleichtern (Singer, Keram. Rundschau 1915, S. 66 ff. u. 1917, S. 142; Springer, Keram. Rundschau 1917, S. 283). Die Untersuchung der Silicate erfolgt wie beim Sand bzw. wie in den Kapiteln „Tonanalyse“ und „Glasanalyse“ näher beschrieben.

Künstliche Silicate, d. h. Glasscherben, Abfallglas, Bruchglas, manchmal auch Wasserglas, bilden vielfach ein wertvolles Zusatzmaterial zum Glasgemenge. Die Abfälle müssen aber für reines Glas gut sortiert und eventuell gewaschen, für ordinäres farbiges Glas wenigstens nach den Farben sortiert werden. Bei Verwendung von Glasscherben unbekannter Herkunft kann auch eine Analyse von Vorteil sein.

2. Borsäure und Borate.

Borsäure dient zur Erzeugung von Krystallglas, optischem Glas, Farbglas, Spezialgläsern (chemische Geräte-, Thermometer-, Zylindergläser), Glasmalerfarben. Sie wird als wasserhaltige und wasserfreie

Borsäure, als wasserhaltiger und wasserfreier Borax, selten in Form natürlich vorkommender Borate verwendet.

Die **Borsäure** kommt meist in raffiniertem Zustand mit mindestens 99% H_3BO_3 , selten als Rohborsäure mit 80–90% H_3BO_3 zur Verwendung. Raffinierte Borsäure soll nur geringe Mengen von Sulfaten, Chloriden sowie unlöslichen Bestandteilen und nur Spuren von Eisenoxyd enthalten. Man überzeugt sich von der Reinheit, indem man 5–10 g Borsäure in heißem Wasser löst, filtriert und den unlöslichen Rückstand bestimmt; das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in der einen Hälfte auf Chloride, in der anderen Hälfte auf Schwefelsäure geprüft. Der Fe-Gehalt wird colorimetrisch ermittelt, indem man 3–5 g Borsäure in reiner Platinschale mit Flußsäure und Schwefelsäure abdampft und weiter wie beim Sand verfährt.

Eine quantitative Analyse der raffinierten Borsäure wird meist nur indirekt ausgeführt, indem man in einer Probe wie vorher den unlöslichen Rückstand, sowie eventuell Chloride und Sulfate bestimmt und das hygroskopische Wasser durch 2stündiges Trocknen bei 50° und 12 Stunden Stehen über konzentrierter Schwefelsäure feststellt. Die direkte Bestimmung des H_3BO_3 -Gehaltes kann, wenn nötig, maßanalytisch nach der von Jörgensen angeregten Methode von Hönig und Spitz durchgeführt werden (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 549; 1896). Man wägt 0,5–1 g Borsäure genau ab, löst in ungefähr 50 ccm Wasser, das durch Auskochen von Kohlensäure befreit wurde, setzt 50 ccm Glycerin und einige Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit CO_2 -freier Natron- oder Barytlauge bis zur Rotfärbung; nun setzt man noch 10 ccm Glycerin hinzu, wodurch meist Entfärbung eintritt, titriert weiter auf Rot, setzt abermals 10 ccm Glycerin zu usw., bis auf erneuten Zusatz derselben die rote Farbe nicht mehr verschwindet, was der Fall ist, wenn auf 1 Mol. H_3BO_3 1 Mol. NaOH in der Lösung vorhanden ist. Da das Glycerin oft sauer reagiert, so muß es vor Gebrauch mit Natronlauge neutralisiert werden.

Die **Rohborsäure** enthält neben hygroskopischem Wasser (1,5 bis 6,2%) noch 3,8–15,5% Verunreinigungen (SiO_2 , H_2SO_4 , die schwefelsauren Salze von NH_3 , Mg, Ca, Na, K, Fe, Al, ferner NH_4Cl , MnO, organische Stoffe. Da diese Verunreinigungen mit Ausnahme von H_2SO_4 und geringer Menge NH_4Cl in absolutem Alkohol unlöslich sind, so pflegt man häufig das hygroskopische Wasser und den in Alkohol unlöslichen Rückstand zu bestimmen, so daß sich die H_3BO_3 aus der Differenz ergibt. Man trocknet nach Zschimmer (Chem. Ztg. 25, 67; 1901) eine gewogene Menge Rohborsäure 2–4 Stunden bei 50° und hierauf noch 12 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator; der Gewichtsverlust entspricht dem hygroskopischen Wasser. Die getrocknete Probe wird sodann in absolutem Alkohol gelöst, durch ein mit Glaswolle beschicktes de Koninksches Filtrierröhrchen gegossen und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrierröhrchen wird vor und nach dem Filtrieren unter Durchsaugen von trockener Luft bei 50° bis zum konstanten Gewicht getrocknet; die Gewichts Differenz entspricht der Gesamtmenge der Verunreinigungen. Da jedoch bei 50° nicht alles hygroskopische Wasser und die Verunreini-

gungen in Alkohol nicht vollkommen unlöslich sind, fallen die für H_3BO_3 gefunden Werte um etwa 2% zu hoch aus. Es ist daher nach Zschimmer sowie nach Adam vorteilhafter, auch die Rohborsäure maßanalytisch zu bestimmen, wenn es auf große Genauigkeit ankommt; da aber Rohborsäure in der Glastechnik fast gar nicht verwendet wird, so sei von der Wiedergabe dieser Verfahren abgesehen, eventuell genügt für technische Zwecke die obige Methode.

Zur Bestimmung der Verunreinigungen löst man 2–3 g Rohborsäure in warmem Wasser, filtriert den unlöslichen Rückstand ab, versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, scheidet in der einen Hälfte durch wiederholtes Abdampfen die Kieselsäure ab und fällt in der zweiten Hälfte Chloride und Schwefelsäure aus. Eine andere Probe dampft man mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure zur Trockne ab, löst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, bestimmt in der einen Hälfte der Lösung Eisenoxyd, Tonerde, Kalk und Magnesia, in der zweiten Hälfte Kali und Natron.

Borax. Er wird meist als raffinierter Borax angewendet, da Rohborax oft bis zu 38% Verunreinigungen ($NaCl$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, unlösliche Bestandteile hygroscopisches Wasser usw.) enthält. Der raffinierte Borax kommt einerseits in wasserfreiem, gebranntem Zustande in den Handel, andererseits in wasserhaltigem, krystallisiertem Zustande, und zwar sowohl als der gewöhnliche prismatische Borax $Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$ mit 47,2% Wasser, als auch der seltenere oktaedrische Borax $Na_2B_4O_7 + 5 H_2O$ mit 30,9% Wasser. Da also der Wassergehalt verschieden ist, zudem der wasserfreie Borax sehr viel Wasser anzieht, das hinsichtlich des Kaufwertes und im Glassatze wohl zu berücksichtigen ist — Verfasser fand in einem als „wasserfrei“ bezeichneten Borax einmal 25%, ein andermal sogar 45% Wasser — so wird in erster Linie der Wassergehalt geprüft; 1 g gepulverter Borax wird in einem gewogenen, bedeckten Platintiegel anfangs gelinde, allmählich stärker bis zu schwachem Glühen erhitzt, die Gewichts-differenz ergibt das Wasser. Die Prüfung auf Reinheit und die Ermittlung der vorhandenen Verunreinigungen erfolgt wie bei der Borsäure; als direkte Verfälschung käme besonders ein Gehalt an Soda in Betracht, der sich beim Behandeln mit Säuren zeigen würde. Färbende Metalloxyde in wesentlichen Mengen würden sich in der Schmelzprobe bei der Wasserbestimmung zeigen.

Die quantitative Analyse des Boraxes wird meist indirekt ausgeführt, indem Wasser und Verunreinigungen bestimmt und der Gehalt an $Na_2B_4O_7$ aus der Differenz errechnet wird. Eine direkte Borsäurebestimmung kann nach der Methode von Rosenblatt-Gooch gemacht werden. Alkali- und Erdalkaliborate geben bei der Destillation mit Methylalkohol und Essigsäure alles Bor als Borsäuremethylester ab. Fängt man den Ester über einer gewogenen Menge Kalk bei Gegenwart von Wasser auf, so entsteht Calciumborat. Verdampft man nun zur Trockne, glüht und wägt, so gibt die Gewichtszunahme die Menge von B_2O_3 an. Die genaue Ausführung und entsprechende Apparatur siehe Treadwell, Quant. Analyse 1921, 364. Noch gebräuchlicher ist das titrimetrische Borsäure-Bestimmungsverfahren nach Höni g und Spitz (s. Borsäure, S. 1013)

indem in Boraten die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin und Phenolphthalein als Indicator mit Natronlauge gemessen wird. Bei diesem Verfahren läßt sich zugleich auch das Natron bestimmen — sofern es sich nun nicht gewichtsanalytisch durch Abdampfen mit 10 ccm Flußsäure und 2 ccm Schwefelsäure (1:1) als Na_2SO_4 feststellen läßt. Etwa 30 g des zu untersuchenden Salzes werden mit ausgekochtem Wasser zu 1 l gelöst. In 50 ccm der klaren Lösung bestimmt man das Natron mit Hilfe von Methylorange und $n/2$ -Säure, 1 ccm = 0,0155 g Na_2O ; auch Wörle (Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Borsäure, Doktor-Dissertation, München 1915) weist neuerdings darauf hin, daß sich der Alkaligehalt des Boraxes nach diesem Verfahren — er nimmt $n/10$ -HCl — sehr genau feststellen läßt (0,3427 g Borax verbrauchen theor. 17,94 ccm $n/10$ -HCl). — Zu dieser gegen Methylorange neutralen Lösung werden 2—3 Tropfen Phenolphthalein und 50 ccm Glycerin zugefügt und nun $n/2$ -NaOH bis zur Rotfärbung einfließen lassen. Man setzt so lange je 10 ccm Glycerin und $n/2$ -NaOH zu, bis ein erneuter Glycerinzusatz die Rotfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. 1 ccm $n/2$ -NaOH entspricht 0,0175 g B_2O_3 (nach der Gleichung $\text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). — Nach Sprechsaal 1911, 551 kann man auch mit $n/1$ -HCl und $n/1$ -KOH titrieren. Erhält man dann bei der Analyse mehr Na_2O als zur Bindung des gefundenen B_2O_3 nötig ist, so wird dasselbe als Na_2CO_3 berechnet. Es ist üblich aus dem prozentigen Gehalt an B_2O_3 das krystallisierte Salz zu berechnen: $\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,7307 = \% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Ist das Salz wasserärmer, so ist diese Zahl größer als 100.

Natürliche Borate, wie Borocalcit (Pandermit) und Boronatrocalcit, werden wegen ihrer Verunreinigungen in der Glasindustrie fast nie direkt verwendet; zu ihrer Untersuchung haben Hönig und Spitz ebenfalls Verfahren ausgearbeitet, welche an der schon zitierten Stelle angegeben sind.

Als **Borersatz** wurde Soda angepriesen, andere Ersatzstoffe erweisen sich vielfach als Kieselfluornatrium; solche Stoffe sind an ihren Reaktionen vom echten Borax leicht zu unterscheiden. Für die Glasschmelze haben solche Ersatzmittel wenig Wert, sie können wohl den Borax als Flußmittel bis zu einem gewissen Grade vertreten, niemals aber dem Glase die gleichen charakteristischen Eigenschaften wie durch die Borsäure verleihen.

3. Alkalische Flußmittel.

Der billigste Stoff, das Steinsalz, kann unmittelbar zur Glasschmelze nicht dienen; es wird aber wegen seiner Verdampfung oft als Läuterungsmittel (siehe später S. 983) verwendet. Am häufigsten benutzt man Pottasche, Soda, Sulfat; erstere meist für Krystallgläser, Soda für Gläser mittlerer Qualität, Sulfat für gewöhnliche Gläser. Außerdem werden noch die beiden Alkalinitrate als Fluß-, Läuterungs- und Oxydationsmittel verwendet (siehe Färbungs- und Entfärbungsstoffe, S. 984). Kryolith und Kieselfluornatrium als Trübungsmittel (s. S. 979); über Borax siehe S. 967.

Die **Pottasche** ist nach Ursprung und Art ihrer Erzeugung verschieden rein; es werden in der Glasindustrie die verschiedensten Sorten der Pottasche verwendet, zwar selten mehr die Holzpottasche, weniger häufig auch Wollschweißpottasche, dagegen sehr viel einerseits die Melassepottasche als Abfallprodukt der Rübenzuckerfabrikation, andererseits Mineral- oder Magnesia-Pottasche, welche, nach dem Elektrolyse- und dem Magnesia-Verfahren aus Staßfurter Mineralien hergestellt, sowohl in wasserfreiem als auch in wasserhaltigem Zustand mit $1\frac{1}{2}$ bzw. 2 Mol. $H_2O = 17,4$ bzw. $20,7\%$ Wasser im Handel vorkommen. Zu beachten ist zunächst ein größerer Gehalt an kohlensaurem Natron besonders in der Melassepottasche, während die Staßfurter Pottaschen hiervon fast frei sind. Zur Erzeugung reinen Kaliglasses kann natronsalzhaltige Pottasche daher nicht dienen, dagegen ist für andere Gläser ein kleiner Sodagehalt sogar erwünscht, weil solche Pottasche leichter schmilzt. Chloride und Sulfate sind in kleinen Mengen nicht schädlich, ja sie können sogar wegen ihrer Verdampfung zur Läuterung des Glases beitragen, was beim Gebrauch verschiedener Pottaschen wichtig ist (Springer, Sprechsaal 1919, Nr. 40); in größeren Mengen dagegen sind sie ein nutzloser Ballast, Sulfate können sogar zur Bildung von Glasgalle Veranlassung geben. Nach Springers Untersuchungen enthält die Melassepottasche meist etwas Kaliphosphat (etwa $1,5\%$), das aber nicht schädlich ist. Durch die im Wasser unlöslichen Bestandteile könnten größere Mengen von Tonerde und Eisenoxyd in die Glasmasse gelangen; ferner dürfen im Rückstand keine groben Schamottestückchen u. dgl. vorhanden sein, weil dieselben Anlaß zu steinigem und schlierigem Glas geben. Für Krystallglas wird natürlich möglichst wenig Eisen verlangt. Wichtig ist der Wassergehalt der Pottasche, da sie einerseits sehr hygroskopisch ist, andererseits auch als Hydratpottasche verwendet wird; zur Prüfung muß man ein gutes Durchschnittsmuster nehmen, da gerade die zusammengebackenen Knollen mehr Feuchtigkeit enthalten; so hatte nach einer Prüfung ein von der gleichen Pottasche abgeseibtes Pulver $5,8\%$, eine zusammengebackene Masse $21,5\%$ Wasser!

Die Untersuchung der Pottasche erfolgt nach der in Bd. I, S. 1050 gegebenen Anleitung¹⁾. Zur ständigen Überwachung genügt es, den Wassergehalt und unlöslichen Rückstand zu bestimmen, auf Chloride und Sulfate zu prüfen, ferner alkalimetrisch den Titer festzustellen, indem 3,45 g Pottasche abgewogen, mit n_{11} -HCl titriert werden: 1 ccm = 2% „Pottasche“, endlich den Eisengehalt zu kontrollieren, was colorimetrisch, wie beim Sand angegeben, geschieht. Im Handel werden vielfach die alkalimetrische Grädigkeit oder gar der gesamte Alkalisalzgehalt als „Prozente“ Pottasche angegeben; allein die Güte einer Pottasche, speziell für die Glasschmelze, ist in erster Linie abhängig von einem möglichst hohen Gehalt an Kaliumcarbonat, wobei aber auch das als Silicat und Phosphat vorhandene Kali ins Glas eingeht. Wie Natriumcarbonat zu bewerten ist, wurde schon erwähnt, dagegen ist das als Chlorid und Sulfat vorhandene Kalium ziemlich

¹⁾ Über einfache titrimetrische Bestimmung des Sodagehaltes in der Pottasche s. Springer, Sprechsaal 1921, 328.

wertlos. Daraus folgt, daß für die Einrechnung einer Pottasche in den Glassatz nur eine Gesamtanalyse eigentlichen Wert besitzt.

Als Ersatz für Pottasche wurden kohlenaurer Baryt und Wasserglas in Mischung mit anderen Alkalien angeboten, worauf hier nur hingewiesen sei.

Soda. Die wasserhaltige Krystallsoda mit 10 Mol. = 63% Wasser wird nie verwendet, sondern nur die calcinierte Soda. Auch hier ist man von dem Gebrauch der unreineren Leblanc- oder Sulfat-Soda fast ganz abgekommen und zu der viel reineren Solvay- oder Ammoniak-Soda übergegangen. Über die Unterscheidung zwischen leichter und schwerer Soda herrscht in der Glasindustrie oft große Unklarheit, indem bald Solvay- bzw. Leblancsoda, bald die wasserfreie bzw. wasserhaltige Soda darunter verstanden wird. Die einzig richtige Unterscheidung gründet sich auf das Litergewicht (siehe Bd. I, S. 951), in der chemischen Zusammensetzung braucht kein Unterschied vorhanden zu sein. Doch ist die schwere Soda oft hochprozentiger und reiner, ferner schmilzt sie infolge ihrer dichten Masse gleichmäßiger und ruhiger (Springer, *Keram. Rundschau* 1916, Nr. 3). Die Soda kann ähnliche Verunreinigungen wie die Pottasche enthalten an Chloriden und Sulfaten, sowie Eisenoxyd und unlöslichen Rückständen, auch sind dieselben in der gleichen Weise zu bewerten. Der Eisengehalt soll in guter Soda höchstens 0,02% betragen, für Krystallglas können noch höhere Anforderungen gestellt werden. Zu beachten ist, daß die Sodafabriken auch eine Ammoniak-soda in Mischung mit 8—10% Sulfat herstellen wegen der besseren Einschmelzung und Läuterung; freilich kann die Soda mit Glaubersalz und Kochsalz in größeren, für die Glasschmelze schädlichen Mengen verfälscht sein. Endlich ist noch der Wassergehalt zu berücksichtigen; obgleich die Soda weniger hygroskopisch ist als die Pottasche, so kann doch ihr Feuchtigkeitsgehalt auch sehr schwanken; bei 2% ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig, bis zu 10% kann sie beim Lagern an feuchter Luft leicht aufnehmen. Bezüglich der Farbe soll gute Soda rein weiß sein, gelbliche oder rötliche Farbe zeigt höheren Eisengehalt an, doch kann auch eine weiße Soda bei schlechter Carbonatierung viel Eisen enthalten.

Die Untersuchung der Soda beschränkt sich zunächst auf Feststellung ihrer Verunreinigungen und des Wassers sowie des Eisengehaltes auf colorimetrischem Wege. Die Grädigkeit wird wie bei der Pottasche bestimmt; werden 2,65 g Soda abgewogen, so entspricht 1 ccm $n_{1/1}$ -HCl = 2% „ Na_2CO_3 “. Nähere Einzelheiten über dieses Verfahren sowie die vollständige qualitative Analyse der Soda siehe Bd. I, S. 946. Im allgemeinen gilt für ihre Bewertung für die Glasindustrie: die Soda soll feinpulverig und trocken sein, damit sie sich gut mischen läßt, soll möglichst hohen Gehalt an Na_2CO_3 , dagegen möglichst wenig Verunreinigungen besitzen (mit der für Kochsalz und Sulfat gemachten Einschränkung).

Als Soda-Ersatzstoffe wurde schon kaustizierte Soda (Ätznatron), Kieselfluornatrium und Glaubersalz angeboten, ferner sogenannte Soda-kompositionen, die neben wenig Soda viel Steinsalz, auch Baryt, Kalk- und Flußspat sowie Glaubersalz enthalten. (Springer, *Sprechaal* 1920, S. 310.)

Sulfat. Selten wird wasserhaltiges, fein krystallisiertes Glaubersalz mit 10 Mol. = 55,9% H_2O verwendet, weil von ihm über die doppelte Menge genommen werden müßte und weil es zur Verdampfung des Wassers viel Wärme verbraucht. Meist dient das aus Kochsalz und Schwefelsäure hergestellte calcinierte Sulfat. Ferner ist im Gebrauch das fast vollkommen eisenfreie Hargreaves-Sulfat. Bisulfat wurde für die Glasschmelze in letzter Zeit auch schon vorgeschlagen, würde aber wegen seines geringen Natron- und hohen Schwefelsäuregehaltes Schwierigkeiten bei der Schmelze machen (Springer, Keram. Rundschau 1917, S. 67). Sehr grobes Sulfat mit geringem Eisengehalt wird als Nebenprodukt in den Kalifabriken gewonnen. Oft findet auch gelblich gefärbtes, chromhaltiges Sulfat mit 1–3% Na_2CrO_4 , das in der Chromsalzindustrie anfällt, Verwendung besonders für Flaschenglas.

Bei der Bewertung des Sulfats für die Glasindustrie gilt: Es soll rein weiß sein, höchstens mit schwach grünlichgelbem Stich; bräunlich gefärbte Stücke weisen meist nicht auf einen höheren Eisengehalt, sondern auf Überhitzung hin. Es soll feinkörnig und mürbe sein, größere Klumpen mit krystallinischem Kern sowie schmutziggroße Farbe zeigen unvollständige Umwandlung des Kochsalzes an. Der Gehalt an Na_2SO_4 soll 95–97% betragen. An Verunreinigungen kommen in Betracht: Kochsalz, wovon nicht mehr wie 0,5–1% und freie Säure, wovon nicht mehr als 1–2% enthalten sein sollen, beide sind unnötiger verdampfender Ballast; unlöslicher Rückstand kann bis 1% vorhanden sein, bestehend aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . Eisen ist meist als Sulfat, selten als Oxyd vorhanden, dagegen kann das bei der Herstellung von Salpetersäure als Rückstand verbleibende Bisulfat kleine Splitterchen von Fe_3O_4 von den eisernen Retortenwänden enthalten, was besonders berücksichtigt werden muß. Der Eisengehalt sollte möglichst gering sein, z. B. für Spiegelglas nur 0,02%; solches Sulfat wird aus möglichst eisenarmem Kochsalz in Bleipfannen erhalten; während Eisenpfannensulfat etwa 0,07–0,13% Fe enthält, schwankt der Gehalt bei Bleipfannensulfat zwischen 0,01–0,03% Fe; auch Hargreaves-Sulfat ist sehr eisenarm; neuerdings kommt extra gereinigtes Sulfat vor mit nur 0,0009% Eisenoxyd, das sich sogar zur Herstellung von Ia. Krystallglas statt Soda eignen soll (Killer, Allgemeine Glas- und Keram-Industrie 1919, Nr. 21/22). Frisch hergestelltes Sulfat enthält zwar nur einige $\frac{1}{10}$ % Wasser, allein bei längerer Lagerung, besonders an feuchten Orten, kann es mehrere Prozent Wasser anziehen, wobei es klumpig und hart wird (Verfasser fand im Innern eines Glaubersalzhaufens 1,5%, an der oberen steinharten Schicht 4% H_2O); solch hart gewordenes Sulfat kann nach feiner Mahlung und Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes wieder gebraucht werden.

Die Prüfung des Glaubersalzes zur gewöhnlichen Überwachung geschieht durch Feststellung der vorher genannten Verunreinigungen nach den üblichen Verfahren. Für fortlaufende genauere Kontrollen benützt Springer folgende einfache quantitative Methode: Man bestimmt in 10 g zuerst durch gelindes Glühen den Verlust an H_2O und SO_3 , löst dann in Wasser und fällt, ohne das Unlösliche abzufiltrieren

mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$; der gesamte Niederschlag samt Rückstand wird dann filtriert, gegläht und gewogen, er gibt (ohne Magnesia, welche meist nur in sehr geringer Menge vorkommt), das gesamte „Nichtnatron“ an. Die Differenz kann als Natriumsulfat betrachtet werden einschließlich NaCl , welches man eventuell noch eigens bestimmt; für farblose Gläser müßte der Eisengehalt noch gesondert ermittelt werden. — Über die vollständige quantitative Analyse des Sulfats siehe Bd. I, S. 896. Über Sulfat - Wasserglas - Mischungen siehe Springer, Sprechsaal 1920, S. 21.

4. Erdalkalien und Metalloxyde.

Hier kommen in erster Linie die kalkhaltigen Rohstoffe in Betracht, vor allem kohlenaurer Kalk, seltener Flußspat, dann kohlenaurer, seltener schwefelsaurer Baryt, ferner Bleioxyd meist in Form von Mennige, endlich manchmal Zinkoxyd.

Kalk wird heutzutage selten mehr in Form des gebrannten und an der Luft infolge Wasseraufnahme zerfallenen Kalkhydrates verwendet; bei demselben wäre eine fortlaufende Kontrolle des Glühverlustes an H_2O eventuell CO_2 nötig, eine vollständige Untersuchung würde sich ähnlich wie beim kohlenauren Kalk vollziehen. Meist wird dieser in Form von Kalkspat, Marmor, Kreide, Kalkmergel nach feiner Mahlung benutzt, da gerade die seiner Verwendung auftretende CO_2 -Entwicklung auf die Schmelze günstig wirkt. Bei der Bewertung des Kalkes für die Glasindustrie gilt: Er soll weich sein, damit er sich fein mahlen läßt. Die Farbe reiner Kalke ist im allgemeinen weiß, doch kann auch mißfarbiger Kalk für die Krystallglasschmelze wohl brauchbar sein, wenn die Färbung nicht vom Eisenoxyd, sondern von organischen Stoffen (Bitumen) herrührt. Dies zeigt sich dann schon bei einer Brennprobe, wobei ein solcher Kalk sich reinweiß brennen wird. Sonst soll der Kalk natürlich im allgemeinen möglichst reich an CaCO_3 sein. Als Nebenbestandteile und Verunreinigungen kommen in Betracht: Kieselerde (Sand, kieselsaurer Kalk), Tonerde und Magnesia; in kleineren Mengen sind diese Stoffe nicht schädlich, erst in größeren Mengen machen sie das Glas schwerer schmelzbar, doch werden für ordinäre Gläser auch Kalke mit hohem Tonerdegehalt verwendet. Eisen- und Manganoxyd sind für farblose Gläser sehr unerwünscht; guter Kalkspat enthält nicht mehr als 0,1% Fe_2O_3 , in den besten Sorten findet man unter 0,01% Fe_2O_3 ; ein kleiner Manganengehalt wäre selbst für Krystallglas nicht schädlich, ein größerer Gehalt an Eisen- und Manganoxyd kann für gewöhnliche Gläser, besonders farbiges Flaschenglas gleichgültig, eventuell sogar erwünscht sein. Zuweilen kann ein Kalk auch Baryt enthalten, was nur günstig wäre, ferner Gips, der aber Galle bildet, Schwefelkies, der Mißfärbungen verursacht, fluß- und phosphorsaurer Kalk sowie Alkalien, die in kleinen Mengen nicht schädlich sind.

Für die Untersuchung des Kalkes, der zur Glasbereitung dienen soll, läßt sich ein allgemeiner Analysengang nicht aufstellen, derselbe muß sich nach dem Ausfall der qualitativen Proben und der Art der Verwendung

richten. Für reine Kalke genügt, besonders für laufende Kontrollen, im allgemeinen die Feststellung des Glührückstandes, der nach eventuellem Abzug des in HCl Unlöslichen als CaO (theor. 56,03%) betrachtet werden kann. Wie eine vollständige quantitative Analyse des Kalkes ausgeführt wird, darüber siehe Bd. I, S. 977. — Oft wird nur nach dem Eisengehalte gefragt, den man in einer Probe von 2–5 g bestimmt. Ist dieselbe in HCl ohne größeren und besonders nicht bräunlichen Rückstand löslich, so kann man das Eisen in der Lösung direkt colorimetrisch bestimmen. Bleibt aber ein größerer, besonders auch bräunlich gefärbter Rückstand, der noch einen ziemlichen Eisengehalt vermuten läßt, so fällt man in der Lösung ohne Filtration des Rückstandes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Ammoniak, filtriert und verascht im Platintiegel, zersetzt mit Flußsäure, verdampft zur Trockne mit Schwefelsäure (eventuell ist noch ein Schmelzen mit KHSO_4 nötig) und bestimmt dann in der Lösung das Eisen bei größeren Mengen mit Permanganat, bei kleineren Mengen colorimetrisch.

Über flußsauren Kalk (Flußspat) und phosphorsauren Kalk (Knochenasche usw.) siehe Trübungsmittel S. 978 u. 980.

Baryt. Baryt macht das Glas leichter schmelzbar wie Kalk, erhöht seine Schwere und seinen Glanz, macht es aber weniger widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse; deshalb kann Baryt auch bis zu einem gewissen Grade einen Ersatz für die alkalischen Flußmittel bilden (Springer, *Keram. Industrie* 1918, 8 ff.). Selten wird schwefelsaurer Baryt (Schwerspat) verwendet, sondern meist kohlen-saurer Baryt entweder in Form des natürlichen Witherits oder als gefällter kohlen-saurer Baryt, der in verschiedenen Reinheitsgraden im Handel vorkommt. Der Baryt kann ähnliche Nebenbestandteile und Verunreinigungen enthalten wie der Kalk, außerdem noch Kalk und Strontian, die in kleineren Mengen nicht schädlich sind. Natürlich soll der Prozentgehalt an BaCO_3 möglichst hoch sein; die Bestimmung desselben wird nach dem Auflösen in HCl und der Abscheidung mit H_2SO_4 in bekannter Weise als BaSO_4 ausgeführt. Für farbloses Glas soll wie beim Kalk der Eisengehalt möglichst niedrig sein; dem Verfasser kam sogar der merkwürdige Fall vor, daß ein als „reinsten gefällter kohlen-saurer Baryt“ bezeichnetes Material optisches Glas bläulich färbte, wobei dann die Untersuchung kleinste Mengen Kobalt-oxyd als Verunreinigung ergab.

Bleioxyd. Es wird meist als Mennige, seltener als Bleiglätte oder andere Bleiverbindungen ins Glas eingeführt. Man nimmt deshalb Mennige statt Glätte, weil erstere reiner, besonders frei von metallischem Blei ist (Dralle, *Die Glasfabrikation* I, S. 179). Da die Mennige nur für hochwertiges Krystallglas, Optik usw. verwendet wird, muß sie frei sein von allen verunreinigenden und färbenden Bestandteilen. Nicht selten sind Beimengungen von Sand und Ton, als grobe Verfälschung auch Eisenoxyd (Eisenmennige) bzw. Ziegelmehl, ferner Zinnoxid, Bleisulfat und besonders größere Mengen von Barytweiß BaSO_4 , sogenannte Anstreichmennige (dem Verfasser lag eine von einer Krystallglasfabrik gekaufte Mennige mit 75% BaSO_4 vor, die Mennige einer Emailfabrik enthielt 35% BaSO_4); diese Stoffe würden natürlich den

Schmelzprozeß ganz erheblich stören. Endlich können noch Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 vorhanden sein, von denen vor allem die beiden letzteren färbend wirken.

Zur Untersuchung der Mennige löst man nach Beck etwa 10–20 g auf, indem 10 g in einem geräumigen Becherglas mit etwas Wasser angefeuchtet, darauf mit 8–10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und tropfenweise mit 2 ccm H_2O_2 (30%) versetzt werden. Nach der Lösung verdünnt man auf 50 ccm, kocht 1 Stunde, filtriert nach mehrstündigem Stehen vom Unlöslichen ab, wäscht mit heißem Wasser aus und bestimmt durch gelindes Glühen den Rückstand. Soll derselbe noch weiter, besonders auf BaSO_4 untersucht werden, so wird er mit Soda geschmolzen und in bekannter Weise behandelt. Im Filtrat wird mit H_2SO_4 das Blei ausgefällt und durch Eindampfen und Abrauchen usw. vollständig abgeschieden; im Filtrat vom Bleisulfat können die Verunreinigungen in bekannter Weise bestimmt werden, wobei bei sehr reiner Mennige und genauer Untersuchung 100–600 g gelöst werden.

Nach Sacher (Chem. Ztg. 32, 62; 1908) wird die Mennige mit Salpetersäure und Formaldehyd zersetzt. Man bringt zu 20 g Mennige etwa 20 ccm Wasser und 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) sowie 3 ccm Formaldehyd, erwärmt mäßig, dampft die HNO_3 ab, löst den Rückstand in heißem Wasser, filtriert ab und bestimmt durch gelindes Glühen und Wägen das Ungelöste.

Zur Bestimmung des Fe_2O_3 in der Mennige wird mit 20 g Mennige wie vorher verfahren, ein eventueller Rückstand samt Filter in einem Platingeß verascht und das darin vorhandene Fe_2O_3 mit etwas Flußsäure und Schwefelsäure in Lösung gebracht. Das Filtrat vom Ungelösten wird mit 14 ccm H_2SO_4 (1:1) versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit der durch Aufschließen des Rückstandes erhaltenen Lösung vereinigt und auf 500 ccm verdünnt. In dieser Flüssigkeit wird das Fe_2O_3 colorimetrisch bestimmt.

Zur Feststellung des CuO-Gehaltes wird mit 20 g Mennige ebenso verfahren, das Pb als PbSO_4 abgeschieden, das Filtrat auf 20 ccm abgedampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und colorimetrisch mit einer ammoniakalischen Kupferlösung von bekanntem Gehalte verglichen.

Ein Gehalt der Mennige an Manganoxyd würde beim direkten Kochen derselben mit reiner, starker HNO_3 durch die Violettfärbung angezeigt.

Eine quantitative Bestimmung des in der Mennige enthaltenen PbO bzw. Pb_3O_4 wird meist direkt nicht ausgeführt, sondern dessen Gehalt aus der Differenz erschlossen. — Soll der überschüssige Sauerstoff bzw. der PbO_2 -Gehalt in der Mennige bestimmt werden, so geschieht das nach Beck am besten nach der Methode von Topf und Diehl (Dingl. polyt. Journ. 242, 196; Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 296; 1887) mittels Jodkalium und Na-Thiosulfat-Lösung, ist aber auch nach der Methode von Lux (ebenda 19, 153; 1880) möglich mittels Oxalsäure und Kaliumpermanganat (die Ausführung siehe Treadwell, Quant. Anal. 1921, 532 u. 573).

Zinkoxyd wird heutzutage öfters für physikalische und chemische Spezialgläser verwendet; es wird meist in Form der verschiedenen Sorten des Zinkweiß (Schneeweiß, Kronenweiß usw.) in das Glas eingeführt, bei welchem es auf einen möglichst hohen Gehalt an ZnO , eventuell möglichst geringen Gehalt an Fe_2O_3 ankommt. Zunächst ist der Glühverlust (H_2O , CO_2) festzustellen, dann ein eventuell in HCl unlöslicher Rückstand (Barytweiß, Ton, Sand). Der Fe -Gehalt wird colorimetrisch ermittelt. Zur Zn -Bestimmung löst man in verdünnter Essigsäure, filtriert das Ungelöste ab, neutralisiert die Lösung, versetzt mit Na -Acetat und einigen Tropfen Essigsäure und fällt mit H_2S . Das Filtrat kann in bekannter Weise weiter untersucht werden und ist vor allem noch auf Kalk und Baryt zu prüfen. — Zur Orientierung über die qualitative Beschaffenheit des Zinkoxyds kann noch folgende Probe dienen: Der in der HCl -Lösung mit $NaOH$ erhaltene Niederschlag muß im Überschuß derselben völlig löslich sein, ferner muß die Lösung mit $NH_3 + (NH_4)_2S_2$ einen reinweißen Niederschlag von Schwefelzink geben, eine schwarz gefärbte Fällung würde Verunreinigungen von Blei (Bleiweiß als Zusatz!), Kupfer, Eisen, Kobalt usw. anzeigen.

5. Trübungsmittel.

Zur Erzeugung weißer, mehr oder weniger getrübler Gläser dienen seltener Zinkoxyd und Arsenik, meist natürlicher sowie künstlicher Kryolith (Kryolin, Opalin) und als Ersatz hierfür Mischungen aus fluorhaltigen Stoffen wie Flußspat, Fluornatrium, Kieselfluornatrium einerseits und tonerdehaltigen Stoffen wie Tonerdehydrat, Kaolin, Feldspat andererseits, endlich natürliche und künstliche Phosphate wie Guano, Knochenasche, Di- und Tricalciumphosphat, manchmal auch Federweiß (Talk).

Zinnoxid (Zinnasche) findet zumeist bei der Fabrikation von Emailen und Glasuren, seltener der eigentlichen Gläser Anwendung. Zur Feststellung des SnO_2 -Gehaltes, der meist 99,5% beträgt, wird eine Probe von 0,3 g mit konzentrierter Salpetersäure fast abgedampft, mit Wasser aufgenommen, der Rückstand geglüht und gewogen. Besonders unreine Sorten enthalten Blei, Eisen und Kupfer, welche in einem Salpeter- oder Salzsäure-Auszug bestimmt werden, Kieselsäure, welche sich nach dem Abrauchen mit HF aus dem Gewichtsverlust ergibt, lösliche Chloride und Sulfate, welche in einem wässrigen Auszug festgestellt werden, Wasser (bis zu 10%), welches man durch eine Glühprobe ermittelt (Sprechsaal 1911, 551). Endlich ist Zinnoxid auf metallisches Zinn zu prüfen, weil dieses schwarze Pünktchen und Schlieren im Emailglas verursachen kann; die Untersuchung geschieht durch Abschlämmen von 1 kg Zinnoxid mit Wasser und Feststellen des schweren, grauen, körnigen Rückstandes von Zinn am Boden des Schlämmegefäßes. — Es sei darauf hingewiesen, daß statt Zinnoxid auch Zirkonoxid als Trübungsmittel verwendet werden kann.

Über Arsenik siehe S. 983.

Der **Flußspat** wird nicht bloß zur Trübung des Glases verwendet, sondern manchmal auch noch als Fluß- und Läuterungsmittel besonders in der Flaschenglasfabrikation. Da aber ein großer Teil des Fluors mit dem Silicium des Sandes als SiF_4 -Gas entweicht, also eine Verminderung des Kieselsäuregehaltes im Glas eintritt, so wird das Glas in der Qualität schlechter; da er zudem die Schmelzgefäße stark angreift, soll von seiner Verwendung außer als Trübungsmittel möglichst abgesehen werden (Dralle, Die Glasfabrikation I; Springer, Sprechsaal 1914, S. 4 ff.). Der Flußspat ist selten rein, sondern enthält Quarz, Ton, CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 ; für die Glasfabrikation ist er um so wertvoller, je höher der Gehalt an CaF_2 ist und je weniger er Fe_2O_3 enthält, allerdings sind kleine Beimengungen an SiO_2 oder CaCO_3 nicht schädlich. Die Farbe des Flußspats läßt einen Schluß auf den Fe_2O_3 -Gehalt nicht zu, da die oft intensive Färbung von organischen Verbindungen herrührt und beim Erhitzen auf $300\text{--}400^\circ$ verschwindet; man kann jedoch aus der mehr oder weniger weißen Farbe des geglühten Flußspates auf den geringeren oder höheren Fe_2O_3 -Gehalt schließen.

Zur quantitativen Analyse bestimmt man zuerst in 1 g durch ganz gelindes Erhitzen im Platintiegel den Glühverlust, behandelt dann den Rückstand mit HF durch 2—3maliges Abrauchen, wobei die SiO_2 als SiF_4 , zu dem CO_2 entweicht, so daß sich nach der Wägung der SiO_2 -Gehalt ergibt; sind Carbonate vorhanden, so extrahiert man vor der HF-Behandlung mit Essigsäure. Der Rückstand besteht meist aus reinem CaF_2 , das mit H_2SO_4 abgeraucht als CaSO_4 bestimmt werden kann. Die Ermittlung des Eisengehaltes erfolgt nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure nach den gewöhnlichen Verfahren.

Zur annähernden Bestimmung des allein maßgebenden F-Gehaltes mischt man 1 g Flußspat mit 1 g reinem Quarz, trägt das Gemisch in einen 250-ccm-Kolben ein, wiegt die Flasche, setzt eine gewogene Menge konzentrierter Schwefelsäure zu, erwärmt allmählich gelinde, worauf der Gewichtsverlust das verflüchtigte SiF_4 angibt, aus dem der F-Gehalt berechnet werden kann; freilich ist dieses Verfahren nicht genau, besonders bei Gegenwart größerer Mengen von CaCO_3 . — Daher benützt Adam zur technischen Untersuchung des Flußspats das nachstehende Verfahren: 1 g der feingeriebenen Substanz wird in einer Platinschale auf 300° im Luftbad erhitzt und der Gewichtsverlust (Wasser + organische Substanz) bestimmt. Zur Lösung von etwa vorhandenem CaCO_3 wird dann verdünnte Essigsäure zugesetzt, erwärmt und zur Trockne verdampft; man erwärmt sodann mit 20 ccm Wasser, versetzt mit der 3fachen Menge absoluten Alkohols, filtriert und wäscht mit der gleichen Alkoholmischung; durch Veraschen des Filters und schwaches Glühen des Rückstandes ergibt sich das gelöste CaCO_3 . — Eine zweite Probe Flußspat von 1 g wird mit der 4fachen Menge Soda innig gemischt, im Platintiegel geschmolzen und darin die SiO_2 nach Berzelius (siehe Analyse fluorhaltiger Gläser, S. 1015) bestimmt. In dem Filtrat von SiO_2 wird nach dem Ansäuern mit HCl wie gewöhnlich die Schwefelsäure bestimmt. — Eine 3. Probe des Flußspats wird mit reiner HF und 3 ccm H_2SO_4 (1:1) in einer Platinschale erwärmt, dann eingedampft und

abgeraucht, bis alles CaF_2 zersetzt und HF entfernt ist. Der Rückstand wird mit verdünnter HCl erwärmt, wobei vorhandenes BaO als BaSO_4 ungelöst bleibt, die Lösung aber zur Bestimmung von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO (eventuell Alkalien) benützt; das F ergibt sich dann aus der Differenz.

Zur genauen Bestimmung der Kieselsäure im Flußspat kann folgende Methode des Österr. Ver. f. Chem. und metallurgische Produktion in Aussig dienen¹⁾. Der Flußspat wird zuerst in einer Platinschale schwach geglüht, dann mit 15% kieseläurefreier Flußsäure behandelt bei gelinder Wärme, um alle Kieselsäure in Kieselflußsäure überzuführen. Die Lösung wird durch vorsichtige Dekantation vom Rückstande getrennt und in einer zweiten Platin- oder Silberschale mit Chlorkalium und etwas Alkohol als Kieselfluorkalium gefällt. Nach gutem Absitzen wird die überstehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter gegeben und durch Waschen mit alkoholischer Chlorkaliumlösung in der Schale und am Filter die Hauptmenge vorhandener Flußsäure bzw. Salzsäure entfernt. Das Filter wird in die Schale zurückgegeben und bei Gegenwart von Phenolphthalein ein etwa noch vorhandener Rest von Säuren neutralisiert. Dann setzt man heißes Wasser hinzu und erhitzt nahe zum Kochen; jetzt kann die Titration des vorhandenen Kieselfluorkaliums ausgeführt werden.

Die genaue direkte Bestimmung des Fluors ist möglich nach der Methode von Greef (s. S. 576) und von Fresenius als Fluorsilicium — wenn sie nicht in einer gewöhnlichen Flasche, sondern in dem Penfieldschen Apparat ausgeführt wird —, ferner als Kieselfluorwasserstoffsäure nach S. Penfield, modifiziert von F. P. Treadwell und A. A. Koch (Zeitschr. f. anal. Chem. 43, 469; 1904); endlich nach dem gasvolumetrischen Verfahren von Öttel, vgl. S. 578.

Kieselfluornatrium kann in ähnlicher Weise wie Flußspat untersucht werden; doch wird sein Gehalt vorteilhaft titrimetrisch bestimmt: 3 g werden in 400 ccm siedendem Wasser gelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden 100 ccm = 0,6 g mit 25 ccm neutraler $n/4$ - CaCl_2 -Lösung versetzt und mit $n/1$ - NaOH mittels Phenolphthalein als Indicator heiß titriert: 1 ccm $n/1$ - NaOH = 0,0471 Na_2SiF_6 . So fand Verfasser in verschiedenen Sorten von Kieselfluornatrium 90,0, 92,0, 78,3% Na_2SiF_6 .

Kryolith trübt das Glas infolge seines Fluor- und Aluminiumgehaltes, weshalb er in erster Linie hiernach zu bewerten ist, für farblose Gläser soll er möglichst eisenfrei sein. Neben dem natürlichen Kryolith mit etwa 60% NaF und 40% AlF_3 kommt manchmal auch noch der Chiolith mit umgekehrtem Prozentverhältnis an diesen Stoffen vor. Daneben wird synthetischer Kryolith hergestellt, der in seiner Zusammensetzung dem Naturprodukt sehr nahe kommt und sehr wenig Eisenoxyd enthält. Wohl zu unterscheiden hiervon sind die gewöhnlichen künstlichen Kryolithe, welche meist einen größeren Gehalt an wertloser SiO_2 und Na_2CO_3 oder weniger wertvollem Na_2SiF_6 aufweisen. Endlich sind sogenannte Kryolithersatzstoffe im Handel, das sind

¹⁾ Privatmitteilung an den Herausgeber.

Mischungen von tonerdehaltigen Stoffen wie Tonerdehydrat, Feldspat und Kaolin mit fluorhaltigen Stoffen wie Flußspat und Kieselfluornatrium, oft unter Zusatz von Soda ¹⁾. — Die Untersuchung von Kryolith und ähnlichen Materialien erfolgt einerseits durch Ermittlung des F-Gehaltes wie beim Flußspat (vgl. auch S. 574 Aluminiumsalze), andererseits durch Feststellung der basischen Bestandteile, besonders Al und Na, sowie Fe in einem Schwefelsäureaufschluß. — Das gefällte Na wird mit F auf NaF berechnet, der Rest auf AlF_3 , der Rest des Al als Al_2O_3 .

Die Prüfung der zur Trübung bei fluorhaltigen Stoffen mitverwendeten oder in Kryolithersatz-Mischungen enthaltenen, tonerdehaltigen Materialien wie Tonerdehydrat, Feldspat und Kaolin geschieht nach den gewöhnlichen Verfahren, wobei hier auf einen möglichst hohen Gehalt an Al_2O_3 und möglichst geringen Gehalt an Fe_2O_3 zu sehen ist.

Als phosphathaltige Trübungsmittel dienen Knochenasche und Guano, ferner künstlich hergestellte Na- und Ca-Phosphate. Der Wert dieser Materialien hängt in erster Linie von dem Gehalt an Phosphorsäure ab, dann vom Eisengehalt. Die Untersuchung dieser Stoffe wird nach dem im Kapitel Düngemittel (Bd. III) angegebenen Verfahren vorgenommen.

Federweiß (Talk) ist hauptsächlich Mg-Silicat. Für seine trübende Wirkung ist aber vielfach nicht bloß seine chemische Zusammensetzung, d. h. ein möglichst hoher Gehalt an kieselsaurer Magnesia maßgebend, sondern auch seine physikalisch-mineralogische Beschaffenheit (Dichte, Korngröße, Schmelzbarkeit).

6. Färbungs- und Entfärbungsstoffe.

Die Anzahl der Stoffe für die Glasfärbung ist außerordentlich groß, vor allem verwendet man die Verbindungen von Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, dann Uran, Antimon, Silber, Gold, Selen und Schwefel sowie organische, kohlehaltige Stoffe. Andererseits bewirkt die Verunreinigung der Rohmaterialien durch Eisenoxyd, Sulfide und organische Substanzen, daß die Glasmasse sogar bei Verwendung sehr reiner Rohstoffe stets einen mehr oder weniger deutlichen, grünlichen bis gelblichen Farbton erhält. Derselbe muß deshalb für farblose Gläser beseitigt werden, indem man dem Glasgemenge bzw. der Glasschmelze solche Stoffe zusetzt, welche durch oxydierende Wirkung auf die färbenden Verunreinigungen oder durch Farbenkompensation oder in beiderlei Weise eine Entfärbung hervorrufen. Die wichtigsten Entfärbungsmittel sind: Braunstein bzw. Kaliumpermanganat, Nickel- eventuell Kobalt- oxyd, Selen und selenigsaurer Natron, welche hauptsächlich physikalisch entfärbend wirken, dann Arsenik, Salpeter und dessen Ersatzstoffe, welche hauptsächlich chemisch entfärbend wirken; zu beachten ist, daß viele farbige Entfärbungspräparate im Handel vorkommen, welche aus einem Gemisch obiger Stoffe bestehen und vielfach noch Sand,

¹⁾ „Über Gewinnung und Bedeutung des natürlichen, grönländischen Kryoliths“ von Grünwald im Sprechsaal 1914, S. 235; „Über natürlichen und synthetischen Kryolith“ von Teisler im Sprechsaal 1914, S. 436 und von Grünwald im Sprechsaal 1914, S. 508.

Kalk usw. zur Verdünnung enthalten. Ebenso kommen aber auch Mischungen von Farbstoffen als Farbglaskompositionen zur Erzielung bestimmter Farbtöne im Handel vor. — Die Untersuchung der Färbungs- und Entfärbungsmittel wird nach den bekannten analytischen Methoden durchgeführt, weshalb nachfolgend nur auf jene Momente hingewiesen sei, die bei ihrer Prüfung für die Glastechnik besonders zu beachten sind.

Eisenverbindungen färben das Glas grün bis gelb; man benutzt Eisenoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Hammerschlag, Ocker, Eisenvitriol, seltener Blutlaugensalz und Schwefelkies, bei denen offenbar auch der Kohlenstoff bzw. der Schwefel färbend wirken, endlich andere Eisenerze wie Rot- und Brauneisenstein, Siderit usw., auch Lehm und Basalt. Den Wert all dieser Stoffe bemißt man natürlich nach dem Eisengehalt, die künstlich hergestellten Verbindungen sind wenigstens auf Wasser, eventuell Chloride und Sulfate zu prüfen, die natürlichen auf Eisengehalt und Gangart.

Manganverbindungen dienen einerseits zur Herstellung violetter bis schwarzer, zusammen mit Eisenoxyd auch weinroter bis brauner Gläser, andererseits aber auch zur Entfärbung des Glases. Verwendet werden meist Braunstein, seltener andere Manganerze, oder künstliche Manganoxyde bzw. KMnO_4 . Die Ansprüche, welche an die Reinheit des Braunsteins gestellt werden, richten sich nach der Art seiner Verwendung. Als Entfärbungsmittel und für reine Violettfärbungen wird ein möglichst reiner, d. h. vor allem von Eisenoxyd und Gangart freier Braunstein verlangt; ob hierfür auch ein möglichst hoher Gehalt speziell an MnO_2 nötig ist oder überhaupt nur an Mangan, ist strittig. Dagegen spielt für weinrote bis braune Färbungen ein höherer Eisengehalt keine Rolle, da hier sonst meist absichtlich noch Eisenoxyd zugesetzt wird. Bezüglich der Prüfung des Braunsteins siehe Artikel „Chlor“ (Bd. I, S. 970).

Kupferverbindungen sind imstande, unter normalen Umständen blaugrüne, auf Zusatz von Reduktionsmitteln rote Gläser zu erzeugen; man benützt Kupferoxyd, Kupferoxydul, Kupferhammerschlag, seltener Kupfervitriol oder Kupfercarbonat. Von großem Einfluß auf die Schönheit der Farbe ist ein Eisengehalt, ferner ist zu beachten, daß technisches Kupferoxyd nicht selten Sand und andere in HNO_3 unlösliche Bestandteile wie CuS usw. enthält. Auch auf die Unterscheidung von Kupferoxydul und Kupferoxyd ist Wert zu legen, da dieselben verschiedene Färbekraft besitzen.

Kobaltverbindungen liefern hell- bis dunkelblaue Färbungen; manchmal werden sie auch in äußerst kleinen Mengen als Zusatz bei der Entfärbung benützt. Die Färbekraft ist nur abhängig von dem CoO -Gehalt der einzelnen Präparate, kann natürlich durch einen größeren Gehalt an Eisen- oder Nickeloxyd unvorteilhaft beeinflußt werden. Verwendet werden zumeist schwarzes Kobaltoxyd (RKO) und graues Kobaltoxyduloxyl in verschiedener Reinheit (FKO, FFKO), ferner seltener kohlen-saures Kobaltoxyd (KOH), arsensaures Kobaltoxyd (AKO), phosphorsaures Kobaltoxyd (PKO), häufiger wiederum Zaffer (Safflor), d. h. rohe Röstprodukte kobalthaltiger Erze noch mit einem großen

Teil derer Verunreinigungen, endlich Smalte, d. i. ein CoO-haltiges, glasähnliches Kalisilicat.

Nickelverbindungen werden seltener zur Herstellung von rötlich-braunen bis graugrünen Farbtönen verwendet, wohl aber bilden sie ein wichtiges Entfärbungsmittel. Man benützt Nickeloxydul („Nickeloxyd graugrün“), Nickeloxydulhydrat („Nickeloxyd grün“) und das wasserfreie bzw. wasserhaltige Nickeloxyd („Nickeloxyd schwarz“). Maßgebend ist der Gehalt an NiO, weshalb wenigstens der Glühverlust festzustellen ist; für Entfärbung müssen die Präparate möglichst eisenfrei sein, während ein kleiner Kobaltgehalt nicht schadet.

Chromverbindungen färben im allgemeinen das technische Glas grün. Es dienen Chromoxyd („Chromoxyd grün“), bei welchem durch Auskochen mit Wasser auf Chromate und Sulfate zu prüfen ist, die gelben und roten Alkalichromate („Chromoxyd gelb und rot“), wo bei den Natriumsalzen auch der H₂O-Gehalt zu berücksichtigen ist, ferner Ba-, Fe- und Pb-Chromat, die aber ebenfalls nur nach dem Gehalt an Cr₂O₃ zu bewerten sind, Fe-, Ca- und Ag-Chromate, bei welchen natürlich auch diese Metalle mitfärben.

Uranverbindungen erteilen Bleigläsern eine licht- bis dunkelgelbe, bleifreien Gläsern eine gelbgrüne, bisweilen fluoreszierende Farbe. Selten wird Uranoxyd oder Uranoxyduloxyd benützt, sondern meist Uranoxydnatron („Uran lichtgelb“), manchmal auch uransaures Blei („Uran orange“); ihr Wert hängt nur ab von dem Gehalt an Uranoxyd, als Verunreinigungen können sie Na₂SO₄, CaCO₃ und PbCO₃ enthalten.

Silberverbindungen färben das Glas gelb, je nach ihrem Gehalt an metallischem Silber, der also festzustellen ist; verwendet werden die verschiedenen bekannten Silberverbindungen.

Goldverbindungen färben das Glas rosa bis rubinrot; man benutzte früher meist den Kassiuschen Goldpurpur, heutzutage Goldchlorid, das von verschiedener Zusammensetzung und Wassergehalt im Handel vorkommt und daher auf seinen Goldgehalt zu prüfen ist. Auch Münz- und Schmuckgold wird in Königswasser gelöst und benützt; auch hier ist der Goldgehalt maßgebend, ein kleiner Ag- oder Cu-Gehalt schadet nicht.

Selenverbindungen dienen sowohl zur Rotfärbung des Glases als auch in kleinen Mengen zur Entfärbung. Man gebraucht rotes und schwarzes metallisches Selen, selenigsaures Natrium (seltener Calcium), manchmal auch Cadmiumselenid. Nach Frommel (Keram. Rundschau 1917, S. 95) enthalten die Selenpräparate zuweilen wertlose Beimengungen von Soda, Baryt usw., der Verfasser selbst konnte in zahlreichen Präparaten verschiedenster Herkunft allerdings nur geringe Mengen von Sand und Spuren von Blei finden. Zur Bestimmung des Selengehaltes werden die selenigsauren Salze in verdünnter HCl gelöst, worauf man SO₂ bis zur Sättigung einleitet, einige Zeit kocht, durch einen Gooch-tiegel filtriert, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht, bei 105° trocknet und wiegt (Na₂SeO₃ enthält theoretisch 45,7% Se). Noch rascher läßt sich die Abscheidung des Selens nach Pence mit JK bewirken; man verdünnt die HCl-Lösung, so daß in 100 ccm 0,1 g Se ent-

halten sind, fügt JK im Überschuß von etwa 3 g hinzu, kocht 15 Minuten, wodurch schwarzes Se ausfällt und das freie J entfernt wird. Liegt Selen oder ein Selenid vor, so wandelt man es durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in selenige Säure um und fällt nach wiederholtem Abdampfen mit HCl mit einem Zusatz von NaCl wie vorher mit SO₂ oder KJ. — Sehr viele der käuflichen Entfärbungsmischungen enthalten Selen; dabei ist darauf zu achten, ob nicht gleichzeitig ein Oxydationsmittel wie Salpeter und dergleichen beigemischt ist, wodurch es wertlos wird, während Arsenik in diesem Falle nur vorteilhaft wirkt. (Vgl. Fenaroli, Chem. Ztg. 1912, 1149; 1914, 1775, Nr. 11, 12 und 44.)

Schwefel und Schwefelverbindungen färben das Glas gelb. Verwendet wird elementarer Schwefel, der möglichst rein und vor allem beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen soll, ferner Schwefelcadmium, Schwefelantimon.

Organische Stoffe dienen ebenfalls zur Gelbfärbung des Glases. Ob dieselbe von diesen Materialien nur indirekt verursacht wird, indem sie die in anderen Rohmaterialien enthaltenen Sulfate zu gelbfärbenden Sulfiden reduzieren oder ob sie direkt gelb färben, was sicherlich auch möglich ist, steht noch dahin (Springer, Sprechsaal 1919, 1813). Verwendet werden Koks, Anthrazit, Graphit, verschiedene Arten von Holzkohlen usw.

Antimonverbindungen, besonders Antimonoxyd, aber auch metallisches Antimon (fälschlicherweise Antimonium crudum geheißen) wurden früher vielfach sowohl zum Färben des Glases (gelb) wie auch als Entfärbungs- und Läuterungsmittel empfohlen. Allein Antimonoxyd kann nur stark bleihaltige Glasflüsse, nicht aber die gewöhnlichen technischen Gläser gelb färben (Schwefelantimon färbt nur infolge seines Schwefelgehaltes). Infolgedessen können kleine Mengen Antimonoxyd auch nicht gut als Entfärbung wirken; das gleiche gilt für Antimonoxyd als Läuterungsmittel, weil es sich in der Glasschmelze viel schwerer verflüchtigt als Arsenik, so daß im Gegenteil antimonoxydhaltige Spezialgläser hergestellt werden (Springer, Sprechsaal 1915, S. 97 u. 211). Die Untersuchung der Antimonpräparate geschieht nach den gewöhnlichen Verfahren, wobei darauf zu achten ist, daß auch antimonigsaure Alkalisalze (Leukonin) im Handel sind.

Arsenverbindungen, meistens in Form des Arseniks als Pulver oder in Stücken, seltener als metallisches Arsen, werden als Entfärbungs- und Läuterungsmittel gebraucht (in stark bleihaltigen Gläsern wirken große Mengen von Arsenik auch als Trübungsmittel). Arsenik wirkt auf die färbenden Verunreinigungen des Glases, wie organische Stoffe, Schwefelverbindungen, Eisenoxydul usw. oxydierend, wodurch die ersteren Stoffe in flüchtige Gase, das Eisenoxydul in schwächer färbendes Eisenoxyd umgewandelt wird. Allerdings kann Arsenik auch reduzierend wirken und wird zu diesem Zwecke bei einer Überfärbung mit Braunstein usw. zugesetzt sowie zur Erzielung der roten Selenfarbe. Ferner wirkt Arsenik infolge seiner leichten Verdampfung als Läuterungsmittel. Die Reinheit des Arseniks zeigt sich in einfacher Weise darin,

daß er beim Erhitzen vollständig ohne Rückstand sublimiert; für farblose Gläser muß Arsenik frei von Eisen- und Kupferoxyd sein.

Salpeter und Salpeterersatzstoffe werden in der Glasindustrie ähnlich wie Arsenik als Läuterungs- und Entfärbungsmittel verwendet, wobei sie in letzterem Falle wie der Arsenik ihre oxydierende Wirkung ausüben. Gewöhnlich werden die raffinierten Sorten des Kali- und Natronsalpeters verwendet, auch synthetischer oder Kunstsalpeter ist jetzt im Handel, sowie Kalk- und Barytsalpeter können vorkommen. Für die Bewertung des Salpeters ist allein sein Gehalt an salpetersaurem Alkali bzw. an Nitrat und freiwerdendem Sauerstoff maßgebend; doch sind die Nebenbestandteile wie unlöslicher Rückstand, Chloride und Sulfate wenigstens in den raffinierten Sorten meist in sehr geringer, unschädlicher Menge enthalten. Zu beachten ist der Wassergehalt, besonders bei dem sehr hygroskopischen Natronsalpeter; für farblose Gläser ist auch ein möglichst niedriger Eisengehalt erforderlich. Über die Untersuchung des Salpeters siehe Bd. I, S. 772.

Bei den während des Krieges aufgekommenen Salpeterersatzstoffen handelt es sich vor allem um Superoxyde, Chlorate und Perchlorate, Arsenpräparate und Permanganate. Die chlorsauren und überchlorsauren Alkalien verhalten sich ähnlich wie Salpeter, nur daß das bei der Zersetzung zuerst entstehende Alkalichlorid allmählich auch verdampft. Von den Superoxyden wird besonders Bariumsuperoxyd sehr viel verwendet; bei den Handelspräparaten ist besonders auf unlöslichen Rückstand, Carbonat und Wasser Rücksicht zu nehmen und der aktive Sauerstoff festzustellen, ferner ist zu beachten, daß mit diesem Präparat ziemlich viel Baryt ins Glas hineinkommt. Auch Kaliumpermanganat gibt Sauerstoff ab, einen größeren Zusatz verbietet aber seine violett-färbende Wirkung. Endlich wurde ein sauerstoffreiches Arsenpräparat empfohlen. Über alle Einzelheiten dieser Salpeterersatzstoffe, ihre Bewertung und Untersuchung siehe Springers diesbezügliche Veröffentlichungen im Sprechsaal 1916 und 1917.

Bemerkung: Zahlreiche Angaben über die Zusammensetzung der glastechnischen Rohstoffe und vom Verfasser ausgeführter Analysen siehe in dessen „Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie“ (Verlag von W. Knapp in Halle a. d. Saale).

B. Zusammensetzung, Widerstandsfähigkeit und Prüfung des Glases.

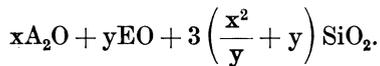
I. Zusammensetzung des Glases.

Aus der weiter unten folgenden Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Gläser ist zu ersehen, daß von einer einheitlichen Formel für Glas keine Rede sein kann. Immerhin lassen sich aber beim Vergleich der Analysen von Gläsern ähnlicher Zusammensetzung gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Das gewöhnliche technische Glas ist ein Doppelsilicat zweier verschiedener Basen, einerseits eines Alkalis (Kali, Natron),

andererseits eines Erdalkalis (Kalk, Baryt) oder Schwermetalloxyds (Blei- und Zinkoxyd); es muß diese Bestandteile in einem bestimmten, allerdings oft zwischen weiten Grenzen schwankenden Verhältnis erhalten, weil die einzelnen Glasoxyde auf die Eigenschaften des Glases wie Schmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit verschieden einwirken. So kann als normale Zusammensetzung des gewöhnlichen Glases, als sogenannte Normalformel, folgendes molekulares Verhältnis der einzelnen Oxyde gelten:



Allein diese Normalformel gilt mit der Erweiterung, daß unbeschadet der Qualität des Glases ein größerer Alkaligehalt statthaft ist bei höherer Silicierung, während umgekehrt der Kieselerdegehalt unter die Normalformel zurückgehen kann, wenn gleichzeitig der Kalkgehalt erhöht wird. Diese Tatsachen lassen sich in der folgenden Tscheuschnerschen Glasformel ausdrücken:



(Hierbei ist $x\text{A}_2\text{O}$ = Alkalien, $y\text{EO}$ = Erdalkalien und Metalloxyde, SiO_2 = Kieselsäure.)

Es hat sich gezeigt, daß diese Formel streng genommen nur für Natrongläser gilt, während die größere Löslichkeit des Kalis auch einen höheren Kieselsäuregehalt bedingt. Daher hat Keppeler für Kalikalkgläser empfohlen, den Wert für Kieselsäure

$$= 4\left(\frac{x^2}{y} + y\right)\text{SiO}_2$$

zu setzen.

Endlich hat Körner (Sprechsaal 1915, S. 331) für Gläser, welche beide Alkalien enthalten, eine entsprechend genauere Formel vorschlagen und zur Beurteilung der Alkalikalkgläser nach der Tscheuschnerschen Formel durch prozentuale Berechnungen und graphische Darstellungen gefunden, daß durch die erweiterten Formeln ein einseitig genau begrenzter Bereich für gute Gläser sich ergibt.

Nach den Bestandteilen lassen sich folgende Hauptklassen der Gläser unterscheiden:

1. Alkalikalkgläser.

Sie sind entweder Natrongläser, Kaligläser oder Natronkaligläser, wobei das Verhältnis der Basen zur Kieselsäure wie dasjenige der Alkalien zum Kalk großen Schwankungen unterworfen ist. Die besten Kalkgläser sind Normalgläser von der obigen Normalformel. Da jedoch Glas von dieser Zusammensetzung schwer schmelzbar und verarbeitbar ist, so weichen die technischen Gläser vielfach von dieser Formel ab, was innerhalb der erweiterten Tscheuschnerschen Glasformel gestattet ist. So enthält das böhmische Krystallglas, hauptsächlich ein Kalikalksilicat, weniger Kalk, dagegen mehr Alkalien und Sand,

wodurch die Politurfähigkeit erhöht wird; hierbei schwankt der Alkali-gehalt zwischen 1,5–2,0, wenn man $\text{CaO} = 1$ setzt, während der SiO_2 -Gehalt die Zahl 9–15 aufweist. Umgekehrt enthalten die Tafelgläser, hauptsächlich Natronkalksilicate, weniger Alkalien und Sand, dagegen mehr Kalk, wodurch sie billiger und glänzender werden; sie entsprechen durchschnittlich der Formel $0,6-1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CaO} : 4-6 \text{ SiO}_2$. Die gewöhnlichen Hohlgläser, auch hauptsächlich Natronkalksilicate, zeigen das Verhältnis $0,8-1,5 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CaO} : 5-10 \text{ SiO}_2$. Die Art des Alkalis ist für die Eigenschaften des Glases nicht gleichgültig; Kaligläser sind farbloser, aber auch strengflüssiger wie Natrongläser. Ein erheblicher Ersatz des Kalkes durch Magnesia hat Schwerschmelzbarkeit und Neigung zur Entglasung zur Folge, während ein geringer Tonerdegehalt dem entgegenwirkt.

2. Tonerdereiche Kalkgläser.

Die Zusammensetzung dieser Gläser, welche hauptsächlich zur Herstellung von Flaschen dienen, weicht wesentlich von der reiner Kalkgläser ab. Damit der Zuschlag an teuren Alkalien möglichst erspart wird, ist der Alkaligehalt sehr gering; dementsprechend muß aber auch, wenn die Gläser noch gut schmelzbar sein sollen, der Kieselerdegehalt zurückgehen; dafür weisen sie viel Kalk und besonders Tonerde auf infolge Verwendung von alkalireichen, tonerdehaltigen Gesteinen als hauptsächlichstes Schmelzmaterial. Aus verschiedenen Analysen von bewährten Flaschen läßt sich folgendes molekulares Verhältnis der Bestandteile ableiten: $0,1-0,3 \text{ Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) : 1 \text{ CaO} (\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}, \text{MnO}) : 2,2-2,6 \text{ SiO}_2$. So gehen die Flaschengläser auf die Stufe der Bisilicate herunter; man kann aber die tonerdereichen Gläser auch als Trisilicate betrachten, indem man die Tonerde nicht dem Kalk, sondern der Kieselsäure zurechnet.

3. Bleigläser.

Ihre normale Zusammensetzung ist wie die der Kalkgläser. Gewöhnlich werden sie aber alkaliärmer eingestellt, da die Mennige selbst als Flußmittel wirkt; so ergibt sich ein Verhältnis von $0,3-1 \text{ K}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}) : 1 \text{ PbO} : 3,3-6,0 \text{ SiO}_2$. Man unterscheidet den echten Bleikrystall, ein reines Kalibleisilicat, vom Halb- oder Spezialkrystall, bei welchem das Bleioxyd teilweise durch CaO , BaO , ZnO , eventuell auch das Kali durch Na_2O ersetzt ist. Die erste Sorte der Bleigläser dient hauptsächlich für Luxusgläser, ferner Spezialgläser wie optisches Glas usw., die zweite Sorte für besseres Preßglas.

4. Spezialgläser.

Es sind ihrer Zusammensetzung nach meist solche Gläser, bei denen die gewöhnlichen Bestandteile wenigstens teilweise durch die sogenannten selteneren Glasoxyde ersetzt sind, also die Kieselsäure zum Teil durch Borsäure (eventuell Phosphorsäure), der Kalk durch Barium-, Zink-

und Antimonoxyd, manchmal bei völliger Abwesenheit der Alkalien. Infolge dieser eigentümlichen Zusammensetzung erhalten sie auch besondere mechanische, thermische, optische und chemische Eigenschaften, welche sie zu speziellen Zwecken wie Thermometern, Zylindern, Wasserstandsröhren, optischen Gläsern, physikalischen und chemischen Gerätegläsern geeignet machen. Ausführliche Mitteilungen über die Zusammensetzung dieser Gläser, die hiervon abhängigen Eigenschaften und hierauf beruhenden Verwendungsarten siehe das Werk „Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik“ von Hovestadt.

II. Chemische Widerstandsfähigkeit des Glases.

Die Zusammensetzung des Glases ist von großem Einfluß auf seine Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärien und Chemikalien. Kein Glas ist davon absolut unangreifbar. Bei schlecht komponierten Gläsern zeigt sich die Wirkung der Atmosphärien (Verwitterung) durch ein Erblinden und Irisieren der Oberfläche, durch Ablagerung von Beschlägen, durch Bildung feinsten Risse. Umgekehrt wirken minderwertige Gebrauchsgläser zerstörend auf den Inhalt wie Wein, medizinische Präparate usw., von besonders üblem Einfluß ist eine schlechte Qualität bei chemischen Gerätegläsern, Wasserstandsröhren usw. Dabei ist in den meisten Fällen der Hauptfeind des Glases das Wasser; so besteht die Verwitterung in einer Veränderung der Glasoberfläche, hervorgerufen durch die Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfes; dadurch entstehen alkalische Zersetzungsprodukte, aus denen die Kohlensäure der Luft Alkalicarbonate bildet, die als Auswitterungen auf dem Glase erscheinen. Die Verwitterung ist um so bedeutender, je mehr ein Glas von Wasser angegriffen wird. Aber auch die Zersetzung durch Chemikalien ist, wie später noch hervorgeht, hauptsächlich auf die Wirkung des Wassers zurückzuführen. Andererseits kann Glas aber auch Wasser in seine Oberfläche aufnehmen, was als Quellung des Glases bezeichnet wird.

Über alle diese Erscheinungen sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden von Schott, Stas, Kohlrausch, Schwarz, Weber, Sauer, Mylius, Förster, Zschimmer u. a.; alle Einzelheiten hierüber mit genauen Literaturangaben siehe in dem schon erwähnten Buche von Hovestadt. Immerhin seien nachfolgend die wichtigsten Untersuchungsergebnisse kurz zusammengestellt und besonders auf neuere Arbeiten hingewiesen. Die allgemeine Abhängigkeit der chemischen Widerstandsfähigkeit des Glases von seiner Zusammensetzung wurde schon früher in der Normalformel und in der Tscheuschnerschen Glasformel zum Ausdruck gebracht; spezielle Einzelheiten sind aus den folgenden Angaben zu ersehen (zum Teil nach R. Dralle, Die Glasfabrikation II, wiedergegeben).

Das Verhältnis beider Alkalien und den Einfluß steigenden Kalkgehaltes zeigen die Versuche von Mylius und Förster (Ber. 22, 1104; 1889). Die Tabelle zeigt die Menge des Gelösten, wenn Glaspulver von

beistehender Zusammensetzung 5 Stunden mit 70 ccm Wasser in einem Platinkölbchen auf 100° erhitzt wurde.

I. Kalisilicate Formel	An-gew. Menge g	Ge-löstes mg	II. Natronsilicate Formel	An-gew. Menge g	Ge-löstes mg
$2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	18,824	6624	$2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	18,979	2987
$1\frac{3}{4} \text{K}_2\text{O} \cdot \frac{1}{4} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	18,948	4674	$1\frac{3}{4} \text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{1}{4} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	18,979	508
$1\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,002	224	$1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,118	42
$1\frac{1}{4} \text{K}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,072	32	$1\frac{1}{4} \text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4} \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,257	17
$1 \text{K}_2\text{O} \cdot 1 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,125	10	$1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	19,381	7

Man sieht, daß mit wachsendem Kalkgehalt, also mit Vermehrung eines an sich schwer löslichen Oxydes, die Löslichkeit des Glases abnimmt. Ferner findet man bestätigt, daß Kaligläser leichter löslich sind wie Natrongläser; doch tritt dieser Unterschied bei den viel Kalk enthaltenden Gläsern mehr und mehr zurück.

Einen Überblick über ähnliche Versuche mit technischen Gläsern gibt die folgende Tabelle (Mylius und Förster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 11, 311).

Glasart (Firma)	Zusammensetzung					Formel auf 6 SiO ₂	Gelöstes Alkali für gleiche Flächen bei	
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃		20°	80°
Kähler u. Martini	75,4	9,3	4,4	9,9	1,0	0,95 NaKO + 0,85 CaO	1,0	6,7
Schweig u. Co.	78,8	10,1	3,6	7,2	0,3	0,90 NaKO + 0,60 CaO	1,5	8,9
Kavalier	79,1	6,4	6,7	7,6	0,2	0,72 NaKO + 0,57 CaO	2,1	8,9
Böhm. Hohlglas	76,5	9,2	5,5	8,2	0,6	0,99 NaKO + 0,69 CaO	10,0	43,0
Leybolds Nachf.	76,5	10,4	6,6	5,9	0,6	1,31 NaKO + 0,45 CaO	13,0	176,0
Schilling	73,1	13,4	5,3	5,8	2,2	1,35 NaKO + 0,47 CaO	21,0	270,0

Die Mengen, die bei niederer und hoher Temperatur gelöst werden, unterscheiden sich um so mehr, je größer der Angriff schon bei gewöhnlicher Temperatur ist.

Bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser nimmt die Menge des Gelösten ab. Diese Verbesserung der Glasoberfläche durch Behandlung mit Wasser ist namentlich von Kohlrausch hervorgehoben worden, der die Gläser durch Bestimmung der Leitfähigkeit des mit Glas in Berührung gebrachten Wassers untersuchte (s. später). Nach der Behandlung mit heißem Wasser und ebenso nach längerer Behandlung mit Säuren waren die besseren Gläser dagegen widerstandsfähiger als vorher. Die Oberfläche guter Gläser wird durch dauernde Behandlung mit Wasser schließlich praktisch unveränderlich. Je besser das Glas ist, um so früher findet die Wirkung des Wassers ihr Ende, was durch Versuche von

Mylius (Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 258; 1907) sehr deutlich gezeigt wurde. Schlechte Gläser erleiden die 3—4fache Zersetzung, wenn die Einwirkungsdauer von 1 Minute auf 1 Stunde erhöht wird, während ein gutes Apparatenglas schon nach 1 Minute das Maximum des Wasserangriffs erfahren hat.

Die Wirkung der Säuren, Alkalien und anderer chemischen Agenzien auf Glas ist von Weber und Sauer (Ber. 25, 70, 1814; 1892) und von Förster (Ber. 26, 2915; 1893 sowie Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 299; 1894) untersucht worden.

Die Versuche von Weber zeigt folgende Tabelle:

Bestandteile folgender Gläser	Proz. Zusammensetzung									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Al ₂ O ₃	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
CaO	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
K ₂ O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Na ₂ O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
Molekularverhältnis										
SiO ₂ :1CaO(Al ₂ O ₃):KNaO	17:4	11:2,6	127:2	10:3	9,5:2	8,8:1,6	4,5:0,8	8:1,6	8,8:1,5	8:1,5
Chemikalien	Einwirkung auf obige Gläser									
Kochendes Wasser, 5 Std.	62 ¹ / ₂	31 ¹ / ₂	29 ¹ / ₂	17	13	9 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	5	4 ¹ / ₂
Schwefelsäure 25%ig, 3 Std.	—	43 ¹ / ₂	35	8	7	6 ¹ / ₂	5 ¹ / ₂	5	5	3
Salzsäure 12%ig, 3 Std.	85	—	21	4	2 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	1	1	keine	
Ammoniak 10%o, 3 Std.	—	—	62	11	8 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	6	5	5
Phosphors. Natron, 2%o, 3 Std.	—	—	81	64	40	35 ¹ / ₂	34	30	15	12 ¹ / ₂
Kohlens. Natron 2%o, 3 Std.	283	160	130	124	50 ¹ / ₂	45	42	42	26 ¹ / ₂	25
Kali	23	19 ¹ / ₂	16 ¹ / ₂	10 ¹ / ₂	8 ¹ / ₂	8 ¹ / ₂	8	8	7 ¹ / ₂	7
Baryt	14	10 ¹ / ₂	8 ¹ / ₂	6	5 ¹ / ₂	5	5	5	5	4 ¹ / ₂

Aus diesen Untersuchungen sowie besonders denen von Förster ergibt sich:

Sehr verdünnte Alkalilösungen (etwa n/1000) greifen Glas nicht merklich stärker an als Wasser. Mit wachsender Konzentration wird aber der Angriff verstärkt, wobei z. B. n/1-NaOH hauptsächlich Kalisilicat herauslöst, während n/2-NaOH Alkalikalkglas als solches auflöst. Von nun an jedoch wird durch noch höheren Alkaligehalt der Angriff nicht mehr verstärkt, sondern umgekehrt nimmt die Löslichkeit des Glases ab, je stärker die Lauge wird. Hiernach empfiehlt es sich, kaustische

Alkalien immer in möglichst starken Lösungen in Glasgefäßen aufzubewahren. Nach der Stärke des Angriffs ordnen sich die alkalischen Lösungen in folgender absteigender Reihenfolge: NaOH, KOH, NH_4OH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Bei den Versuchen Försters mit Säuren stellte sich heraus, daß ein und dasselbe Glas stets die gleiche Gewichtsmenge verlor, ob es mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure behandelt wurde und ob die Säure $n/1000$ normal oder $10n$ war. Nur bei noch erheblich konzentrierteren Säuren wurde eine schwächere Wirkung beobachtet. Säuren in wässriger Lösung scheinen keine merkliche unmittelbare Wirkung auf Glas auszuüben, sondern nur den Angriff des verdünnenden Wassers zu beeinträchtigen. Eine Ausnahme macht natürlich die Flußsäure. Auch der Dampf von Schwefelsäure wirkt besonders bei höherer Temperatur auf Glas, indem sich ein weißer Beschlag von Alkalisulfat bildet.

Salze wirken sehr verschieden auf Glas ein. Alkalicarbonate können noch stärker angreifen wie äquivalente Mengen kaustischer Alkalien. Sulfatlösungen greifen das Glas wenig an, wohl aber Phosphatlösungen. (Auch die Phosphorsäure selbst wirkt stark lösend auf die Kieselsäure des Glases.) Borsäurehaltige Gläser sind gegen Alkali sehr empfindlich, während sie sonstigen Reagenzien gegenüber überaus widerstandsfähig sein können.

Zahlreiche Untersuchungen von verschiedenen Glassorten, besonders auch solcher mit selteneren Bestandteilen, hat Kohlrausch nach der später zu beschreibenden Leitfähigkeitsmethode ausgeführt. Nur eine Tabelle sei hier ausführlich wiedergegeben.

		Gutes, altes Flaschenglas	Thüringer Glas A	Böhmisches Glas	Thüringer Glas C	Thüringer Glas D	Thüringer Flaschenglas	Schlechtes Thüringer Glas E	Schlechtes Thüringer Glas F	Schlechtes Flaschenglas
Auf 6 Mol. SiO_2 treffen Mol. Basen ins- gesamt	Na_2O	0,76	0,92	0,10	1,16	0,99	1,45	1,35	1,45	1,68
	K_2O	0,28	0,22	0,65	0,38	0,23	0,31	0,33	0,32	0,11
	CaO	0,72	0,71	0,56	0,60	0,78	0,89	0,69	0,41	0,33
	MgO	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—
	Al_2O_3	0,44	0,32	0,23	0,20	0,72	0,20	0,09	0,11	0,17
		2,2	2,17	1,54	2,59	2,17	2,85	2,46	2,29	2,29
Auf 1 Mol. schwer- löslicher Oxyde treffen Mol. leicht- löslicher Oxyde .		0,9	1,11	0,95	1,47	1,41	1,62	2,15	3,4	3,6
Leitfähigkeit K des mit den Gläsern in Berührung ge- wesenem Wassers		170	220	230	420	460	640	860	2200	2300

Wir finden auch hier die bereits betonten Gesetzmäßigkeiten: Mit steigendem Basengehalt und mit der Erhöhung des Alkalis gegenüber den schwer löslichen Oxyden wächst die Zersetzlichkeit des Glases. Beachtenswert ist wiederum, daß das böhmische Kaliglas 27 trotz seines hohen SiO_2 -Gehaltes und der geringen Alkalikonzentration hinter anderen weniger gut komponierten Gläsern zurücksteht, was auf die größere Löslichkeit des Kalis zurückgeführt werden muß. Ferner haben die guten Gläser 25 und 26 auch den höchsten Tonerdegehalt.

Der günstige Einfluß eines hohen Tonerdegehaltes erhellt aus einer weiteren analogen Untersuchung von tonerdereichen Flaschengläser, welche durch ihre überaus hohe Basizität auffallen und trotzdem hauptsächlich sehr gute Gläser sind. Diese ungewöhnliche Vergrößerung der Haltbarkeit der Gläser hat zu der Annahme geführt, daß die Tonerde in den Gläsern als Säure wirke bzw. daß Tonerdekieselsäuren sich bilden.

In gleicher Weise wurde eine Reihe von Bleigläsern untersucht, wobei sich vor allem die gute Widerstandsfähigkeit derselben gegenüber Wasser ergab.

Endlich findet sich in einer Tabelle eine Reihe von Jenaer Gläsern zusammengestellt, in denen der günstige Einfluß des ungemein schwer löslichen Zinkoxyds sowie die eigentümliche Wirkung der Borsäure zum Ausdruck kommt. Zinkoxyd erhöht die Widerstandsfähigkeit der Gläser ganz bedeutend. Mit Borsäure kann man den Schmelzpunkt niedrig halten und damit Gläser von hoher Säuerungsstufe herstellen eventuell ohne Alkaligehalt. Freie Borsäure ist zwar viel löslicher wie Kieselsäure, aber sie scheint als stärkere Säure die Basen besser zu binden und mit Kieselsäure Komplexsäuren zu bilden. Hält man also den Borsäuregehalt in geeigneten Grenzen, so lassen sich Gläser aus schwer löslichen Oxyden ohne oder mit nur wenig Alkalien von größter Resistenz erzeugen.

Der beste Beweis hierfür sind die borsäurehaltigen Jenaer Spezialgläser, besonders das Jenaer Geräteglas, von welchem z. B. eine Zusammensetzung angegeben wird zu 65,3% SiO_2 , 15 B_2O_3 , 12 BaO , 4,2 ZnO , 3,5 Al_2O_3 . Dieses ist nach dem Urteil von Förster (Zeitschrift f. anal. Chem. 23, 396; 1894) und F. Kohlrausch (ebenda 34, 592; 1895) hinsichtlich seines Verhältnisses gegen Wasser und Chemikalien wie auch infolge seiner großen Resistenz gegen plötzlichen Temperaturwechsel wohl das beste chemische Geräteglas. Über die vorzügliche Eignung von Jenaer Geräteglas zu präziser Maßanalyse hat Reinitzer (Zeitschr. f. anal. Chem. 23, Heft 18 u. 19; 1894) berichtet. Freilich gibt es auch noch andere hervorragende chemische Gerätegläser, unter denen die Schmelzung von Stas für die Durchführung seiner Atomgewichtsbestimmungen von historischer Bedeutung ist; es hat die Zusammensetzung 77,7% SiO_2 , 10,3% CaO , 7,7% K_2O , 5,0% Na_2O . Über chemisches Geräteglas siehe ferner noch Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 662; 1895 und Weber-Sauer, ebenda 5, 456; 1892.

Nach den von Förster und Mylius ausgearbeiteten Verfahren zur Prüfung von Gläsern (s. nächsten Abschnitt) wird die Glassubstanz mit Wasser in Reaktion gesetzt, wodurch man sehr verdünnte Alkalilösungen erhält, die durch empfindliche Reagenzien, vor allem Jodeosin colorimetrisch gemessen werden. Hierbei kann sowohl das Extraktionsverfahren angewendet werden, indem der wässrige Auszug in Hohlgläsern untersucht wird, oder die Oberflächenfärbung, indem man ätherische Jodeosinlösung auf frische Bruchflächen einwirken läßt. Hierbei werden Unterschiede zutage treten, je nachdem die Gläser kürzer oder länger bzw. erst nach einer gewissen Vorbehandlung der Einwirkung der Reagenzien ausgesetzt werden. Aus den hierbei auftretenden Erscheinungen kann auf das analoge Verhalten der Gläser gegen die Atmosphärien geschlossen werden. Hierbei wird die „natürliche Alkalität des Glases“ ausgedrückt durch die Menge Jodeosin (in Milligramm), welche in 1 Minute aus ätherischer Jodeosin-Lösung von 18° auf 1 qm der frischen Bruchfläche niedergeschlagen wird. Viel wichtiger aber ist die „Verwitterungsalkalität“, ausgedrückt in der gleichen Weise, aber erst nach einer 7tägigen künstlichen Verwitterung in mit Wasser gesättigter Luft bei 18°. Dieser Wert ist als eine wertvolle Konstante des Glases anerkannt worden, der nicht bloß für frische Bruchflächen, sondern auch für geschliffene, wahrscheinlich auch für geblasene Oberflächen gilt. Endlich kommt noch die „Lösungsalkalität“ in Betracht, d. h. diejenigen Mengen von Alkalien, welche bei einer bestimmten Behandlung von Glas bei verschiedenen Temperaturen in Lösung gehen, ausgedrückt in Milligramm Jodeosin auf 1 qm (früher Milligramm Na₂O auf 100 qcm). — Auf Grund dieser Messungen kommt Mylius (Silicat-Zeitschrift-Koburg 1913, S. 1 ff.) zu folgender hydrolytischen Klassifikation der Gläser:

Milligramm Jodeosin auf 1 qm				
Klassen	Glasarten	Verwitterungsalkalität	Lösungs-Alkalität bei Hohlgläsern	
		Färbung an Bruchflächen	II. Auszug Wasser 18°	III. Auszug Wasser 80°
I. Klasse	Wasserbeständige Gläser	0—5	0—5	0—20
II. „	Resistente Gläser . . .	5—10	5—16	20—61
III. „	Härtere Apparatengläser	10—20	16—49	61—202
IV. „	Weichere Apparatengläser	20—40	49—202	202—809
V. „	Mangelhafte Gläser . .	über 40	über 202	über 809

Eine ausführliche Zusammenstellung der Glasprüfungsmethoden für medizinische und pharmazeutische Zwecke, vgl. Stadlmayr, Zeitschr. f. anal. Chem. 58, 325; 1919.

Hier sei zum Schluß noch eine andere Erscheinung, nämlich die Quellung des Glases kurz besprochen. Wie schon früher erwähnt, kann Glas nicht bloß von seinen Bestandteilen an Wasser abzugeben, sondern es vermag auch Wasser in seine Oberfläche aufzunehmen, was

man als Quellung bezeichnet. Schon Schott (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 86; 1889) konnte an einer Reihe von Gläsern zeigen, daß sie Wasser in sich aufnehmen, das beim Erhitzen ausgetrieben wird, was aber gleichzeitig mit einer Trübung, Zerklüftung und Abbröcklung verbunden ist. Ähnliche Beobachtungen sind von Förster zusammengestellt (Ber. 25, 2495; 1892 und 26, 2920; 1893). Sehr eingehende Untersuchungen haben Mylius und Groschuff (Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 101; 1907) an Gläsern anstellen können, die jahrelang in Akkumulatoren dauernd mit verdünnten Säuren in Berührung waren. Minderwertiges Glas wird durch die Akkumulatorenflüssigkeit merklich ausgelaugt, indem Alkali austritt und Wasser bis zu 12% ins Glas eingeht. Man besitzt selbst für gute Gläser den Nachweis der Wasseraufnahme in den Versuchen von Haber (Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 409; 1909).

III. Prüfung des Glases.

Hierbei können qualitative und quantitative Verfahren unterschieden werden.

1. Qualitative Methoden.

a) Die Salzsäureprobe von R. Weber (Ann. d. Phys. u. Chem. 6, 431; 1879).

Das mit Wasser und Alkohol gesäuberte Probestück wird den Dämpfen rauchender Salzsäure während 24 Stunden ausgesetzt. Das Glas befindet sich über einer mit einer Glocke bedeckten Schale, welche die Salzsäure enthält und ruht selbst auf darüber gelegten Glasstäbchen. Nach vollendeter Einwirkung läßt man den feuchten Säurehauch in einem staub- und ammoniakfreien Raum abdunsten oder trockenet noch besser über Ätzkalk unter einer Glasglocke. Je nach der Beschaffenheit des Glases zeigt sich nun bei mangelhaften Gläsern ein starker Beschlag, ein geringerer bei den besseren und nur ein zarter Hauch bei den guten, der bei den besten Sorten ganz verschwindet. Hierbei beobachtet man die Oberfläche im reflektierten Licht im schiefen Winkel. Die Probe setzt ein geübtes Auge voraus und ist bei rauhen Glasflächen nicht anwendbar; auch rasch gekühlte, also an der Oberfläche „gehärtete“ Gläser werden viel weniger angegriffen.

b) Die Eosinprobe von Mylius (Ber. 22, 310; 1889 und Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 247; 1891)

liefert zur vergleichenden Prüfung verschiedener Gläser auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser auch bei rauher Oberfläche gut brauchbare Resultate. Die Glasgegenstände werden zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther gereinigt und noch vor dem Abdunsten des Äthers mit einer Eosinlösung behandelt, indem man das Glas in dieselbe hineinstellt oder auch letztere in Hohlgefäße eingießt. Die Eosinlösung wird dadurch erhalten, daß man käuflichen Äther mit Wasser sättigt und in je 100 ccm der Flüssigkeit 0,1 g Jodeosin

löst. Man läßt die Flüssigkeit 24 Stunden einwirken und spült dann mit Äther ab. Je nach der Angreifbarkeit ist nun die Oberfläche mit einer mehr oder weniger intensiv roten Schicht bekleidet, die bei sehr schlechten Gläsern matt und krystallinisch aussieht; auch werden schlechte Gläser sofort angegriffen, bessere Gläser erst nach einigen Stunden.

c) Die Narcotinhydrochloridprobe von Anneler (Pharm. Zeitschr. 58, 309; 1913, s. a. Kroeber, Pharm. Zentralhalle 59, 223, 233; 1918)

bestimmt die Alkaliabgabe von Gläsern. Angewendet wird eine 0,1%ige Lösung des Alkaloidsalzes bei Zimmertemperatur. Alkaliabgebende Gläser bewirken eine Ausflockung der Alkaloidbase.

d) Qualitätsprüfung durch Photographieren.

Hierbei werden die Gläser der Wirkung von hochgespanntem Dampf ausgesetzt, wobei eine ihrem Alkaligehalt und somit ihrer Güte entsprechende Zersetzung eintritt; diese wird bei den einzelnen Glasfarben photographisch festgehalten, wodurch sich eine übersichtliche Qualitätsprüfungstabelle ergibt. Nähere Ausführungen hierüber siehe Keramische Rundschau 1912, 506.

2. Quantitative Methoden.

a) Gewichtsanalytische Prüfung von Glaspulver oder Glasstückchen.

Das von Schwarz, Kohlrausch u. a. angewandte Verfahren, Glas in Pulverform der Einwirkung von Wasser, Säuren, Laugen, Salzlösungen usw. auszusetzen und die gelösten Bestandteile im Abdampfrückstand zu bestimmen, leidet an dem Übel, daß es nicht möglich ist, bei verschiedenen Glaspulvern ganz gleiche Oberflächen herzustellen. Immerhin aber kann die Methode zum rohen Vergleich verschiedener Glasfarben dienen.

Nach Schwarz werden die Proben gepulvert und durch feinste Mullgaze gesiebt, 5 g mit 50 ccm 10%iger Salzsäure bei 40° etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert. Hierauf werden 40–45 ccm abfiltriert und nach dem Abdampfen der in Lösung gegangene Rückstand gewogen. Gute Gläser geben weniger als 1% ab, 2% scheinen immer noch zulässig.

Das vom Chemischen Laboratorium für Tonindustrie (Berlin) zunächst für Tonwaren benützte Verfahren kann auch auf Glas angewendet werden. Man pulverisiert das Glas und verwendet ein Korn zwischen einem 60- und 120-Maschensieb. 100 g werden in einer Platinschale mit 25 Gewichtsteilen H_2SO_4 , 10 HNO_3 und 65 H_2O so lange gekocht, bis die Schwefelsäure stark raucht. Dann wird mit H_2O und HNO_3 verdünnt, nochmals aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, das Pulver gewaschen, getrocknet und gewogen. Hierbei ist kein Glas völlig widerstandsfähig, doch sind die Zahlen als Vergleichswerte wohl brauchbar.

Dagegen ist ein Verfahren des Materialprüfungsamtes Berlin, Glasstücke von 5—8 g Gewicht (ohne Rücksicht auf Form und Oberfläche) der Einwirkung von Chemikalien auszusetzen und dann wieder zu wägen, für Glas nicht geeignet, weil damit nach Untersuchungen des Verfassers keine brauchbaren Werte erhalten werden. Die Methode mag für Baumaterialien ganz brauchbar sein, für Glas müßten mindestens regelmäßig begrenzte Stücke zur Verfügung stehen.

b) Gewichtsanalytische Prüfung von Glashohlgefäßen nach R. Weber und E. Sauer (Ber. 25, 70; 1892).

Sie ist besonders geeignet, wenn eine stärkere Einwirkung von heißem Wasser und Chemikalien zu erwarten ist. Man wählt von den zu vergleichenden Glassorten Gefäße aus, deren Inhalt bzw. Innenfläche sich möglichst genau messen oder berechnen lassen, reinigt sie durch wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser und Alkohol und ermittelt nach sorgfältiger Trocknung ihr Gewicht. Hierauf füllt man sie mit so viel destilliertem Wasser bzw. Lauge, Säure, Salzlösung usw., daß in allen Gefäßen eine möglichst gleiche Fläche davon gespült wird, und notiert den Flüssigkeitsstand. Man erhitzt nun auf einem Sandbade oder einer Asbestunterlage zum Sieden, so daß alle zu prüfenden Gefäße möglichst gleichmäßig erhitzt werden und daß die verdampfende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Nach 3—5 Stunden unterbricht man das Kochen, entleert die Gefäße, bestimmt nach völligem Trocknen und Erkalten den Gewichtsverlust und berechnet ihn zum Vergleich auf 100 qcm Oberfläche. Soll die Einwirkung nicht bei Siedehitze geprüft werden, so erhitzt man in einem Paraffin- oder Luftbade, das man sorgsam auf der bestimmten Temperatur erhält. Obgleich nach diesem Verfahren unter Verwendung von gewöhnlichem, destilliertem Wasser keine absolut genauen Zahlenwerte erhalten werden, so liefert es doch brauchbare Vergleichszahlen; es ist außerdem bei der Einwirkung von Säuren und Laugen das allein mögliche Verfahren. Statt die Gewichtsabnahme der Gläser zu bestimmen, kann man bei der Prüfung mit Wasser durch Abdampfen in einer Platinschale und schwaches Glühen des Rückstandes die Menge der gelösten Glassubstanz ermitteln.

c) Die titrimetrische Prüfung der Lösungsprodukte nach Mylius und Förster.

Da bei der Zersetzung des Glases durch Wasser die Auflösung der alkalischen Bestandteile eine Hauptrolle spielt, so haben genannte Autoren vorgeschlagen, die Angreifbarkeit durch Wasser nach der Menge der gelösten alkalischen Bestandteile zu bestimmen. Bei größeren Alkalimengen gelingt dies durch Titration mittels sehr empfindlicher Indikatoren wie Phenolphthalein auch bei Verwendung von $n/100$ -Säure. Bei sehr geringen Alkalimengen wurden mit Hilfe von Jodeosin und Äther mit $n/1000$ -Schwefelsäure noch scharfe Resultate erhalten, wenn in 100 ccm Wasser auch nur 0,1 mg Na_2O enthalten ist (Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 241; 1892). Zur Herstellung einer $n/1000$ - H_2SO_4 muß vollkommen reines,

aus Platinapparaten unter Zusatz von etwas H_2SO_4 destilliertes oder mit 0,2–0,3 mg H_2SO_4 auf 1 l neutralisiertes Wasser verwendet werden. 50–100 ccm der zu untersuchenden alkalischen Lösung werden in einer Stöpselflasche mit 10–20 ccm einer ätherischen Jodeosinlösung (2 mg Farbstoff auf 1 l) überschichtet und unter öfterem Schütteln mit so viel $\text{n}/_{1000}\text{-H}_2\text{SO}_4$ versetzt, bis die Farbe der wässrigen Schicht soeben aus Rosa in Farblos übergeht; 1 ccm Säure = 0,031 mg Na_2O oder 0,047 mg K_2O .

d) Das colorimetrische Verfahren von Förster und Mylius.

Es beruht darauf, daß sehr verdünnte Alkalilösungen beim Schütteln mit einer ätherischen Jodeosinlösung sich mehr oder weniger stark rosa färben; vergleicht man die Intensität der Färbung mit der einer Jodeosinlösung von bekanntem Gehalt, so läßt sich ein Schluß auf den Gehalt der Alkalilösung ziehen. Die Einzelheiten über das Prinzip dieser Methode in ihrer Anwendung zur Glasuntersuchung wurden schon im vorigen Abschnitt dargelegt. Die Ausführung selbst wurde zuerst von Mylius und Förster ausgearbeitet, dann von Mylius vervollkommen (Ber. des 5. intern. Kongr. f. angew. Chem. S. 678, Berlin, 1904; Sprechsaal-Koburg 41, 403; 1908 und 43, 594, 1910; Silicatzeitschrift-Koburg, 1, S. 1; 1913) und wird nach letzterer Zeitschrift in der physikalisch-technischen Reichsanstalt Berlin folgendermaßen angewandt. Die Grundlage der Messungen bildet das Jodeosin; da dasselbe gewöhnlich nur im unreinen Zustande zu haben ist, geht man zweckmäßig von dem Natriumjodeosin aus unter entsprechender Umrechnung. Weiter wird dann dortselbst die Herstellung der ätherischen Jodeosinlösungen sowie anderer notwendiger Reagenzien ausführlich besprochen. Zur Prüfung von Hohlglas sind 10 langhalsige Rundkolben von ca. 250 ccm Inhalt sowie einige ca. 1 cm weite Röhren erforderlich. Das Glas wird zunächst einer Vorprüfung durch Oberflächenfärbung (Eosin-Tagesprobe) unterworfen, indem die Röhren 24 Stunden lang mit einer empfindlichen Jodeosinlösung gefüllt bleiben; nach der Entleerung und Reinigung erscheinen sie mehr oder weniger rot gefärbt. Dann folgt die Prüfung von Hohlglas mittels der Extraktion der Kolben. Etwa 4 Stück mit Wasser ausgespülte Kolben erfahren zunächst eine 3tägige Vorbehandlung mit neutralem Wasser von 18° , dann eine 7tägige Extraktion mit Wasser von 18° , indem sie mit frischem Wasser gefüllt werden, endlich eine 3stündige Extraktion mit Wasser von 80° , indem sie zum dritten Male mit neutralem Wasser gefüllt und im Wasserbad 3 Stunden lang einer Temperatur von 80° ausgesetzt werden. Die bei den zwei Extraktionen erhaltenen Glaslösungen werden nun durch einen Schüttelprozeß in einem Doppelscheidetrichter zunächst noch geprüft, ob sie sich zur colorimetrischen Prüfung eignen oder ob — wenn die Färbung zu stark ist — die maßanalytische Bestimmung der Alkalien ausgeführt werden muß. Zur colorimetrischen Bestimmung der Alkalien in den beiden Glaslösungen (sowie im neutralisierten Wasser) benützt man am besten das Colorimeter von Wolff (Bd. I, S. 269). Die

maßanalytische Bestimmung der Alkalien wird mit $n_{/1000}$ -Schwefelsäure unter Verwendung von ätherischer Jodeosinlösung als Indicator, wie schon früher angegeben, ausgeführt ($n_{/1000}\text{-H}_2\text{SO}_4 = 0,418$ mg Jodeosin). Der in 100 ccm der Glaslösungen gefundene Eosinwert wird zunächst auf den ganzen durch Volummessung bestimmten Inhalt des Kolbens verrechnet, dann nach den entsprechenden Formeln auf die wirkliche Oberfläche und schließlich zum Vergleich auf 1 qm übertragen. — Dann wird die zweite Art der Prüfung des Glases an frischen Bruchflächen hinsichtlich der natürlichen und Verwitterungs-Alkalität eingehend beschrieben. Diesbezüglich muß hinsichtlich aller Einzelheiten auf die Originalarbeit (l. c. *Silicat-Zeitschr.* 1913, S. 1) verwiesen werden.

e) Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

der durch Berührung von Glas und Wasser entstandenen Lösung. Dieses Verfahren, das sich durch große Genauigkeit auszeichnet, aber natürlich etwas umständlich in der Ausführung ist, wurde von Pfeiffer und Kohlrausch (Ber. 24, 3560; 1891) sowie Haber und Schwenke (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 143; 1904) benützt, um die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser zu bestimmen. Hierbei kann der Verlauf der chemischen Einwirkung durch einen langen Zeitraum hindurch beobachtet werden.

Bemerkung. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Glases, wie spezifisches Gewicht, Zug- und Druckfestigkeit, Härte, Ausdehnungskoeffizient, optische Eigenschaften usw. gehört im allgemeinen nicht mehr in den Tätigkeitsbereich des Chemikers. Denn es handelt sich meist um die Untersuchung von Spezialgläsern, wie optischen Gläsern, Thermometern usw. Meist werden auch hier die gewöhnlichen physikalischen Methoden angewendet, manchmal natürlich eigens für Glas abgeändert. Bezüglich der einzelnen Verfahren sei auf das Werk „Jenaer Glas“ von H. Hovestadt und die dort ausführlich angegebene Literatur verwiesen; die wichtigsten und besonders auch neuesten Methoden sind in des Verfassers „Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie“ kurz zusammengestellt. Sinngemäß sind die im Abschnitt „Tonwaren“ angegebenen Prüfmethode auch für Glasuntersuchung anzuwenden.

IV. Analyse des Glases.

Als Hauptbestandteile der gewöhnlichen technischen farblosen Gläser kommen in Betracht: Kieselsäure, Kalk, Kali, Natron und Bleioxyd, dazu Tonerde in Flaschengläsern, ferner seltener Baryt, Zink-, Wismut- und Antimonoxyd sowie Borsäure; in kleinen Mengen Eisenoxyd (als Verunreinigung der Rohstoffe) sowie Mangan, Nickel, Selen, Kobalt, Arsen, Antimon (als Entfärbungs- und Läuterungsmittel). Bei den farbigen und getrübten Gläsern können noch Phosphorsäure, Fluor, Selen, Gold, Silber, die Oxyde des Eisens, Mangans, Zinns, Kupfers, Cadmiums, Arsens, Kobalts, Nickels, Chroms, Urans und Sulfide hinzutreten.

Nur in den seltensten Fällen ist man in der Lage, schon von vornherein zu wissen, welche von den angeführten Bestandteilen in dem zu untersuchenden Glase enthalten sind; da sich das Verfahren bei der quantitativen Ermittlung der Bestandteile aber je nach der An- oder Abwesenheit einzelner Körper verschieden gestaltet, so ist in den meisten Fällen eine vorherige qualitative Untersuchung des Glases notwendig.

1. Einfache Vorproben.

a) Auf trockenem Wege mittels des Lötrohres oder Gebläses.

Werden Gläser verschiedener Zusammensetzung in Form von kleinen Splintern längere Zeit weich erhalten oder auch zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen, so kann man hierbei wertvolle Schlußfolgerungen auf die Zusammensetzung ziehen. Besonders groß ist der Unterschied zwischen bleifreiem und bleihaltigem Glas. Hält man ein Stückchen farbloses, bleifreies Glas etwa 1–2 Minuten in die Stichflamme, so bemerkt man nach dem Erkalten keine Veränderung; bleihaltiges Glas dagegen bedeckt sich auf der Oberfläche mit einem schwarzen, oft irisierenden Überzug (metallisches Blei). Aus der Stärke der Färbung kann sogar auf die Bleimenge annähernd geschlossen werden; es gelingt so in einem Glase noch $\frac{1}{4}\%$ Bleioxyd deutlich nachzuweisen. Dabei ist zu beachten, daß harte Gläser trotz höheren Bleigehaltes sich nur mit einer grauen Haut überziehen; auch Arsen und Antimon in größeren Quantitäten beeinträchtigen die Reaktion. — Bei roten Gläsern läßt sich leicht der Unterschied zwischen Gold- und Kupferrubin feststellen. Man erhitzt ein kleines Stück des roten Glases in einer Glasröhre und zieht beides zusammen im weichen Zustande aus: Nach dem Erkalten der Probe ist die vom Golde herrührende Rotfärbung noch unverändert wahrzunehmen, während ein rotes Kupferglas völlig farblos erscheint, da Kupfer leichter löslich ist. — Auch zwischen Grünfärbung durch Kupfer oder Chrom läßt sich unterscheiden: Chromhaltiges Glas bleibt unverändert, während kupferhaltiges Glas nach dem Erkalten des zusammengeschmolzenen Tropfens an dessen Oberfläche teilweise oder ganz durch abgeschiedenes Kupfer braunrot gefärbt ist; ein Bleigehalt des Glases macht diese Probe unsicher.

b) Einfacher, kurzer Untersuchungsgang (mikrochemische Analyse) zur Feststellung der Hauptbestandteile bzw. Glas-sorten. (Nach Mylius und Groschuff, Deutsche Mechanikerzeitung 1910, 41.)

Diese Untersuchung kann leicht in 1 Stunde beendet werden und verbraucht nur einige Milligramm Substanz, sodaß der Glasgegenstand erhalten bleibt. Ein Tropfen 10%iger Flußsäure wird auf das Glas gebracht: Sofortige Trübung zeigt Glas an, welches reich ist an erdigen oder schweren Oxyden (Kalk, Baryt, Blei- und Zinkoxyd) im Gegensatz zu metallarmen Gläsern (Wasserglas). Man benetzt das eine Ende eines Platindrahtes mit diesem Reaktionsprodukt und bringt ihn vorsichtig in eine nicht leuchtende Flamme: Ein flüchtiges, grünes Aufflackern zeigt

mit Sicherheit Borsäure an; beim Glühen gibt sich Natrium durch die Gelbfärbung, Kalium durch die Violettfärbung der Flamme im Kobaltglas zu erkennen. Zu dem obigen Reaktionsprodukt wird nun ein Tropfen H_2S -Wasser oder Na_2S -Lösung gefügt; Schwarzfärbung zeigt Bleioxyd an.

Nun läßt man nochmals einen Tropfen 10%iger HF etwa 5 Minuten auf das Glas einwirken, spült mit 3 ccm Wasser in einen Porzellan-, besser Platintiegel und setzt so viel (etwa 0,1 g) NaHCO_3 hinzu, daß nach dem Aufbrausen ein kleiner Überschuß vorhanden ist. Nunmehr wird 2 Minuten gekocht, bis sich ein Niederschlag abscheidet, nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag 3 mal mit 3—5 ccm Wasser gewaschen, 10 Tropfen verdünnte HCl zugesetzt und zur Trockne verdampft. Der so verbleibende kleine Rückstand wird mit 3 ccm H_2O und 2 Tropfen verdünnter HCl behandelt und abfiltriert. Der jetzt verbleibende Rückstand ist die Kieselerde des Glases, das Filtrat enthält die übrigen Bestandteile.

Das Filtrat wird, wenn die erste Probe Blei ergeben hat, in vorher beschriebener Weise hiervon befreit und dient zur weiteren Untersuchung. Man versetzt es in einem kleinen Probegläschen mit 1 Tropfen verdünnter H_2SO_4 und erhitzt: ein schwerer weißer Niederschlag zeigt Baryt an. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird mit 1 Tropfen gelbem Blutlaugensalz versetzt: ein weißer, schleimiger Niederschlag weist Zinkoxyd aus; erscheint er bläulich, so ist etwas Eisen vorhanden. Die filtrierte Lösung wird mit 3 Tropfen NH_3 -Lösung zum Sieden erhitzt: ein weißer, flockiger Niederschlag ergibt Tonerde. Die allenfalls abermals filtrierte Flüssigkeit wird mit 1 Tropfen Oxalsäure versetzt und langsam erwärmt: nach 2 Minuten ist der Kalk an einer weißen Trübung erkennbar. Im Filtrat würde nach vollständiger Abscheidung des Kalkes auf Zusatz von 2 Tropfen Na-Phosphat die langsame Entstehung eines feinkörnigen Niederschlages Magnesia anzeigen. — Kali und Natron sowie Borsäure wurden schon anfangs erkannt.

2. Qualitative Glasuntersuchung.

a) Ermittlung sämtlicher Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure, Borsäure und des Fluors.

Zur qualitativen Untersuchung schließt man vorteilhaft eine etwas größere Menge (etwa 5 g) des Glases in der später beschriebenen Weise mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure auf. Den erhaltenen Abdampfrückstand erwärmt man mit Salzsäure und Wasser und erhält dadurch bei Abwesenheit von Baryt und Silber oder größeren Mengen von Blei-, Antimon- und Zinnoxid eine klare Lösung, die man nach dem gewöhnlichen Analysengange weiter untersucht.

Ist ein Rückstand geblieben, so kann dieser aus Chlorsilber, ferner Bariumsulfat und Bleisulfat sowie Zinn- und Antimonsäure bestehen und, falls er violett oder rötlich gefärbt ist, auch Gold oder Selen enthalten. Ist der Rückstand schwarz, so könnte er auch Kohle enthalten, wie solche Springer beim Flußsäureaufschluß von Gläsern gefunden hatte, die im Versuchsofen mit Kohle und anderen organischen

Stoffen gelb gefärbt wurden (siehe S. 983). Er wird abfiltriert und zunächst mit Ammoniak erwärmt, wodurch Chlorsilber sich löst, dann mit einer konzentrierten Lösung von essigsäurem Ammon gekocht, wodurch das Bleisulfat in Lösung geht. Bleibt ein Rückstand, so wird er nach dem Abfiltrieren mit Sodalösung gekocht, abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt, wodurch das entstandene Bariumcarbonat gelöst wird. Die erhaltenen Lösungen prüft man auf Silber sowie Blei bzw. Barium. Den etwa gebliebenen Rückstand aber behandelt man, wenn seine Farbe auf die Gegenwart von Selen und Gold schließen läßt, zuerst mit konzentrierter Salpetersäure, wodurch das Selen gelöst wird, dann mit etwas Königswasser zur Lösung des Goldes und schmilzt ihn nach dem Abfiltrieren zur Prüfung auf Zinn eventuell Antimon mit Soda und Schwefel; die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt, gibt bei Anwesenheit desselben eine Fällung von Schwefelzinn bzw. Schwefelantimon.

Zum Nachweis von Selen erwärmt man in einer Platinschale ungefähr 5 g Glas mit Flußsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung und bis die Flußsäure abgedampft ist. Den gebliebenen, rötlich gefärbten Rückstand erhitzt man mit konzentrierter Salpetersäure, verdampft wiederholt mit konzentrierter HCl in einer Porzellanschale zur Trockne, und prüft mit Salzsäure und Zinnchlorür oder Salzsäure und schwefliger Säure auf Selen. Bei Anwesenheit desselben entsteht sofort eine ziegelrote Färbung oder ein deutlicher Niederschlag von Selen. Eine noch empfindlichere Methode zum qualitativen Nachweis von Selen beruht darauf, daß Codein in schwefelsaurer Lösung selbst durch die geringste Spur von Selen intensiv grün gefärbt wird. Mit Hilfe dieser Probe gelang es auch zu zeigen, daß sich beim Aufschluß von Selengläsern mit Alkalicarbonat das Selen vollständig verflüchtigt, so daß in der salzsauren Lösung der Schmelze keines mehr vorhanden ist.

Werden die vorher genannten Stoffe im Glase vermutet, so kann es viel vorteilhafter sein, einen Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure vorzunehmen. Man verdampft mit Flußsäure zur Trockne, raucht dann mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure vollständig ab und löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure. Das jetzt noch verbleibende Unlösliche kann nur aus Zinn eventuell Antimonoxyd bestehen, wenn rötlich gefärbt, auch aus Gold; dagegen gehen Silber, Blei und Barium sowie Selen in Lösung. Der Rückstand wird wie vorher untersucht, im Filtrat auf die anderen Stoffe geprüft.

Der Nachweis der übrigen in Gläsern vorkommenden Elemente erfolgt in der vom Rückstand abfiltrierten Lösung nach den gewöhnlichen Verfahren. Doch sei hier noch auf die Erkennung der allerdings seltener vorkommenden Elemente Uran und Zirkon hingewiesen. Uranoxyd, das zur Färbung gelbgrünlicher Gläser benützt wird, kann bei der Schwefelammonium-Gruppe wie gewöhnlich erkannt werden, doch fährt man zum speziellen Nachweis besser folgendermaßen: Das Filtrat von H_2S -Niederschlag wird gut ausgekocht, filtriert, mit Salpetersäure erhitzt und mit Ammoniak gefällt. Der das Uran enthaltende Niederschlag dekantiert und mit Ammoncarbonat erwärmt, wobei

Uran allein in Lösung geht; man filtriert und macht salzsauer, wozu man mit Ammoniak einen rein gelben Niederschlag von Uran enthält. — Das noch seltenere Zirkonoxyd erkennt man am besten in der salzsauren Lösung einer Sodaschmelze; man fällt auch hier mit Ammoniak und verrührt den Niederschlag mit kalter Ammoncarbonatlösung; Zirkon löst sich, die nötigenfalls filtrierte Lösung läßt beim Kochen weiße Zirkonerde ausfallen.

b) Prüfung auf Kieselsäure, Borsäure und Fluor.

Eine Prüfung auf Kieselsäure ist wohl nur in den seltensten Fällen notwendig; sie wird in bekannter Weise ausgeführt.

Größere Mengen von Borsäure kann man schon nach dem Befeuchten des Glaspulvers mit $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ durch die grüne Flammenfärbung erkennen; sind auch andere Grünfärber (Baryt, Kupferoxyd) vorhanden, so kocht man das Glaspulver gut mit Soda aus und prüft das eingedampfte wässrige Filtrat mit der Flammenfärbung. — Noch sicherer ist folgende Probe: Die feinst pulverisierte Glasprobe mischt man mit der doppelten Menge Flußspat und macht mit konzentrierter H_2SO_4 einen dicken Teig; dieser zeigt am Platindraht in der Flamme Grünfärbung (die Reaktion ist sehr sicher, wenn Kupfer und Phosphorsäure abwesend sind).

Zur Auffindung der Borsäure kann die von Adam ermittelte Methode empfohlen werden. Man übergießt in einem Platintiegel etwa $\frac{1}{2}$ –1 g des feingeriebenen Glases mit Flußsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Nach dem Erkalten gibt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure dazu, rührt gut um, legt den Deckel des Tiegels so auf, daß ein schmaler Spalt bleibt, und erhitzt nun den Tiegel vorsichtig auf einer Asbestunterlage mit Hilfe eines Bunsenbrenners mit Pilz-Aufsatz. Gleichzeitig hält man eine nicht leuchtende Bunsen- oder Spiritusflamme derart knapp über den Tiegel, daß die durch den Spalt entweichenden Dämpfe diese Flamme passieren müssen. Schon nach kurzem Erhitzen tritt bei Gegenwart von Borsäure eine mehr oder weniger lebhaftere Grünfärbung der Flamme auf. Die Reaktion ist so empfindlich, daß man 0,1% B_2O_3 noch deutlich erkennen kann. Bei einiger Übung kann der Borsäurenachweis schon gelegentlich der Aufschließung für die qualitative Analyse vorgenommen werden, wenn man dabei in der angeführten Weise verfährt.

Zum Nachweis sehr geringer Borsäuremengen in Gläsern benutzt Adam die von ihm modifizierte Rosenblattsche Methode. Man schließt etwa 1 g des feingeriebenen Glases durch Abdampfen mit Flußsäure in einem Platintiegel auf dem Wasserbade auf, rührt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und bringt diesen in ein Probierröhrchen, das mit einem doppeldurchbohrten, zwei Röhren tragenden Kork verschlossen werden kann. Die eine Röhre aus Glas reicht bis in die Nähe des Bodens des Probierröhrchens, die zweite Röhre aus Porzellan endigt unmittelbar unter dem Stopfen. Man leitet nun durch den Apparat reines Wasserstoffgas, das man an der Öffnung der Porzellanröhre entzündet, und erwärmt

den Inhalt des Probierröhrchens vorsichtig mit einer Flamme, wodurch anfangs starkes Schäumen und Entwicklung von Fluorwasserstoff stattfindet, welcher die Wasserstoffflamme, die zweckmäßig 2—3 cm lang sein soll, schwach bläulich färbt. Hat nach 1—2 Minuten das Schäumen nachgelassen, so erwärmt man etwas stärker und sieht nun nach einiger Zeit eine deutliche Grünfärbung der Wasserstoffflamme, die selbst dann noch wahrzunehmen ist, wenn nur 0,01% B_2O_3 im Glase enthalten ist.

Einen Fluorgehalt kann man schon daran erkennen, daß feinstpulverisiertes Glas mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt HF-Glas entwickelt; meist bildet sich aber hierbei infolge Anwesenheit der Kieselsäure SiF_4 -Glas, welches bei der bekannten Probe mit Wasser flockiges Kieselsäurehydrat abscheidet.

Zum genaueren Nachweis des Fluors schmilzt man eine Probe des Glases mit der 4—6fachen Menge Natriumkaliumcarbonat, weicht die Schmelze in Wasser auf, filtriert, engt das Filtrat durch Eindampfen in einer Platinschale ein, setzt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu und läßt stehen, bis die CO_2 entwichen ist. Man übersättigt hierauf mit NH_3 , filtriert in einen Glaskolben, setzt zu der noch heißen Flüssigkeit Chlorcalciumlösung, verschließt den Kolben und läßt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so bringt man diesen auf ein Filter, trocknet ihn und bringt ihn nach Zumischung von fein verteilter Kieselsäure in ein kleines Glaskölbchen, das man mit einem doppelt durchbohrten, 2 Röhren tragenden Kork verschließt. Man leitet nun durch die bis auf den Boden reichende Röhre einen langsamen Strom trockner Luft und läßt sie durch das zweite, knapp unter dem Korke endigende Röhren austreten, das mit einem U-förmigen, an der Biegung zu einer kleinen Kugel erweiterten und wenige Tropfen Wasser enthaltenden Röhren verbunden ist. Erhitzt man nun das Kölbchen auf etwa $160^\circ C$, so entweicht mit dem Luftstrom SiF_4 , das dort, wo es mit dem Wasser in Berührung kommt, Flocken von Kieselsäure ausscheidet, die sich sehr deutlich wahrnehmen lassen.

Zusatz: Sulfide, Sulfate, Chloride. Gelbe bis braune Gläser können durch Schwefel und Schwefelverbindungen oder durch Reduktion mit Kohle entstandene Sulfide (oder gar durch Kohle selbst?) gefärbt sein. Sulfide verflüchtigen sich beim Aufschluß mit Flußsäure wohl teilweise, teilweise gehen sie beim Abrauchen mit konzentrierter HNO_3 in Sulfate über. Mit Glaubersalz geschmolzene Gläser können mehrere Prozent Sulfat gelöst enthalten. In solchen Fällen macht man einen Flußsäure-Salpetersäureaufschluß (S. 1011) oder einen Na_2CO_3 -Aufschluß und prüft die erhaltenen Lösungen mit $BaCl_2$. Ähnlich können sich Cl-Verbindungen im Glase finden und im HF- HNO_3 -Aufschluß mit Silberlösung erkannt werden.

3. Quantitative Glasanalyse.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Zur vollständigen Aufschließung mit HF ist kein außerordentlich feines Pulverisieren des Glases erforderlich; man erreicht die entsprechende Zerkleinerung

in der einfachsten Weise, indem man das zu untersuchende, eventuell früher abgeschreckte Glas in einer geräumigen, glatten Porzellanschale zerstößt und sodann in einer Achatschale feinreibt, bis keine Körnchen mehr wahrzunehmen sind. Dagegen sollen für eine Alkalischmelze besonders harte Gläser sehr fein pulverisiert werden.

In Fällen, wo es sich weniger um die genaue Ermittlung des Eisengehaltes handelt, kann die Zerkleinerung auch in einem Diamantmörser aus hartem Stahl vorgenommen werden; das erhaltene Pulver reibt man bis zur entsprechenden Feinheit in einer Achatschale. Es ist bei dieser Art der Zerkleinerung nicht zu vermeiden, daß sich dem Glaspulver eine geringe Menge Eisen beimischt, das sich weder durch Anwendung mechanischer noch chemischer Mittel ohne Zersetzung der Glassubstanz entfernen läßt. Es ist am besten, stets die lufttrockene Substanz zur Analyse zu verwenden; einen eventuell vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt bestimmt man durch schwaches Glühen in einer besonderen Probe.

Aufschließung. Zur Aufschließung der Glassubstanz benutzt man gewöhnlich die Natriumcarbonatmethode und die Flußsäuremethode. Bei der Bestimmung der Alkalien kann auch die Aufschließung mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid nach Lawrence Smith mit Vorteil verwendet werden (siehe Treadwell, Quantitative Analyse 1921, 424). Die von Jannasch (Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse II, Leipzig 1904 und Treadwell, l. c. S. 418) zur Silicatanalyse empfohlenen Aufschließungsmethoden mit B_2O_3 , $PbCO_3$, PbO und Bi_2O_3 bieten bei Glasuntersuchungen keinerlei Vorteile, ganz abgesehen davon, daß sich bei der Analyse von Borat- oder Bleigläsern einzelne dieser Aufschließungsmittel selbst ausschließen, immerhin ist hiermit in bleifreien Gläsern eine rasche, wenn auch weniger genaue Bestimmung der Bestandteile in einer einzigen Probe möglich. Über eine neue „Schnellmethode“ ist später S. 1012 referiert. — Sonst ist bei der Glasanalyse der Flußsäure-Aufschließung vor allen anderen Methoden der Vorzug zu geben, insoweit es sich nicht um die Bestimmung von SiO_2 , B_2O_3 oder F handelt; sie erfordert wenig Zeit, ist einfach in der Ausführung, ermöglicht es, da $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der Substanz in Form von SiF_4 bzw. BF_3 sich verflüchtigt, selbst größere Mengen (5 g) Glas aufzuschließen und dadurch auch Bestandteile mit großer Sicherheit und Schärfe zu bestimmen, die in sehr minimalen Mengen in der Glasmasse vorhanden sind; sie bietet außerdem den Vorteil, daß etwa vorhandene B_2O_3 oder F, die bei der Trennung und Bestimmung der Basen unerwünscht sind, bei der Aufschließung entfernt werden. Hauptfordernis ist allerdings eine vollkommen reine, am besten aus einer Platinretorte destillierte Flußsäure; die chemisch reine Flußsäure des Handels muß unbedingt auf ihre Reinheit geprüft werden; 50 g sollen nach dem Verdunsten und schwachen Glühen höchstens 1–2 mg Rückstand geben.

In vielen Fällen wird es genügen, eine Aufschließung mit Natriumcarbonat für die Bestimmung der Kieselsäure und der übrigen Bestandteile mit Ausnahme der Alkalien und eine Flußsäureaufschließung

zur Alkalibestimmung vorzunehmen; zur Kontrolle können im Flußsäureaufschluß die Metalloxyde und Erdalkalien summarisch oder einzeln nochmals bestimmt werden. In manchen Fällen, wo es sich um nicht so große Genauigkeit handelt, braucht man sogar nur einen Aufschluß entweder mit Soda oder mit Flußsäure zu machen und ersieht die Alkalien bzw. die Kieselsäure aus der Differenz. Hat andererseits die qualitative Analyse ergeben, daß einige Bestandteile in sehr geringer Menge vorhanden sind, deren genaue Feststellung auch erforderlich ist, so schließt man noch eine dritte größere Probe (etwa 5 g) des Glases mit Flußsäure auf, in der man diese Bestandteile bestimmt.

a) Analyse blei- und barytfreier Gläser.

Zur Untersuchung dieser Gläser sind mindestens zwei Aufschließungen vorzunehmen.

a) Bestimmung der Kieselsäure.

Man bringt 1 bis 1,5 g — am besten genau 1 g, weil dann die Berechnung einfach ist — des Glaspulvers in einen geräumigen Platintiegel, gibt ungefähr die 4fache Menge reines, trockenes Natriumcarbonat partieweise dazu und mengt mittels eines starken Platindrahtes oder eines rund abgeschmolzenen Glasstabes gut durch. Hat man mit einem Pinsel auch die letzten noch am Glasstabe hängenden Reste in den Tiegel gebracht, so wird dieser mit dem Deckel gut verschlossen, in ein Porzellandreieck gesetzt und zunächst ganz vorsichtig erhitzt, ohne daß der Tiegel ins Glühen kommt. Nach kurzer Zeit verstärkt man die Flamme so, daß der Tiegel ganz schwach rotglühend wird, und erhitzt endlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners, bis die Masse in ruhigen Fluß gekommen ist. Man kann aber auch den Tiegel zunächst nur ringsum an den Wandungen erhitzen, damit hier keine unzersetzten Teile beim Niederschmelzen hängen bleiben, und dann erst den Boden. Die Anwendung der Gebläseflamme ist überflüssig. Man entfernt nunmehr den Tiegeldeckel, bringt mittels einer Zange einen verhältnismäßig langen und starken Platindraht, den man am Ende zu einer Schlinge umgebogen hat, in die Schmelze und entfernt die Flamme. Ist der Inhalt so weit erstarrt, daß die Schlinge des Platindrahtes von der Schmelze festgehalten wird, so erhitzt man mit der Gebläseflamme den Tiegel neuerlich und trachtet, durch gelindes Ziehen am Platindrahte den Schmelzkuchen aus dem Tiegel herauszuziehen, was nach kurzer Zeit gelingt¹⁾. Man läßt erkalten und bringt in ein geräumiges Becherglas, in dem man vorher etwa 100 ccm Wasser erwärmt hat, zunächst Deckel und

¹⁾ Nach Hillebrand läßt sich der Schmelzkuchen bequem entfernen, indem man den Tiegel, solange die Schmelze noch flüssig ist, mit einer Zange mit gekrümmten Platinspitzen faßt und in kreisende Bewegung versetzt. Die Schmelze erstarrt dadurch am Boden und an der Wandung in dünner Schicht, die sich leicht entfernen läßt und leicht gelöst wird. — Man kann aber auch den noch rotglühenden Tiegel vorsichtig in kaltes Wasser tauchen, so daß die Schmelze von vielen Rissen durchsetzt wird und sich deshalb auch leichter auflöst.

Tiegel. Nach kurzer Zeit sind die daranhaftenden Reste der Schmelze aufgeweicht, so daß man beide herausheben und alles noch Anhaftende mit heißem Wasser unter Zuhilfenahme eines Kautschukwischers in das Becherglas spritzen kann¹⁾. Nun wird der am Platindraht hängende Schmelzkuchen, den man unterdessen in einer reinen Schale aufbewahrt hat, in die Flüssigkeit eingehängt. Ist dieser ebenfalls aufgeweicht, so hebt man den Draht heraus, spült ihn wie Deckel und Tiegel ab und setzt zu der mit einem Uhrglase bedeckten Flüssigkeit nach und nach vorsichtig Salzsäure bis zum Vorwalten. Man erhitzt nun im bedeckten Becherglase, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, und verdampft schließlich zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne.

Ist man im Besitze einer geräumigen (wenigstens 200 ccm fassenden) Platinschale, und zeigt die Farbe der Schmelze nicht größere Mengen von Mangan²⁾ an, so kann das Aufweichen der Schmelze und die Zersetzung mit Salzsäure in der Schale selbst vorgenommen werden; es ist jedoch beim Ansäuern, das man mit Hilfe einer Pipette vornimmt, die Schale mit einem Uhrglase bedeckt zu halten und größere Vorsicht anzuwenden, damit ein Herausspritzen oder Übersäumen verhütet wird.

Ist der Inhalt der Schale so weit abgedampft, daß die Masse breiartig wird, so ist es angezeigt, mit einem Platindrahte oder Glasstabe öfter umzurühren, weil dadurch das Abdampfen wesentlich beschleunigt und die Entstehung größerer Klümpchen, die schwer austrocknen, verhindert wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und bringt dann zur völligen Austrocknung und möglichst vollständigen Abscheidung der Kieselsäure die Schale in ein Luftbad, in dem man sie einige Stunden auf 110–120° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse gleichmäßig mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und in bedeckter Schale 10 bis höchstens 20 Minuten lang stehen gelassen, sodann mit 100–150 ccm Wasser versetzt, gut umgerührt und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade oder Aufkochen die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Man geht dabei so vor, daß man zunächst nur die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt und die am Boden der Schale abgesetzte Kieselsäure noch 2–3 mal mit etwas Salzsäure und heißem Wasser dekantiert, ehe man schließlich die gesamte Kieselsäure auf das Filter bringt. Man wäscht diese mit heißem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser Silbernitratlösung nicht mehr trübt oder noch besser mit schwach HCl-haltigem Wasser.

Die so bewirkte Abscheidung der Kieselsäure ist keineswegs quantitativ; es ist für genaue Analysen unbedingt nötig, das Filtrat nochmals auf dem Wasserbade zur Trockne abzudampfen und die noch gelöste Kieselsäure — meist 0,5–1%, manchmal bis zu 3% — durch die

¹⁾ Hartnäckig festhaftende Teilchen können schließlich mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst und zur Hauptflüssigkeit gebracht werden.

²⁾ Da das Mn in Form von Na_2MnO_4 in der Schmelze vorhanden ist, so findet beim Zusatz von HCl eine Reduktion unter gleichzeitiger Cl-Entwicklung statt, welche die Platingefäße angreift.

gleiche Behandlung des Rückstandes abzuschneiden. Die sodann noch im Filtrat verbleibende Kieselsäure beträgt nach Hillebrand höchstens 0,15% der gesamten Kieselsäuremenge; die letzten Reste können durch ein drittes Abdampfen gewonnen werden, doch begnügt man sich meist mit einer zweimaligen Abscheidung der Kieselsäure. Eine möglichst vollständige Ausfällung der Kieselsäure ist gerade bei Glasanalysen nötig, weil sich sonst später der Rest der Kieselsäure mit der Tonerde abscheidet und dann für diese ein zu hoher Wert gefunden wird. Die auf 2 Filtern gesammelte Kieselsäure bringt man naß in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt anfangs sehr vorsichtig, später, bis die Filterkohle verbrannt ist, stärker und glüht zum Schlusse auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Der Tiegel muß im Exsiccator erkalten und bald gewogen werden, da die Kieselsäure sehr hygroskopisch ist. Die erhaltene Kieselsäure kann sodann auch auf ihre Reinheit geprüft werden; man durchfeuchtet sie mit 2–3 ccm Wasser, fügt 1–2 Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 5–6 ccm reine Flußsäure zu und verdampft auf einem mit destilliertem Wasser gefüllten Wasserbade, bis keine Dämpfe mehr entweichen; zuletzt raucht man die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme ab und glüht nachher mit der vollen Flamme eines guten Teclubrenners. Das Gewicht des Rückstandes (meist $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) wird von der ermittelten Kieselsäuremenge in Abzug gebracht.

β) Bestimmung der wichtigsten Metalloxyde und Erdalkalien.

Vielfach enthalten die Gläser Tonerde, Eisen- und Manganoxyd entweder in kleineren Mengen, wie sie aus den Rohmaterialien, den Schmelzgefäßen und durch die Entfärbung hineinkommen, oder aber auch in größeren Mengen z. B. bei Flaschengläsern. Liegt kein Anlaß vor die einzelnen Bestandteile genau festzustellen, so kann man eine Gesamtbestimmung derselben ausführen; das Filtrat von der Kieselsäure wird zunächst mit etwas HNO_3 oxydiert, mit Salmiaklösung und möglichst kohlenstofffreiem Ammoniak versetzt, erwärmt und zwecks Ausfällung des Mangans noch Luft durchgesaugt, dann abfiltriert, behufs vollständiger Trennung vom Kalk der Niederschlag nochmals gelöst und ausgefällt, dann geglüht und gewogen.

Handelt es sich nur um eine Gesamtbestimmung von Tonerde und Eisenoxyd, bei Abwesenheit von Mangan- und Zinkoxyd, so werden die Sesquioxide ähnlich wie vorher in bekannter Weise zweimal mit Ammoniak abgeschieden und als $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Rechnung gestellt. Bei größeren Mengen kann man zwecks Berichtigung des Gewichtes den Glührückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure abrauchen und dann wieder scharf glühen; ein eintretender Gewichtsverlust rührt von verflüchtigter Kieselsäure her, die gleichzeitig mit Ammoniak ausgefallen war.

Eine getrennte Bestimmung von Tonerde und Eisenoxyd, z. B. bei Flaschengläsern oder beim Nachweis kleiner Eisenmengen

ist nach verschiedenen Verfahren möglich. Man schließt den gewogenen $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾-Glührückstand mit KHSO_4 auf, löst die Schmelze in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bestimmt das Eisen durch Titration mit KMnO_4 -Lösung und findet aus der Differenz die Tonerde. Oder man teilt das Filtrat von der Kieselsäure in 2 gleiche Teile; die eine Hälfte dient zur Gesamtbestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, ferner zur Untersuchung auf Kalk und Magnesia; in der anderen Hälfte bestimmt man nur das Eisen titrimetrisch; die Differenz ergibt dann die Tonerde²⁾.

Sind neben Tonerde und Eisenoxyd auch Zink- und Manganoxyd zu bestimmen, so werden zuerst Tonerde und Eisenoxyd am besten nach der Acetatmethode abgeschieden. Die Flüssigkeit wird nach der Oxydation mit Ammoniak neutralisiert, dann mit neutralem Ammonacetat zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und ausgewaschen: Al und Fe fallen als basisch-essigsäure Salze aus, Mn und Zn bleiben in Lösung; für eine genaue Bestimmung muß die Fällung wiederholt werden. Im Niederschlag können dann Tonerde und Eisenoxyd wie vorher zusammen oder einzeln bestimmt werden. Im Filtrat scheidet man zuerst das Zink durch Einleiten von H_2S ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise als ZnO . In der restlichen Flüssigkeit, oder bei Abwesenheit von Zink unmittelbar im Filtrat vom Acetat-Niederschlag wird das Mangan nach bekannten Methoden ausgefällt und als Mn_2O_4 gewogen, was keinen allzu großen Fehler bedingt, da es auch im Glase neben Mn_2O_3 teilweise als MnO vorhanden ist.

Zur Abscheidung des Kalkes versetzt man die vereinigten Filtrate von den Metallniederschlägen mit verdünnter HCl bis zur schwach sauren Reaktion, engt nötigenfalls durch Abdampfen ein und bestimmt das Calcium durch Ausfällen mit Ammoniak und Ammonoxalat in bekannter Weise als CaO , wobei natürlich darauf zu achten ist, daß eine vollständige Trennung von der Magnesia gelingt.

Die Magnesia wird im Filtrat als Magnesiumammonphosphat abgeschieden; der Niederschlag wird als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen und als MgO berechnet.

γ) Bestimmung der Alkalien.

Die Bestimmung der Alkalien kann, wie schon früher angegeben, nach mehreren Verfahren durchgeführt werden; doch gebraucht man meistens die Flußsäuremethode von Berzelius. Man bringt 1–2 g des Glaspulvers mit etwas Wasser in eine geräumige Platinschale, fügt vorsichtig etwa 10 ccm vollkommen reine Flußsäure hinzu und

¹⁾ Tatsächlich ist das Eisen in technischen Gläsern, auch wenn es als Oxyd zugegeben wurde, größtenteils in der Oxydulform vorhanden.

²⁾ Manchmal empfiehlt es sich zu prüfen, ob der mit Ammoniak entstehende Niederschlag wirklich reine Tonerde und nicht etwa unvollkommen abgeschiedene Kieselerde ist, weil man sonst einen zu hohen Al_2O_3 -Gehalt findet. Hierzu wird der Niederschlag nach dem Filtrieren und Auswaschen mit verdünnter Fuchsinlösung übergossen und wieder ausgewaschen. Die Kieselsäure hält den Farbstoff zurück und erscheint dunkler rot als das Filter, während ihn Tonerde nicht festhält und farblos wird und sich somit von dem rosa gefärbten Filter scharf abhebt.

rührt mit Hilfe eines starken, umgewogenen Platindrahtes das Ganze gut durch, wobei starke Erwärmung eintritt. Sodann bedeckt man die Schale mit einem flachgewölbten Platindeckel, erwärmt durch einige Stunden auf dem Wasserbade oder läßt über Nacht stehen und verdampft nach erfolgter Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trockne. Die erhaltenen Fluoride verrührt man nun mit 2–3 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1), verdampft zunächst auf dem Wasserbade und erhitzt sodann auf einer Unterlage aus Asbestpappe mittels eines Bunsenbrenners mit Pilzaufsatz zuerst allmählich, später stärker, so daß die Schwefelsäure abraucht. Zur Vermeidung von Substanzverlusten, die während dieser Zersetzung der Fluoride mit Schwefelsäure durch die entweichenden Dämpfe entstehen können, ist es nötig, die Schale, sobald sich ein Spritzen bemerkbar macht, mit einem Platindeckel zu bedecken und so lange bedeckt zu halten, bis dichte Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man entfernt sodann die Flamme, erhitzt mit dieser von oben den auf der Schale liegenden Deckel, bis keine Dämpfe mehr abgehen, entfernt nun den Deckel und dampft den Schaleninhalt ab, bis die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht ist. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Sulfate mit 1–2 ccm konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und erwärmt bei wieder aufgelegtem Deckel, bis vollständige Lösung erfolgt ist.

Zur Umwandlung der Sulfate in Chloride verdünnt man auf ungefähr 400 ccm, erhitzt zum Kochen und fällt nun mit einer 2,4%igen heißen Bariumchloridlösung, die man unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Guß unter Vermeidung eines größeren Überschusses zugibt¹⁾. Nachdem man sich von der vollständigen Ausfällung überzeugt hat, versetzt man zur Entfernung des Eisenoxyds, der Tonerde, des Kalkes und überschüssigen Bariumchlorids, ohne vorher abzufiltrieren, mit Ammoniak und Ammoncarbonat in geringem Überschuß. Hat sich der entstandene Niederschlag abgesetzt, so überzeugt man sich zunächst von der Vollständigkeit der Ausfällung, wäscht 2–3 mal durch Dekantation, filtriert dann ab und wäscht vollständig aus. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und hält zu Beginn des Abdampfens und nach jedem Nachfüllen die Platinschale so lange bedeckt, bis das anfängliche Spritzen der Flüssigkeit aufgehört hat. Den Abdampfrückstand trocknet man zunächst 1–2 Stunden im Trockenschranke und verjagt sodann die Ammonsalze durch vorsichtiges Erhitzen, so daß die Schale nicht ins Glühen kommt. Man löst sodann in etwas Wasser, kocht zur Entfernung vorhandenen Magnesiumoxyds mit einer kleinen Menge reiner Kalkmilch, filtriert, scheidet aus dem Filtrate Kalk und einen kleinen Rest von Baryt mit Ammoniak, Ammoncarbonat und etwas oxalsaurem Ammon ab, filtriert,

¹⁾ Jannasch (Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse) empfiehlt die Überführung der Sulfate in Chloride mit Bleiacetat zu bewirken, weil bei der Ausfällung der Schwefelsäure aus salzsaure Lösung mit BaCl_2 etwas Alkalisulfate mit niedergefallen werden. Die Verluste sind jedoch, wenn man die oben beschriebene Arbeitsweise einhält, sehr klein, wie sich Adam wiederholt durch Kontrollbestimmungen überzeugt hat.

verdampft das Filtrat wieder zur Trockne und wiederholt nach Verjagung der Ammonsalze die Fällung mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon, wobei man nur 1—2 Tropfen dieser Reagenzien verwendet. Nachdem man so die letzten Reste von Kalk entfernt hat, verdampft man das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und wägt nach schwachem Glühen die Alkalichloride.

Sehr bequem läßt sich die Magnesia in der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Zusatz von etwa 1 g Quecksilberoxyd befreien, indem man zur Trockne verdampft, wodurch MgO abgeschieden wird; HgO wird dann durch schwaches Erhitzen verjagt, aus dem Rückstand zieht man mit heißem Wasser die Alkalien aus. — Ganz umgehen kann man die immerhin umständliche Abscheidung der Magnesia in kleinen Mengen, wenn man sie schon in der Sodaschmelze quantitativ festgestellt hat. Man bestimmt dann die Magnesia zusammen mit den Alkalien nach Abrauchen der Chloride mit Schwefelsäure als Sulfate und bringt von der Gesamtsumme der Sulfate das Gewicht des $MgSO_4$ in Abzug, wie es sich aus der früher gefundenen MgO-Menge berechnet. Freilich ist dies nur möglich, wenn ein Alkali vorhanden ist, das sich dann aus der Differenz ergibt, nicht aber wenn Kali und Natron getrennt bestimmt werden müssen.

Zur Trennung des Kaliums vom Natrium löst man die Chloride in wenig Wasser und scheidet nach Zusatz von Platinchlorid in bekannter Weise das Kalium als Kaliumplatinchlorid (Bd. I, S. 1029 ff.) ab. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag von Kaliumplatinchlorid kann entweder durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Platin übergeführt und als solches gewogen werden, oder man trocknet ihn im Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser in ein gewogenes Platinschälchen, verdampft zur Trockne, trocknet bei $130^{\circ} C$ im Luftbade und bestimmt das Gewicht des Kaliumplatinchlorids. Jetzt wird die Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Schlösingschen Perchlorat-Methode durchgeführt, welche auf der Unlöslichkeit des $KClO_4$ und der Löslichkeit des $NaClO_4$ in 97%igem Alkohol beruht (über die Ausführung dieser Bd. I, S. 1030). Die in einem wie im anderen Falle berechnete Menge des Chlorkaliums vom Gesamtgewicht der Chloride abgezogen, gibt das Gewicht des vorhandenen Chlornatriums. In etwas weniger genauer, aber sehr rascher Weise läßt sich die Menge des Kaliums und Natriums bestimmen, wenn man in der mit etwas Salpetersäure und 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung versetzten wässrigen Lösung der Alkalichloride durch Titrierung mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung nach Volhard oder in bekannter Weise gewichtsanalytisch durch Silberlösung den Chlorjonegehalt bestimmt und daraus die Menge des Chlorkaliums und Chlornatriums berechnet.

b) Analyse der Blei- und Baryt-Gläser.

Es werden ebenfalls zwei Aufschließungen vorgenommen: die eine mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Alkalibestimmung, die zweite mit Natriumcarbonat zur Bestimmung der übrigen Basen und der Kieselsäure.

Die Flußsäureaufschließung wird in der angegebenen Weise (S. 1007) ausgeführt, der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand mit wenig Salzsäure und Wasser erwärmt, der ungelöst gebliebene Teil des Blei- und Bariumsulfates abfiltriert und mit dem Filtrate zur Bestimmung der Alkalien so wie bei den bleifreien Gläsern verfahren. Zur Überzeugung, ob die Aufschließung mit Flußsäure und Schwefelsäure eine vollkommene gewesen ist, erscheint es rätlich, das abfiltrierte Bleisulfat mit einer Lösung von essigsaurem Ammon zu erwärmen, wodurch bei gelungener Aufschließung vollkommene klare Lösung erfolgen muß. Ist auch Barium vorhanden, so ist die Feststellung, ob nicht noch unzersetztes Glaspulver da ist, noch schwieriger. Es kann dann vorteilhafter sein, den unten angegebenen Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure zu machen.

Die Aufschließung mit Natriumcarbonat erfolgt wie die bei bleifreien Gläsern; eine Gefahr für den Platintiegel ist, wenn man während des Schmelzens nicht durch einen groben Verstoß eine Reduktion herbeiführt, selbst bei sehr bleireichen Gläsern nicht vorhanden¹⁾. Die erhaltene Schmelze wird, nachdem sie in der bereits geschilderten Art mit Wasser aufgeweicht wurde, mit Salpetersäure oder aber mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus durch Abdampfen abgeschieden. Die Anwendung von Salpetersäure hat wohl den Vorteil, daß die Entstehung von schwerlöslichem Bleichlorid vermieden wird, verhindert aber, wenn sie in etwas größerer Menge angewendet wird, die vollständige Ausfällung des Schwefelbleis. Es erscheint deshalb vorteilhafter Salzsäure anzuwenden, wobei allerdings zu beachten ist, daß behufs vollständiger Trennung der Kieselsäure von dem ausgeschiedenen, schwerlöslichen Bleichlorid möglichst heiß filtriert, die Kieselsäure einige Male mit heißem Wasser dekantiert und mit heißem Wasser gewaschen werden muß. Es gelingt auf solche Weise leicht, ohne Anwendung größerer Flüssigkeitsmengen, die Kieselsäure vollständig vom Bleichlorid zu trennen. Auch hier ist zweimaliges Abdampfen der Kieselsäure nötig.

Zur Bestimmung des Bleies bei Abwesenheit von Baryt versetzt man die salpeter- oder salzsaure Lösung mit genügend Schwefelsäure, raucht ab zur Verjagung der überschüssigen Säuren, verdünnt mit heißem Wasser, filtriert und bestimmt als PbSO_4 .

Ist aber auch Baryt vorhanden oder will man aus einem anderen Grunde keine Schwefelsäure in die Flüssigkeit hineinbringen, so muß das Blei mit H_2S abgeschieden werden; sollte sich schon vor dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung Bleichlorid in Form von Nadeln am Boden des Becherglases abgesetzt haben, so ist es zweckmäßig, unter Umrühren die Flüssigkeit bis zur Auflösung des Bleichlorids zu erwärmen, durch Einstellen in kaltes Wasser rasch bis auf Handwärme abzukühlen und, noch ehe eine neue Ausscheidung

¹⁾ Auch der vielfach empfohlene Zusatz von etwas Kalisalpeter ist völlig überflüssig; er verursacht während des Schmelzens nur ein lästiges Schäumen des Tiegelinhaltes und macht eine Zersetzung der Schmelze mit Salzsäure in Plattingefäßen unmöglich.

von Bleichlorid erfolgen kann, Schwefelwasserstoff einzuleiten. Um das Bleisulfid in Bleisulfat überzuführen, spritzt man das noch feuchte Bleisulfid in ein Becherglas, versetzt mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und erwärmt allmählich, bis das Bleisulfid gelöst ist und nur noch Schwefelteilchen in der Flüssigkeit schwimmen. Nun wird in eine Porzellanschale filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, worauf man mit Wasser verdünnt und das Bleisulfat in bekannter Weise abfiltriert. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in einen Porzellantiegel gebracht, in dem man vorher das noch Reste von Schwefelblei enthaltende Filter bei Luftzutritt verbrannt und den gebliebenen Rückstand mit Salpetersäure und einem Tropfen Schwefelsäure eingedampft hatte, darin geglüht und gewogen. Nach Treadwell (Quant. Analyse 1921, 145) bringt man zur Überführung des Bleisulfids in PbSO_4 soviel wie möglich von dem trockenen Niederschlage auf ein Uhrglas, versacht das Filter mit den daran befindlichen Resten von PbS vorsichtig in einem geräumigen, schräg stehenden Porzellantiegel, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, befeuchtet mit Wasser, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und behandelt den Tiegelinhalt mit konzentrierter Salpetersäure. Nachdem die Haupteinwirkung vorüber ist, wird die Behandlung mit rauchender Salpetersäure wiederholt, bis der Tiegelinhalt rein weiß erscheint, das Uhrglas entfernt, 5–10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, zunächst auf dem Wasserbade so weit als möglich verdampft und schließlich die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade abgeraucht.

Die Abscheidung und Bestimmung der übrigen Basen wird in der vom Bleisulfid abfiltrierten Lösung vorgenommen, indem man zuerst durch Erhitzen den gelösten Schwefelwasserstoff entfernt und sodann nach dem bei den bleifreien Gläsern angegebenen Verfahren vorgeht. Ist neben Blei auch Baryt vorhanden, so wird derselbe zuerst im Kieselsäurefiltrat mit Schwefelsäure abgeschieden. Hier sei namentlich auf die „Fehler, welche bei der Abscheidung des BaSO_4 entstehen können“, nach Bd. I, S. 701 aufmerksam gemacht, weil man sonst leicht unrichtige Werte findet.

Bei der Untersuchung von reinem, d. h. kalk- und barytfreiem Bleiglas kann folgendes Verfahren rascher zum Ziele führen:

Eine Aufschließung nimmt man mit Natriumcarbonat vor und bestimmt darin die Kieselsäure, eine zweite Aufschließung mit Flußsäure und Schwefelsäure dient zur Alkalibestimmung, und eine dritte Aufschließung mit Flußsäure und Salpetersäure verwendet man zur Bestimmung des Bleioxyds, der Tonerde, des Eisenoxyds (Manganoxydul) und der etwa vorhandenen geringen Menge Kalk und Magnesia. Die ersten beiden Aufschließungen werden wie bei Halbkristallgläsern ausgeführt; zur Aufschließung mit Flußsäure und Salpetersäure versetzt man in einer Platinschale 1–2 g des Glases mit Flußsäure und verdampft nach längerem Digerieren auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergießt man mit konzentrierter Salpetersäure, verdampft abermals zur Trockne, wieder-

holt den Zusatz von Salpetersäure und das Abdampfen noch 2–3 mal, nimmt dann mit Salpetersäure und heißem Wasser auf und erhält nun, falls die Aufschließung vollständig ist, eine klare Lösung. Zur Abscheidung des Bleies versetzt man mit überschüssiger Schwefelsäure, verdampft, bis sie abzurauchen beginnt, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtriert das Bleisulfat ab, das man zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und hierauf mit Alkohol auswäscht, glüht und wägt. Im Filtrate, das man nicht mit dem alkoholischen Waschwasser vermischt hat, bestimmt man nun wie gewöhnlich die übrigen Basen, ausgenommen die Alkalien.

Bei entsprechender Erfahrung kann man die Anwendung der Salpetersäure beim Aufschließen umgehen und das Glas direkt mit Flußsäure und Schwefelsäure aufschließen mit der Vorsicht, daß man etwas mehr Schwefelsäure anwendet und diese nicht vollständig abraucht; nur darf dann kein Zweifel bezüglich der vollkommenen Aufschließung bestehen.

Für den Fall, daß kein Magnesiumoxyd im Glas enthalten ist, kann eine gesonderte Aufschließung für die Alkalien entfallen, weil diese sich dann in einfacher Weise neben den übrigen Basen bestimmen lassen; es ist aber jedenfalls nach erfolgter Abscheidung des Bleies im Filtrate zunächst der Überschuß an Schwefelsäure durch Abdampfen zu entfernen, ehe man an die Bestimmung der übrigen Bestandteile geht.

Zusatz. Über eine „Schnellmethode für die chemische Untersuchung von Gläsern“, nämlich durch einen Aufschluß mit Flußsäure und Oxalsäure von Sullivan und Taylor ist im Sprechsaal 1919, S. 324¹⁾ referiert. Die genannten Chemiker verfahren ursprünglich so, daß sie die Alkalien nach L. Smith, die Kieselsäure nebst den übrigen Basen in einem Sodaaufschluß bestimmten. Manchmal zersetzten sie die Gläser auch mit Flußsäure und Schwefelsäure, wobei sie fanden, daß zum Abrauchen der Chloride anstatt Schwefelsäure auch Oxalsäure geeignet ist. Die Oxalate lassen sich durch Hitze zersetzen, so daß bei der nachfolgenden Bestimmung der Glasbestandteile keine störenden Säuren oder Basen vorhanden sind; so gelingt die vollständige Analyse eines Glases an einem Tage. Die untersuchten Gläser enthielten SiO_2 , PbO , Na_2O , K_2O sowie geringe Mengen Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 , CaO , MgO . Der Untersuchungsgang ist folgender: 1 g feingepulvertes Glas wird in einem Platintiegel von etwa 40 ccm Inhalt mit Wasser angefeuchtet, mit 2 g krystallisierter Oxalsäure und $\frac{1}{2}$ Tiegel starker (48%) Flußsäure versetzt. Dann wird der Tiegelinhalt am besten mit einer besonderen, im Referat beschriebenen Vorrichtung, völlig abgedampft, gerade bis zur Zersetzung der überschüssigen Oxalsäure. Nachdem alle Säure verjagt ist, wird das Abdampfen mit H_2O und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ noch 2 mal wiederholt; der Gesamtverbrauch an Oxalsäure beträgt etwa 5 g, dieselbe soll frei sein von Alkalichlorid, andernfalls dasselbe ermittelt und berücksichtigt werden muß. Die zurückbleibenden oxalsauren Salze werden mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem

¹⁾ Originalbericht im Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 6, 687.

Abkühlen filtriert. Der Rückstand enthält Pb- und Ca-Oxalat; er kann entweder mit Permanganat titriert werden oder man löst in Salpetersäure und bestimmt das Blei als Sulfat und dann wie gewöhnlich den Kalk. Das Filtrat von den unlöslichen Oxalaten wird in einer Platinschale bis zur Zersetzung der Oxalate erhitzt, die entstehenden Carbonate in HCl gelöst, worauf man in üblicher Weise durch Eintrocknen usw. etwa noch vorhandene SiO_2 abscheidet. Im Filtrat wird mit Br- und NH_3 -Wasser eine Gesamtbestimmung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ ausgeführt. Das Filtrat teilt man in 2 Teile; in der einen Hälfte bestimmt man Mg als Phosphat, um es dann auf Chlorid umzurechnen und später von dem Gewicht der Alkalichloride abzuziehen; in der anderen Hälfte wird zunächst die Summe der Alkalichloride festgestellt, von deren Gewicht das Chlormagnesium und das in der Oxalsäure vorhandene Alkalichlorid abgezogen, dann das K als Perchlorat oder als Kaliumplatinchlorid bestimmt und das Natrium aus der Differenz gefunden. — Die Ergebnisse der Analysen nach diesem Verfahren stimmen im allgemeinen mit den sonstigen Methoden recht gut überein, wie an einzelnen Beispielen gezeigt wird. Will man die Methode auch auf anders zusammengesetzte Gläser anwenden, so ergeben sich allerdings verschiedene Abänderungen. As und Sb werden zweckmäßig mit H_2S gleich aus der Lösung der löslichen Oxalate vor deren Zersetzung durch Glühen abgeschieden; Borate wirken im Gang der Analyse nicht störend. Nur für viel Tonerde (mehr als 3%) enthaltende Gläser kann die Methode nicht empfohlen werden.

c) Analyse borsäurehaltiger Gläser.

Gewöhnlich wird die Borsäure in Gläsern nicht direkt, sondern aus der Differenz bestimmt, da die Bestimmungsmethoden wohl genau, aber etwas umständlich sind.

Hönig und Spitz (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 100; 1896) bestimmen die Borsäure in Silicaten auf maßanalytischem Wege. Die feingeriebene Substanz wird durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, fügt eine dem angewandten Alkalicarbonat mindestens äquivalente Menge eines Ammonsalzes hinzu und kocht die Lösung längere Zeit. Dann setzt man zur Fällung der letzten Reste der Kieselsäure ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzu, erwärmt nochmals bis zum Verschwinden des Ammoniaks, filtriert und wäscht aus. Die Lösung wird auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft, in ein Kölbchen gespült und nach Zusatz von Methylorange mit einem kleinen Überschuß von $n/2$ -Salzsäure 10–15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Kühler mit Wasser in das Kölbchen ausgespült und nach neuerlichem Zusatz von Methylorange der Überschuß der Salzsäure durch Lauge weggenommen. In der neutralisierten Lösung erfolgt nun die Bestimmung der Borsäure genau wie bei den Boraten (S. 970). Eine vereinfachte titrimetrische Borsäurebestimmung siehe S. 1014 Zusatz: Schnellmethode zur Untersuchung von Gläsern!

Gewichtsanalytisch kann die Borsäure in Gläsern nach der Methode von Rosenblatt-Gooch (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 18, 364; 1887) bestimmt werden. Man schließt das feingepulverte Glas mit der vierfachen Menge Natriumcarbonat auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, verdampft die Lösung, die alle Borsäure enthält, auf ein kleines Volumen ab, säuert nach Zusatz von etwas Lackmus mit Salzsäure gerade an, fügt einen Tropfen verdünnter Natronlauge und dann einige Tropfen Essigsäure hinzu und bringt die Lösung, die nicht mehr als 0,2 g B_2O_3 enthalten soll, in die sogenannte Goochsche Retorte. Aus derselben wird die Borsäure durch Zusatz von Methylalkohol als Methylborat in einen Erlenmeyer-Kolben überdestilliert. In denselben hat man vorher eine genau abgewogene Menge (etwa 1 g) Calciumoxyd gebracht, an das nun die Borsäure gebunden wird. Nach dem Eindampfen und Glühen ergibt die Gewichtszunahme des Calciumoxyds den Gehalt an Borsäure. Noch besser als Kalk soll sich Natriumwolframat zur Bindung der Borsäure eignen. Über die genaue Ausführung der Methode samt der nötigen Apparatur siehe Treadwell, Quant. Anal. 1921, 364.

Mit Rücksicht darauf, daß die Gegenwart von Borsäure die Trennung vieler Metalloxyde erschwert, ist es zweckmäßig, auch bei der Analyse borsäurehaltiger Gläser drei getrennte Aufschließungen vorzunehmen. Eine Partie wird mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und zur Bestimmung der Kieselsäure sowie etwa vorhandener durch Schwefelwasserstoff fällbarer Metalloxyde benutzt, eine zweite mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Partie ist für die Ermittlung der Alkalien bestimmt, und ein dritter, ebenfalls mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossener Teil dient, da sich beim Aufschließen die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt, zur Bestimmung der übrigen Oxyde. Bei Abwesenheit von Magnesia ist eine gesonderte Aufschließung für die Bestimmung der Alkalien überflüssig; diese lassen sich dann leicht in der Flußsäure-Aufschließung neben den anderen Oxyden ermitteln.

Als Schnellmethode für die Bestimmung der Borsäure in Gläsern wird in dem vorher erwähnten Referat über Schnellmethoden für Glasanalysen folgendes Verfahren von Wherry (vgl. S. 1031) besonders empfohlen: Man schmilzt die Glasprobe 15 Minuten mit etwa 3 g Na_2CO_3 , nimmt dann mit 20–30 Tropfen verdünnte HCl und etwas HNO_3 auf. Dann erhitzt man die Lösung in einer Kochflasche fast zum Sieden, setzt gefällten, trockenen kohlen-sauren Kalk in mäßigem Überschuß hinzu, kocht etwa 10 Minuten am Rückflußkühler, filtriert durch einen Büchner-Trichter, wäscht mit heißem Wasser aus, ohne daß das Gesamtvolumen 100 ccm übersteigt. Das Filtrat wird dann nach Zusatz von etwas kohlen-saurem Kalk in der Kochflasche nochmals erhitzt, man verbindet mit einer Saugpumpe bis fast zum Aufhören des Kochens, läßt abkühlen, filtriert, setzt 5 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit $n/10$ -NaOH auf kräftiges Rosenrot; hierauf fügt man 1 g Mannit hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden der Färbung, fährt in bekannter Weise mit dem Titrieren und Mannitzusatz fort, bis ein bleibendes Rot das

wirkliche Ende der Titration anzeigt. Bedient man sich der Saugflasche nicht, so findet man leicht 2–10% Borsäure zu wenig, da sie vom Kalk zurückgehalten wird. Ferner sollen Eisenoxyd und Tonerde nicht in größeren Mengen vorhanden sein. Bei Anwesenheit von Zink- und Bleioxyd werden zu hohe Werte gefunden; man verfährt dann besser folgendermaßen: 0,5 g Glaspulver werden 3 g Na_2CO_3 nur 1–2 Minuten geschmolzen, bis die Masse flüssig ist. Dann nimmt man mit 20–30 ccm heißem Wasser auf und filtriert nach dem Zerfall des Schmelzkuchens ab. Filtrat und Waschwasser bringt man in einen Kochkolben, fügt 7 ccm konzentrierte HCl hinzu, erhitzt fast zum Kochen und versetzt mit CaCO_3 . Von hier ab ist der Gang des Verfahrens wie vorher.

d) Analyse fluorhaltiger Gläser.

Die Bestimmung der Alkalien und der übrigen Basen wird in einer mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bewirkten Aufschließung in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Die Ermittlung des Fluors und der Kieselsäure ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, weil beim Eindampfen einer fluorhaltigen Lösung mit Salzsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure eine Verflüchtigung von Siliciumfluorid und somit ein Verlust von Kieselsäure eintreten würde. Man ist zur Bestimmung dieser beiden Bestandteile trotz der ausführlichen Untersuchungen Seemanns (Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 343; 1905) noch immer auf die Methode von Berzelius angewiesen, die zwar bezüglich der Kieselsäure befriedigende Resultate gibt, bezüglich des Fluorgehaltes aber nach Seemann und A. A. Koch (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1126; 1907) Fehler von 10–15% der Fluormenge ergeben hat. Man schmilzt 1 g des fein gepulverten Glases mit der 6fachen Menge Natriumkaliumcarbonat, wobei man sehr allmählich erhitzt und zu starkes Erhitzen vermeidet, und beendet die Aufschließung, sobald keine Kohlenoxydentwicklung mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtriert und sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wird in einer Platinschale zur Abscheidung von Kieselsäure und etwa vorhandenen Aluminiumoxyds unter Verwendung eines Indicators mit Salzsäure fast neutralisiert, mit etwa 4 g Ammoncarbonat versetzt und zunächst in bedeckter Schale so lange erhitzt, bis das Spritzen der Flüssigkeit nachgelassen hat. Man dampft dann bis auf einen kleinen Rest ein, fügt noch etwas Ammoncarbonat während des Eindampfens in kleinen Mengen zu, filtriert den aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit ammoncarbonathaltigem Wasser aus. Das Filtrat neutralisiert man nun genau, versetzt es zur Abscheidung der letzten Reste von Kieselsäure mit 1–2 ccm ammoniakalischer Zinkoxydlösung¹⁾, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert den aus Zinksilicat und Zinkhydroxyd bestehenden Niederschlag ab und wäscht mit reinem Wasser aus.

¹⁾ Man löst chem. reines Zink in Salzsäure, fällt die Lösung mit Kalilauge, filtriert, wäscht gut aus und löst den feuchten Niederschlag in Ammoniak auf.

Zur Bestimmung des Fluors wird die erhaltene Lösung, die alles Fluor als Fluorkalium enthält, erhitzt und hierauf Chlorcalciumlösung hinzugefügt, wodurch ein aus Fluorcalcium und etwas Calciumcarbonat bestehender Niederschlag sich bildet, den man nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen schwach glüht, zur Entfernung des kohlen-sauren Calciums mit verdünnter Essigsäure behandelt, zur Trockne abdampft, mit Wasser versetzt, filtriert und nach dem Auswaschen trocknet, glüht und wägt. Über andere Bestimmungsmethoden vgl. S. 979.

Zur Bestimmung der Kieselsäure wird zunächst der durch Zinkoxydammon erhaltene Niederschlag in Salpetersäure gelöst, durch Eindampfen zur Trockne daraus die Kieselsäure abgeschieden, abfiltriert und nach dem Auswaschen gegläht und gewogen. Der beim Auslaugen der Schmelze gebliebene Rückstand und der durch Ammoncarbonat erhaltene Niederschlag werden nach dem Trocknen vom Filter entfernt und nachdem dieses bei schwacher Glühhitze verbrannt ist, mit der Filterasche zusammen in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird zunächst die Kieselsäure abgeschieden, deren Gewicht zu der bereits gefundenen Menge zu addieren ist; im Filtrate können noch vorhandene Metalloxyde bestimmt werden. Seemann hat gefunden, daß die Abscheidung der Kieselsäure aus alkalischer Lösung mit Ammoncarbonat und Zinkoxydammon unvollständig ist, wenn die Flüssigkeit nicht zur Trockne abgedampft wird; er empfiehlt, zur Abscheidung eine gesättigte Quecksilberoxydammoncarbonatlösung zu verwenden (l. c.).

Die Untersuchung von bor- und fluorhaltigen Gläsern geschieht in der Weise, daß die Borsäure wie gewöhnlich durch Abdestillieren usw. bestimmt wird; doch muß man zur Freisetzung der Borsäure nicht Salpetersäure, sondern Essigsäure verwenden. Umgekehrt wird die Fluorbestimmung bei Anwesenheit von Borsäure wie sonst gemacht, weil das auf Zusatz von CaCl_2 -Lösung sich bildende Ca-Borat in Essigsäure löslich ist. Vergleiche auch die Analyse von bor- und fluorhaltigen Eisenemails, S. 1019.

e) Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser.

Ein Phosphorsäuregehalt des Glases, wie er bei Milchgläsern vorkommt, bedingt eine Abänderung des gewöhnlichen Analysenganges; einerseits muß auf die Bestimmung der Phosphorsäure Bedacht genommen werden, andererseits kann die Ermittlung der Alkalien und der vorhandenen Metalloxyde erst dann vorgenommen werden, wenn aus den betreffenden Lösungen die Phosphorsäure entfernt worden ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in einer mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Probe ausgeführt, wobei man jedoch das Erhitzen nicht bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen steigern, sondern wegen der Gefahr einer Verflüchtigung von Phosphorsäure nur so lange fortsetzen darf, bis alles Fluor als Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff entwichen ist. Den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, verdünnt, filtriert und bestimmt im Filtrate die

Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Sollte auch Arsen vorhanden sein, so müßte dieses zuerst mit H_2S abgeschieden werden!

Zur Alkalibestimmung wird eine Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen und die salzsaure Lösung zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid und sodann mit essigsäurem Ammon versetzt und gekocht, wodurch alle Phosphorsäure als basisch phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird. Man filtriert und behandelt hierauf das Filtrat zur Trennung der Alkalien von den übrigen Metalloxyden und Entfernung der Schwefelsäure in bekannter Weise.

Die Kieselsäure wird in dem durch Natriumcarbonat aufgeschlossenen Teile durch Zersetzen und Eindampfen mit Salpetersäure abgeschieden; im Filtrate wird dann, falls nicht Bleioxyd oder andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalloxyde vorhanden sind, welche früher entfernt werden müssen, die Phosphorsäure durch essigsäures Blei und Bleicarbonat oder durch salpetersaures Silber und Silbercarbonat nach den bekannten Arbeitsweisen abgeschieden und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages der Überschuß der Fällungsmittel im Filtrate durch Schwefelwasserstoff bzw. durch Salzsäure entfernt. Auf diese Weise könnte auch eine Bestimmung der Phosphorsäure neben der Kieselsäure ausgeführt werden. Es ist hierbei zu beachten, daß die abgeschiedene Kieselsäure stets kleine Mengen von Phosphorsäure enthält, deren Entfernung bis auf einen kleinen Rest nur möglich ist, wenn man die abfiltrierte und ausgewaschene Kieselsäure längere Zeit mit wässrigem Ammoniak behandelt; da hierbei auch etwas Kieselsäure gelöst wird, so dampft man die ammoniakalische Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure ein, löst in Wasser und etwas Salpetersäure und filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die man mit der Hauptmenge vereinigt.

Die Bestimmung der Metalloxyde und Erdalkalien erfolgt entweder in dem Sodaaufschluß nach Abscheidung der Kieselsäure und Phosphorsäure oder im Flußsäureaufschluß nach Entfernung der Phosphorsäure.

Die Untersuchung von Phosphorsäure, Bor und Fluor enthaltenden Gläsern vollzieht sich folgendermaßen: Ist neben Phosphorsäure auch Borsäure vorhanden, so bestimmt man erstere in einem HF-Aufschluß, da sich ja hierbei letztere verflüchtigt, ebenso die basischen Bestandteile; SiO_2 und B_2O_3 werden wie gewöhnlich ermittelt. Ist neben Phosphorsäure noch Fluor vorhanden, so können die Kieselsäure und die metallischen Bestandteile wie gewöhnlich in solchen Gläsern ermittelt werden, ebenso die Phosphorsäure, nicht aber das Fluorjon, weil das Ca-Fluorid stets mit Ca-Phosphat verunreinigt würde. In diesem Fall führt man die Sodaschmelze wie gewöhnlich aus, ebenso ihre Zersetzung wie beim Fluor; die Hauptmenge der Phosphorsäure scheidet sich dann mit der Kieselsäure ab, etwas geht aber in Lösung und muß hier zunächst mit Silberlösung vom Fluor getrennt werden, das überschüssige Silber wird mit Chlornatrium entfernt und im Filtrat das Fluor bestimmt.

f) Analyse von Farbgläsern.

Die Ausführung der Untersuchung, insbesondere die Art und Zahl der nötigen Aufschließungen, und des allgemeinen Analysenganges hängt zum Teil von den vorhandenen Färbemitteln, hauptsächlich aber von der Art des Glases ab, ob bleifreies oder Bleiglas, Borat- oder Phosphatglas usw. vorliegt. Man wählt daher unter den bei diesen Gläsern beschriebenen Arbeitsweisen die passende aus.

Was die Aufschließung betrifft, ist zu bemerken, daß das Schmelzen von Farbgläsern mit kohlensaurem Natron behufs Aufschließung ganz unbesorgt in Platintiegeln vorgenommen werden kann, auch wenn das Glas leicht reduzierbare Metalloxyde, wie Zinnoxid, Antimonoxid, Bleioxid enthält, da bei Anwendung einer oxydierenden Flamme keine Reduktion zu befürchten ist. Bezüglich der Aufschließung mit Flußsäure und Schwefelsäure muß berücksichtigt werden, daß bei Gegenwart von Zinnoxid und Bleioxid sowie Antimonoxid und Baryt, ferner Silber, Gold und Selen (ev. Kohle) sich der Abdampfrückstand in Salzsäure bzw. Salpetersäure nicht klar lösen kann (siehe qualitative Analyse); man kann aber diese Unlöslichkeit einzelner Stoffe vielfach je nach Umständen zu deren quantitativen Abscheidung und Bestimmung benützen. Andererseits wird es in Fällen, wo durch Schwefelwasserstoff fällbare Metallverbindungen im Glase enthalten sind, zumeist notwendig werden, diese Oxyde aus der zur Alkaliermittlung bestimmten Lösung zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu entfernen, ehe die weitere Behandlung der Flüssigkeit nach dem üblichen, bereits beschriebenen Verfahren Platz greifen kann. Es wird dies immer geschehen müssen, wenn sich die betreffenden Metalloxyde durch die später anzuwendenden Fällungsmittel (Ammoncarbonat und Kalkmilch) nicht aus der Lösung entfernen lassen; ebenso wird sich unter solchen Umständen bisweilen die Notwendigkeit ergeben, auch noch eine Fällung mit Schwefelammon vorzunehmen.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt in bekannter Weise; ob dabei Salz- oder Salpetersäure anzuwenden ist, hängt natürlich von der Art der vorhandenen Metalloxyde ab. Die Trennung und Bestimmung der Metalloxyde im Filtrate erfolgt nach dem gewöhnlichen Analysengange und bietet meist keine Schwierigkeiten. Sind sehr geringe Mengen färbender Bestandteile zu bestimmen (z. B. Gold oder Selen in roten Gläsern bzw. Selen, Kobalt und Nickeloxid als Entfärbungsmittel in farblosen Gläsern), so ermittelt man diese nicht im Filtrate von der Kieselsäure, sondern verwendet dazu eine gesonderte Aufschließung von mindestens 5 g Glas mit Flußsäure. Im nachfolgenden seien noch einige spezielle Fälle ausführlich behandelt (vgl. auch noch S. 1000).

Zinn, Antimon, Arsen. Enthalten Gläser diese Bestandteile, so treten Schwierigkeiten bei der gewöhnlichen Analyse insofern auf, als bei einem Soda- oder Flußsäure-Aufschluß mit nachfolgender Lösung in Salpetersäure die Kieselsäure nur schwer von Zinn- und Antimonoxid zu trennen ist, selbst wenn man z. B. im letzteren Falle wiederholt mit konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure auskocht.

Hier kann es nun von großem Vorteil sein, diese 3 Elemente durch einen Aufschluß mit Soda und Schwefel, von jedem etwa 3 g auf 1 g Glaspulver, im Porzellantiegel zu trennen; die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und filtriert, im Filtrat nach den üblichen Verfahren die Trennung und Bestimmung der Elemente durchgeführt.

Eine Vereinfachung der Analyse von Antimon eventuell Arsen enthaltenden Glasflüssen, die sich bei der Untersuchung von Emails ergab, wird im Sprechsaal 1905, 445 angegeben. Es handelt sich um einen Glasfluß aus SiO_2 , B_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O . Die Borsäure wird aus der Differenz bestimmt, weshalb es wünschenswert ist, die Basen mit Ausnahme der Alkalien doppelt, im Soda- und Flußsäure-Aufschluß festzustellen, um für die Borsäure einen genaueren Anhaltspunkt zu gewinnen. Eine Schwierigkeit macht nun die Flüchtigkeit von Antimon eventuell Arsen beim Abdampfen ihrer salzsauren Lösungen, wenn man die Kieselsäure unlöslich machen will. In diesem Fall leitet man, ohne erst die Kieselsäure abzuscheiden, direkt in die salzsaure Lösung der Schmelze H_2S ein und fällt Antimon eventuell Arsen aus. Es schlägt sich dann allerdings ein sehr geringer Teil der Kieselsäure mit nieder, im vorliegenden Fall waren es aber von 30% nur 1% SiO_2 . Dieser kieselsäurehaltige Schwefelantimon-Niederschlag wird filtriert und auf dem Filter mit Schwefelammonium gelöst; aus der Lösung wird mit HCl das Schwefelantimon wieder ausgefällt und nach der Behandlung mit rauchender HNO_3 als Sb_2O_4 gewogen. Beim Veraschen des Filters verbrennt der beigemengte Schwefel und der Rest der SiO_2 , in diesem Falle 1%, bleibt zurück. Im Filtrat von H_2S -Niederschlag wird die Hauptmenge der SiO_2 wie gewöhnlich bestimmt, in deren Filtrat die Basen.

Nach Adam führt folgender, allerdings umständlicher Weg am besten zur Bestimmung der Kieselsäure in antimonhaltigen Gläsern: Man schließt wie gewöhnlich mit Soda auf und scheidet die Kieselsäure ab. Die noch feuchte unreine Kieselsäure wird vom Filter weg in eine Platinschale gespritzt und mit so viel reiner 8%iger Sodaauslösung versetzt, daß auf je 0,1 g Kieselsäure etwa 20 ccm treffen. Man kocht bis zur völligen Lösung der Kieselsäure, säuert mit Salzsäure vorsichtig an, erwärmt und scheidet sodann durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure ab, die nunmehr rein ist; das beigemengte Antimonoxyd eventuell Bleioxyd kann aus der Lösung mit H_2S abgeschieden werden.

Für die Analyse von Zinnoxid enthaltenden Gläsern, Glasuren, Emails wird im Sprechsaal 1903, 1417 folgendes Verfahren empfohlen: Oft ist es möglich, die vorliegende Probe schon durch Säuren zu zersetzen, da das Zinnoxid in den Glasflüssen nur zum geringsten Teil an die übrigen Bestandteile gebunden, sondern im suspendierten Zustande vorhanden ist. Andernfalls ist ein Aufschluß mit Soda unter Zusatz von etwas Salpeter nötig. Die Schmelze wird am besten durch Salpetersäure zersetzt; man erhält hierbei das Zinnoxid sofort unlöslich, mit der Kieselsäure nach wiederholtem Eindampfen, besonders wenn man HNO_3 vom spez. Gew. 1,3 verwendet. Man bestimmt das Gewicht

des Gemisches nach dem Glühen, entfernt SiO_2 durch Flußsäure, raucht mit HNO_3 ab und bestimmt im Rückstand SnO_2 ; die Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz. Etwa vorhandenes Blei ist als Nitrat in Lösung gegangen. — Wenn weiter keine alkalischen Erden, insbesondere Baryt, vorhanden sind, so läßt sich die Alkalischmelze auch durch verdünnte Schwefelsäure zerlegen; man erhält dann nach dem Eindampfen ein Gemisch von SiO_2 , SnO_2 , PbSO_4 . Demselben entzieht man nach dem Abfiltrieren und Auswaschen das PbSO_4 durch Erwärmen mit Ammonacetat-Lösung, aus der man mit H_2SO_4 und Alkohol das PbSO_4 erneut fällt und bestimmt. Die weitere Trennung und Bestimmung von SnO_2 und SiO_2 geschieht wie oben. Man kann aber auch aus dem noch geglühten Gemisch die SiO_2 mit 8%iger Sodalösung entfernen und dieselbe hieraus durch Eindampfen mit HCl wieder abscheiden. — Sollen in einem zinnhaltigen Glase noch die Alkalien bestimmt werden, so wird mit HF aufgeschlossen. Beim Abrauchen mit H_2SO_4 erhält man SnO_2 und PbSO_4 als Rückstand, mit HNO_3 dagegen nur SnO_2 , während Blei im Filtrat mit den übrigen Basen bestimmt wird. Doch empfiehlt es sich die durch den Aufschluß von Pb und Sn befreiten Lösungen durch Einleiten von H_2S auf vollständige Abscheidung genannter Stoffe zu prüfen.

Über die Untersuchungen von Selengläsern liegt eine ausführliche Spezialarbeit von Fränkel vor, über welche Witt im *Sprechsaal* 1914, S. 444 berichtet. Wie schon bei der qualitativen Analyse des Glases erwähnt wurde, läßt sich mit der Dragendorffschen Kodeinprobe zeigen, daß beim Aufschluß von Selengläsern mit Alkalicarbonat das Selen vollständig verflüchtigt; daher wird für die quantitative Selenbestimmung folgendes Verfahren empfohlen: Das Glas wird mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen und aus der erhaltenen Lösung das Selen allerdings nicht mit Zinnchlorür, sondern mit schwefliger Säure abgeschieden. Es gelang so in einem industriellen Selenglas, dessen Selengehalt berechnet worden war, fast die Gesamtmenge des zu erwartenden Selens abzuscheiden. Später hat sich gezeigt, daß nach diesem Verfahren leicht etwas zu hohe Werte für Selen erhalten werden. Sehr verbessern läßt es sich, wenn man es mit einer andern Selenbestimmungsmethode kombiniert, welche vor kurzem von Mayer und Garn veröffentlicht wurde und auf der Titrierung des Jods beruht, das Selen-dioxyd aus Jodkalium freimacht. Mayer und Garn haben dafür eine einfache colorimetrische Jodbestimmung angewandt. Mit derselben konnte in dem gleichen Glase, welches nach der Berechnung aus dem Satze 0,0262% Selen enthalten sollte und nach der Abscheidung mit schwefliger Säure 0,0250% Selen ergeben hatte, als Mittel 0,0210% Selen gefunden werden. (Hierzu sei bemerkt, daß bei der Glasschmelze immer etwas Selen flüchtig geht, so daß eine Übereinstimmung des berechneten mit dem gefundenen Wert nie erzielt werden kann, letzterer vielmehr immer niedriger sein muß. Bei dieser Gelegenheit sei auch noch auf die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens durch Abscheidung mit Hydrazin nach J. Meyer in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 53, 145; 1914, vgl. Bd. I, S. 862 aufmerksam gemacht. — Für die Beantwortung der Frage, wieviel von dem gefundenen Selen wirklich als färbend

für das Glas in Frage kommt, wurde eine colorimetrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Zunächst werden kolloidale Selenlösungen von verschiedenem Gehalt hergestellt und dann mit den zu prüfenden Gläsern colorimetrisch verglichen; dabei werden dieselben in Form von Prismen benützt, deren Höhe der Dicke von der Flüssigkeitsschicht im Colorimeter annähernd entsprach. So wurde ermittelt, daß obiges Glas mit angegebenem Gesamtseleengehalt nur 0,0016% färbendes Selen enthielt; es kommen also nur etwa 8% des Selens als Färbemittel zur Geltung. Endlich hat sich gezeigt, daß Alkalkgläser überhaupt nicht mehr als etwa 0,06% Selen aufnehmen, aller über diese Grenze hinausgehender Selenzusatz verflüchtigt sich beim Schmelzen des Glases; Alkalibleigläser vermögen wesentlich höhere Mengen von Selen aufzunehmen, färben sich aber dabei infolge Bildung von PbSe schwarzbraun.

Sulfide, Sulfate, Chloride. Wie schon bei der qualitativen Analyse erwähnt, können gelbe bis braune Gläser auch bloß durch Sulfide gefärbt sein; so fand Benrath in mißfarbigen, bräunlichen Gläsern 0,07% Schwefel = 0,24% K_2S , während nach seiner Angabe 0,3% Schwefel schon tief gelbbraun färben. Einen Schluß auf die Menge des ursprünglich zugesetzten Schwefels bzw. der Schwefelverbindung läßt der Befund im Glase ähnlich wie beim Selen nicht zu, da beim Einschmelzen ein Teil des Schwefels sich verflüchtigt. Die Bestimmung von Sulfidschwefel geschieht am besten in einem Sodaaufschluß, indem das Sulfid durch Oxydation nach den gewöhnlichen Methoden in Sulfat umgewandelt und als solches bestimmt wird. — Über die „Löslichkeit einiger Salze im Glas“, vor allem von Sulfaten und Chloriden, liegt eine genaue Untersuchung von Gelstharp vor (Transaktions 14, 665; Referat im Sprechsaal 1913, S. 97). In mit Glaubersalz erschmolzenem Tafelglas wurden in 15 Proben 0,59–1,74% Na_2SO_4 , in 3 Proben 0,91–1,48% NaCl gefunden; in zwei Gläsern wurden gleichzeitig beide Sätze bestimmt und gefunden: 0,85 bzw. 0,64% Na_2SO_4 und 0,91 bzw. 1,48% NaCl. Der Gehalt vermindert sich mit der Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Schmelzdauer, im Maximum dürften 1,74% Na_2SO_4 und 1,48% NaCl im Glase löslich sein. Für die SO_3 -Bestimmung wird folgendes Verfahren empfohlen: Man schmilzt eine Probe von 1–2 g mit Soda, zersetzt mit Wasser und möglichst wenig HCl, kocht gründlich auf, setzt etwas fein zerfasertes Filterpapier hinzu und filtriert von der Kieselsäure ab. Im Filtrat scheidet man wie gewöhnlich die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ab, trocknet und verascht in einem Platintiegel, behandelt dann mit etwas HF und H_2SO_4 , weil es noch kieselsäurehaltig ist. Der Rückstand wird mit Soda geschmolzen, mit HCl schwach angesäuert, kurze Zeit gekocht, das verbleibende $BaSO_4$ abfiltriert, bestimmt und als Na_2SO_4 berechnet. — Die Analyse von Chloriden kann in einem Flußsäure-Salpetersäure-, besser in einem Soda-Salpetersäure-Aufschluß geschehen, indem man in der erhaltenen Lösung im ersteren Falle direkt, im zweiten Falle nach der Abscheidung der Kieselsäure das Chlorjon mit Silberlösung bestimmt und als NaCl bzw. KCl berechnet.

g) Analyse von Glasemails und Schmelzfarben.

Diese glasähnlichen Verbindungen, welche zur Verzierung von Glas (und Porzellan) durch Einbrennen im Muffelfeuer dienen, sind meist bleireiche, oft auch Borsäure, seltener Natron enthaltende, sehr leicht schmelzbare und daher auch leicht zersetzliche Gläser, so daß man sie zu den durch Salz- bzw. Salpetersäure allein zersetzlichen Silicaten rechnen und danach behandeln kann. Wenigstens genügt für die qualitative Untersuchung oft ein mehrmaliges Abdampfen der feinst pulverisierten Substanz mit Salzsäure, um so viel der Bestandteile in Lösung zu bekommen, daß man sich über ihr Vorhandensein und ihre annähernde Menge genügend orientieren kann. Handelt es sich um farbige Proben, so macht man die Zersetzung am besten durch mehrmaliges Abdampfen mit Königswasser, weil dann von den scharf geglühten Farbkörpern genügende Mengen herausgelöst werden.

Für die quantitative Analyse können folgende Richtlinien gelten:

Handelt es sich um einen sogenannten farblosen Fluß (Opakemail, Krystallemail), so kann man durch mehrmaliges Eindampfen der feinst pulverisierten Probe mit Salpetersäure eine ziemlich gute Trennung der Kieselsäure vom Bleioxyd erreichen (Prüfung der Kieselsäure mit Schwefelammonium auf Bleioxyd!); im Filtrat wird dann mit Schwefelsäure das Blei bestimmt. Sicherer aber ist, besonders wenn noch Borsäure oder Natron vorhanden sind, eine Zersetzung mit Flußsäure, eigene Borsäurebestimmung und Ermittlung der Kieselsäure aus der Differenz oder in einem eigenen Sodaaufschluß. (Vorsicht hinsichtlich des Platintiegels wegen des meist sehr hohen Bleigehaltes.) Zur Orientierung über die Zusammensetzung solcher „Flüsse“ seien einige hierfür gebräuchliche Versätze angegeben; für Opakemail dient eine geschmolzene Mischung aus 30 Sand und 80 Mennige oder aus 40 Sand, 70 Mennige und 20 Borax; für Transparentemail z. B. eine Mischung aus 10 Sand, 70 Mennige, 20 Borsäure.

Die eigentlichen Glasmalerfarben werden hergestellt, indem man entweder die entsprechenden Farbstoffe mit diesen Versätzen schmilzt oder aber den geschmolzenen und pulverisierten Versätzen nur beimischt. Glasmalerfarben ersterwähnter Herstellung analysiert man wie vorher für die farblosen Flüsse angegeben wurde, am besten in einem Flußsäure-Aufschluß. Bei den anderen Glasmalerfarben läßt sich meist mit Salpetersäure auch eine Zersetzung des Flusses erreichen, während oft die scharf geglühten und säurebeständigen Farbkörper nicht angegriffen und daher für sich allein abgeschieden werden können. Für genaue Analysen ist meist auch ein Flußsäure-Aufschluß nötig.

Springer mußte bei der Untersuchung von zwei Glasflüssen erfahren, daß gerade deren quantitative Analyse ziemliche Schwierigkeiten bereiten kann. Zunächst wurde versucht, mit der einfachen Zersetzung durch Salpetersäure zum Ziele zu kommen. Auf diese Weise wurden in der Probe A, die qualitativ Kieselsäure, Borsäure und Bleioxyd enthielt, 15,1% SiO_2 und 69,8% PbO gefunden, bei Probe B, die qualitativ

nur Kieselsäure und Bleioxyd enthielt, 31,2% SiO_2 und 61,5% PbO ¹⁾. Nun wurde zur Kontrolle in einem Flußsäure-Aufschluß speziell nochmals eine Bleibestimmung ausgeführt, wobei im ersteren Falle 78,0%, im letzteren Fall 70,0% Bleioxyd gefunden wurde. Nun wurde auch noch ein Sodaaufschluß gemacht; während bei Probe A die Kieselsäurebestimmung glatt vor sich ging und 10,1% SiO_2 ergab, war bei Probe B das Bleioxyd äußerst schwierig, erst durch nochmaligen Aufschluß mit Soda und „Rektifikation“ mit Flußsäure, von der Kieselsäure zu trennen und zu bestimmen; erst zuletzt wurden 30,7% reine SiO_2 — zufällig fast genau entsprechend dem Salpetersäureaufschluß, was natürlich dort nur eine Kompensation bedeutet — gefunden. So ergab sich für die Probe A eine Zusammensetzung von 10,1% SiO_2 , 78,0% PbO und 11,9% B_2O_3 (als Differenz), für Probe B 30,7% SiO_2 und 70,0% PbO . Diese Erfahrungen sollen zu großer Vorsicht und peinlicher Genauigkeit gerade solcher bleireicher Gläser mahnen.

¹⁾ Allein die Prüfung der „Kieselsäure“ zeigte schon, daß sie noch Bleioxyd enthielt.

Methoden der quantitativen Analyse des Emails und der Emailrohmaterialien.

Nach R. D. Landrums¹⁾ „Methods of Analysis for Enamel and Enamel raw Materials“, deutsch bearbeitet und ergänzt von

Dr. Julius Grünwald²⁾, Wien.

Die Analyse des Emails zählt zu den schwierigsten Problemen des analytischen Chemikers. Im allgemeinen kann das Email, über dessen genauere Definition man sich noch nicht geeinigt hat, als ein unlösliches Silicat angesprochen werden, welches Kieselsäure, Oxyde des Eisens, Aluminiums, Calciums, der Magnesia und Alkalien nebst Borsäure, Fluorverbindungen und manchmal Mangan-, Kobalt-, Nickel- sowie Zinnoxid und nur ausnahmsweise Phosphorsäure, Arsen oder Blei enthält.

Durch die modernen Bestrebungen, den Emails neue Körper als teilweise Ersatzmittel einzuverleiben, wie z. B. Titansäure, Zirkonoxyd, Berylliumverbindungen usw., wird die Schwierigkeit der Emailanalyse noch erhöht.

Wenn sich das Email auch vielfach als eine glasähnliche Verbindung ansehen läßt, so glauben wir der Wahrheit näher zu kommen, indem wir das Email als eine Boroalkaltonerdesilicatverbindung ansprechen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor- und Metallsalzen.

Bevor an die Emailanalyse geschritten wird, muß möglichst festgestellt werden, ob wir es mit einem geschmolzenen Email ohne oder mit Mühlzusätzen (Ton, Zinnoxid, Antimonoxyd usw.) zu tun haben, oder ob das zur Analyse vorliegende Email durch vorsichtiges Absplittern desselben von verkaufsfertiger Ware herrührt.

Der Emailfachmann wird den wichtigen Unterschied zwischen dem Analyseergebnis eines bloß aus dem Schmelzofen kommenden oder mit Mühlzusätzen bereits versehenen fertigen Emails leicht begreifen.

Durch die Mühlzusätze zum weißen Email (Zinnoxid, Ton usw.) erfährt natürlich die Zusammensetzung desselben ein wesentlich anderes Bild, als dies durch das Analyseergebnis des Rohemails ausgedrückt erscheint. In allen Fällen ist ein außerordentlich feines Pulverisieren

¹⁾ Veröffentlicht in d. Transact. of Americ. Ceram. Soc., 12. 1910.

²⁾ Einzige von Landrum autorisierte Bearbeitung siehe Grünwald, Kal. f. d. Eisenemailindustrie, 1913, 61, 145.

der Emailprobe auf Porzellanmühlen und Achatmörsern unerlässlich. Handelt es sich darum, behufs Analyse ein Stückchen des Deckemails von fertigen Geschirren abzuschlagen, so muß mit größter Vorsicht vorgegangen werden, um nicht bis auf die Grundemailschicht zu stoßen. In letzterem Falle wäre das Analysenergebnis infolge Anhaftens von Grundemail am Deckemail und dadurch bedingter Verunreinigung desselben zweifelhaft und wertlos.

Die Methode von de Luyeres (Compt. rend. 8, 10) hat sich hierzu bewährt. Sie besteht darin, daß das Email von dem Geschirre vorsichtig mittels feiner Schmirgelleinwand oder Feile abgeschabt wird und der Emailtopf hierauf mit einer Gummilösung oder Leim bepinselt und durch Erhitzen im Luftbade erhärten gelassen wird. Beim Erhärten dieser Leimschicht reißt sie Emailpartikelchen mit sich, welche sorgfältig gesammelt und in heißes Wasser gebracht werden, in welchem sich der Leim auflöst. Die Emailsplitterchen werden auf Filtrierpapier gesammelt. In einigen Fällen jedoch versagt dieses Verfahren. Das Email muß dann vorsichtig abgeschabt oder abgesplittert und hierauf mittels Pinzette sortiert werden. Man bedient sich bei der Sortierung zweckmäßig einer Lupe. Vielfach gelangt man rasch ans Ziel, indem man von gebauchten, emaillierten Geschirren möglichst große Emailsplitter abzuschlagen sucht und nur die Randteile dieser Splitter zur Analyse heranzieht. Eventuelle Eisenpartikelchen, vom Bleche oder Feile herrührend, können mittels Magnet entfernt werden.

A. Analyse von fluorhaltigen Emails.

Die meisten Emails enthalten Fluor, herrührend vom Kryolith, Flußspat oder Kieselfluornatrium im Emailgemisch.

Die gewöhnlichen Silicatanalysenmethoden sind in diesem Falle un- verwendbar, da bei der Kieselsäureabscheidung mittels Salzsäure das SiF_4 sich verflüchtigen würde.

1. Fluorbestimmung.

Man pulverisiert 1 g des Emails sehr fein, vermengt innig mit einem Gemische von je 2 g Kalium- und Natriumcarbonat und schließt durch einstündiges Schmelzen über einer möglichst kleinen Flamme auf. Durch rasches Drehen des erkalteten Tiegels verhindert man, daß sich die Schmelze klumpenförmig am Boden, statt an den Seitenwänden festsetzt. Man bringt die Schmelze samt Tiegel in eine mit einem Uhrglase bedeckte Platinschale und kocht kräftig unter Zusatz von 100 cem destilliertem Wasser, filtriert den Rückstand ab, um in demselben später Kieselsäure und Metalloxyde zu bestimmen.

Das mit einem Glase bedeckte Filtrat wird durch eine Stunde und unter Zusatz einiger Gramm Ammoncarbonat gekocht, nach dem Erkalten noch einige Gramm von diesem Carbonat zugesetzt und während 12 Stunden stehen gelassen. Die Kieselsäure, Tonerde usw. setzen sich

hierbei ab, werden abfiltriert, mit ammoncarbonathaltigem Wasser auf dem Filter gewaschen und für weitere Bestimmungen aufbewahrt.

Die Lösung enthält nunmehr das ganze Fluor, sowie Spuren von Kieselsäure, Phosphaten usw. Sie wird bis zur breiigen Konsistenz eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt und folgendermaßen neutralisiert: Man setzt tropfenweise Phenolphthalein und doppelt normale Salpetersäure so lange hinzu, bis die Lösung farblos erscheint. Man kocht hierauf die Lösung; die neuerlich auftretende Rotfärbung wird mittels Salpetersäure zum Verschwinden gebracht, wiederum gekocht und wie oben mittels einiger Kubikzentimeter Salpetersäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung neutralisiert.

Die letzten Reste von Kieselsäure, welche sich in der Lösung befinden, werden nach Seemann (Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 343; 1905) durch Zusatz von 20 ccm Schaffgotscher Lösung entfernt. Man bereitet sich die Schaffgotsche Lösung wie folgt: 250 g Ammoncarbonat werden in 180 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,92) aufgelöst und die Lösung wird auf 1 l aufgefüllt. Zur kalten Lösung fügt man 20 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd hinzu und schüttelt die Lösung bis zur vollständigen Auflösung des Oxydes. Der nach Zusatz der Schaffgotschen Lösung ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aufbewahrt, während das Filtrat zur Trockne eingedampft und hierauf mit Wasser aufgenommen wird. Durch Zusatz von Silbernitratlösung im Überschuß fällt man in diesem alkalischen Filtrate etwa vorhandene Phosphorsäure (von Knochenasche herrührend) und Chrom aus. Die Phosphate, Chromate und Carbonate des Silbers, welche hierbei ausfallen, können im Niederschlag bestimmt werden. Das überschüssige Silbersalz wird durch Zusatz von NaCl herausgefällt und beseitigt. Hierauf fügt man 1 ccm einer doppelt normalen Natriumcarbonatlösung, sowie überschüssige Chlorcalciumlösung unter Kochen hinzu, wodurch das Fluor als Fluorcalcium herausfällt. Man filtriert den aus CaF_2 und CaCO_3 bestehenden Niederschlag ab, sammelt ihn auf einem gehärteten Filter, wäscht, trocknet, glüht den vom Filtrierpapier getrennten Niederschlag bei mäßiger Rotglut, verascht das Filter getrennt, vereinigt die Asche mit dem geglühten Niederschlag, fügt verdünnte Essigsäure hinzu, bis beim weiteren Kochen keine Kohlensäure mehr entweicht. Diese Lösung wird nunmehr zur Trockne eingedampft, mit heißem Wasser wieder aufgenommen (dieses wird mit etwas Essigsäure schwach angesäuert), filtriert, getrocknet, vorsichtig geglüht und als CaF_2 gewogen¹⁾.

Eventuell kann man das so erhaltene CaF_2 durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Verjagen der überschüssigen Säure in CaSO_4 überführen und als solches den Rückstand wägen. Diese Methode ergibt bis auf 0,2% genaue Resultate, während früher Fehler von 2–4% konstatierbar waren.

¹⁾ Bei dieser Arbeitsweise muß wegen der Löslichkeit des Calciumfluorids (100 ccm Wasser von Wasserbadtemperatur lösen 0,0016 g und 100 ccm $n^{2/3}$ -Essigsäure 0,0111 g CaF_2) besonders darauf geachtet werden, daß man mit möglichst kleinen Flüssigkeitsmengen arbeitet. Nur bei sorgfältiger Einhaltung derselben Bedingungen und Verwendung gleicher Flüssigkeitsmengen kann man zuverlässige und relativ gut übereinstimmende Werte erhalten. (Privatmitteilung von Herrn Dr. Havas, Schwetzingen.)

2. Kieselsäurebestimmung.

Behufs Bestimmung der Kieselsäure sowie der Metalloxyde glüht man den mittels der Schaffgotschen Quecksilberoxydlösung erhaltenen Niederschlag bis zum vollständigen Verjagen des Quecksilberoxydes. Die zurückbleibende Kieselsäure wird gewogen. Der von der ursprünglichen Aufschlußschmelze erhaltene Niederschlag vereinigt mit dem mittels Ammoncarbonat erhaltenen Niederschlag (nach dem Trocknen und Ablösen von dem Filterpapier, dessen Asche hinzugefügt wird) wird in HCl aufgelöst. Die Lösung dampft man zur Trockne ein und befeuchtet mit HCl. Man setzt nun Wasser hinzu, filtriert die Kieselsäure ab, wägt, und das so erhaltene Gewicht, vereinigt mit der oben bestimmten Kieselsäuremenge, ergibt den Gehalt an Gesamtkieselsäure.

3. Eisen-, Tonerde- und Manganbestimmung.

Das nach der Kieselsäureabscheidung verbleibende Filtrat wird zum Kochen erhitzt und das Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt. Hierauf fügt man 5 ccm Bromwasser hinzu und setzt das Kochen noch fort. Der Niederschlag wird auf Filtrierpapier gesammelt, getrocknet, das Filterpapier allein in einem gewogenen Platintiegel verascht, das Gewicht der Asche bestimmt und hierauf der getrocknete Niederschlag vereinigt mit der Asche geglüht.

Der Niederschlag besteht aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Mn_2O_3 und wird gewogen. Er wird nunmehr mit seinem 15fachen Gewichte an Kaliumpyrosulfat über kleiner Flamme und im bedeckten Tiegel während 3 Stunden geschmolzen. Hierauf bringt man den bedeckten Tiegel samt Inhalt in ein Becherglas und fügt verdünnte Schwefelsäure (1:10) hinzu. Durch Erwärmen und fortgesetztes Schütteln der Flüssigkeit wird vollständige Lösung der Schmelze in der verdünnten Säure erzielt. Durch Reduktion dieser Lösung in einem Reduktionskolben mit Bunsen- oder Contatventil (vgl. Bd. I, S. 152) wird das Eisenoxysalz zu Oxydul reduziert und durch Titrieren mit $n_{/10}$ -Permanganatlösung das Eisen bestimmt.

Das Eisen wird als Fe_2O_3 berechnet. Aus der Gewichts-differenz wird die Tonerde berechnet.

Ist Mangan vorhanden, so wird dasselbe in einer getrennten Probe nach der später geschilderten Methode bestimmt und von dem oben gefundenen Eisen abgezogen.

In weißen Emails, welche bloß Spuren von Eisen enthalten, kann das Mangan in dem Filtrate nach der Pyrosulfatschmelze bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird behufs Oxydation des Mangans frisch bereitete Ferricyankaliumlösung zugefügt, die Lösung mittels NaOH-Lösung alkalisch gemacht und das sich bildende MnO_2 abfiltriert. Die Lösung wird nunmehr angesäuert und das Ferrocyan mit $n_{/10}$ -Kaliumpermanganatlösung titriert ($1 \text{ ccm } n_{/10}\text{-KMnO}_4 = 0,00435 \text{ g MnO}$).

4. Calciumoxyd.

Das Filtrat nach Eisen und Tonerde wird zum Kochen und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der nach Zusatz von heißer Ammoniumoxalatlösung unter Rühren entstehende Niederschlag sich rasch und leicht zu Boden setzt. Der oxalsaure Kalk wird abfiltriert und feucht in den Platintiegel gebracht, um darin bis zur Gewichtskonstanz am Gebläse geglüht zu werden.

5. Magnesiumoxyd.

Das Filtrat vom Calciumoxalat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand behufs Verjagung der Ammonsalze geglüht. Hierauf behandelt man denselben mit einigen Tropfen Salzsäure, nimmt mit kochendem Wasser wieder auf und filtriert die Carbonatrückstände wieder ab. Zur kochenden Lösung fügt man tropfenweise eine Lösung von Natrium-Ammoniumphosphat zu, läßt nach Zusatz von konzentriertem Ammoniak auskühlen und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen. Er wird auf einem Filter gesammelt, mit 3% ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, im Ofen getrocknet und geglüht. Das Filter wird jedoch für sich verascht. Man glüht anfangs mäßig und zum Schlusse kräftiger. Der geglühte Niederschlag wird hierauf als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. 1 g $Mg_2P_2O_7 = 0,3621$ g ($\log = 0,55879 - 1$) MgO.

Die Alkalien werden nach der Lawrence Smithschen Methode bestimmt, indem man von einer frischen Einwage von 1 g fein gepulvertem Email ausgeht. Diese Methode ist S. 866 wiedergegeben.

B. Alkalienbestimmung im Email.

1 g fein gepulvertes Email wird mittels $HF + H_2SO_4$ (5 ccm verdünnte $H_2SO_4 + 10$ ccm HF) in einer Platinschale in der üblichen Weise am Wasserbade aufgeschlossen. Die Kieselsäure verflüchtigt sich hierbei als SiF_4 . Der Rückstand wird mit salzhaltigem Wasser aufgenommen und im Wasserbade erhitzt, hierauf die Lösung mit Schwefelammon, Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht, in Wasser aufgelöst und Schaffgotscher Lösung zugesetzt. Nach 12stündigem Stehenlassen wird die kohlen saure Ammon-Magnesia $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2$ filtriert und mit sehr verdünnter Schaffgotscher Lösung gewaschen. Das Filtrat wird bei $60^\circ C$ eingedampft, der Rückstand geglüht und die Alkalisulfate gewogen. Hierauf werden sie in HCl gelöst und Kaliumjon als Perchlorat gefällt (vgl. Bd. I, S. 1030).

C. Trennung und Bestimmung von Antimon, Zinn, Mangan und Kobalt im Email.

Etwa 2 g feingepulvertes Email werden in eine Platinschale gebracht, mit wenig Wasser befeuchtet und reine Flußsäure hinzugefügt. Das Ganze wird vorsichtig mittels einem Platinspatel vermengt, die Schale

mit einem breitrandigen Platindeckel bedeckt und durch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vollständigem Aufschlusse, wobei Kieselsäure sich als SiF_4 verflüchtigt, wird die Lösung auf demselben Bade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 1) befeuchtet, bis er Pastenkonsistenz annimmt, zuerst auf dem Wasserbade und schließlich auf einer heißen Platte erhitzt. Dabei muß dafür Sorge getragen werden, daß die Platinschale stets zugedeckt sei, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden.

Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, wird auch der Deckel kräftig erhitzt, bevor er abgehoben wird. Hierauf wird die Trockenplatte über dem Bunsenbrenner zur Rotglut erhitzt, damit der Inhalt der Platinschale, welche sich auf der Trockenplatte befindet, möglichst hoch erhitzt wird.

Die so gebildeten Sulfate werden mit konzentrierter HCl befeuchtet und nach Zusatz von ein wenig kochendem Wasser unter wiederholtem Zusatz von HCl und H_2O bis zur vollständigen Auflösung erhitzt. Besonders in schwerflüssigen Emails kann das Zinnoxid ungelöst bleiben. Der Rückstand muß in diesem Falle nach der später geschilderten Methode mittels S und Na_2CO_3 geschmolzen werden.

Behandlung mit H_2S : Die mindestens 30 ccm Normalsalzsäure enthaltende Auflösung wird in einen 500-ccm-Erlenmeyer-Kolben gebracht und während einer halben Stunde H_2S -Gas in die Lösung eingeleitet.

Nach halbstündigem Absitzenlassen des herausfallenden Schwefelzinn und Schwefelantimons wird der Niederschlag abfiltriert. In dem Filtrate bestimmt man nunmehr Mangan und Kobalt.

Die gefällten Sulfide werden in einer Lösung von Kaliumpolysulfid gelöst, wobei eventuell vorhandenes Blei oder Kupfer ungelöst bleiben und bestimmt werden können, indem man den Niederschlag von Blei- oder Kupfersulfid langsam in ein 300 ccm fassendes Becherglas abfiltriert und mit ein wenig Kaliumpolysulfid enthaltendem Wasser auf dem Filter auswäscht.

1. Antimon.

Die Trennung des Antimons vom Zinn in der Lösung kann nach mannigfachen Methoden erfolgen, z. B. nach der von HENZ (Treadwell, Quant. Anal. 1921, 205) verbesserten Clarkschen Methode.

Zur Auflösung der Sulfide des Antimons und Zinns, welche sich in einem Becherglas befindet, werden 6 g KOH und 3 g Weinsteinsäure hinzugesetzt. Hierauf fügt man ca. das doppelte Volumen von H_2O_2 hinzu, bis die Lösung vollkommen farblos erscheint, erhitzt, um das sich bildende Thiosulfat zu oxydieren, zum Kochen so lange, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr auftritt. Jedoch wird hierbei nicht der gesamte Überschuß an Wasserstoffsperoxyd entfernt. Man läßt die Lösung etwas abkühlen, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas, fügt vorsichtig eine heiße Lösung von 15 g reiner, umkrystallisierter Oxalsäure hinzu (5 g pro 0,1 g der Metalllösung). Es entwickelt sich

hierbei reichlich Kohlendioxyd. Um nunmehr die letzten Reste von H_2O_2 zu zerstören, kocht man die Lösung kräftig durch 10 Minuten. Man füllt die Lösung auf 100 ccm auf und leitet in die kochende Lösung einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Anfangs entsteht keine Fällung, sondern bloß eine weiße Trübung. Erst nach 5–10 Minuten färbt sich die Lösung orangegelb und das Antimon beginnt auszufallen. Nach 15 Minuten füllt man auf 250 ccm mit heißem Wasser auf, nach weiteren 15 Minuten schiebt man den Brenner beiseite und leitet noch während 10 Minuten H_2S ein.

Das gefällte Antimonpentasulfid wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert, getrocknet und in einem Kohlendioxydstrom bei 300°C 1 Stunde lang erhitzt. Der Niederschlag war vorher zweimal durch Dekantation mit 1% Oxalsäure und zweimaligem Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt worden. Die vereinigten Waschwässer müssen zum Sieden erhitzt und mit H_2S gesättigt werden.

Der Tiegel wird in einem luftfreien Kohlendioxydstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und dessen Inhalt als Sb_2S_3 gewogen.

2. Zinn.

Die Filtrate werden auf ca. 225 ccm eingeeengt, in eine gewogene, unpolierte Platinschale gebracht und darin bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ und einem Strom von 0,2–0,3 Ampere (= 2–3 Volt) der Elektrolyse unterworfen. Für sehr geringe Mengen von Zinn soll man nicht über 0,2 Ampere hinausgehen. Nach 6 Stunden fügt man 8 ccm Schwefelsäure (1:1) hinzu und bringt die Lösung nach weiteren 24 Stunden in eine zweite Platinschale. Das abgesetzte Zinn hat sehr schönes, silberähnliches Aussehen.

Das niedergeschlagene Zinn wird gründlich mit Wasser gewaschen und die Schale in einem Luftbade bei 110°C getrocknet und gewogen.

3. Eisen und Aluminium.

Die Lösung, welche Kobalt und Mangan enthält, wird bis zum vollständigen Vertreiben des H_2S gekocht. Das Eisen wird durch Zusatz von Bromwasser in die Oxydstufe zurückverwandelt. Es wird bis zum Entweichen des überschüssigen Broms erhitzt. Man setzt nun 10 ccm doppelt normales Ammonchlorid hinzu und fällt mit Ammoniak Eisen- und Aluminiumoxydhydrat (eventuell können Eisen- und Aluminiumoxyd hieraus bestimmt werden).

4. Mangan und Kobalt.

Das Filtrat enthält nunmehr Mangan und Kobalt. Man bringt die Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben, setzt 3 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und leitet einige Zeit H_2S ein. Sobald sich kein Niederschlag mehr bildet, fügt man weitere 3 ccm Ammoniak hinzu und füllt den Kolben bis auf 300 ccm auf, verkorkt und läßt wenigstens 12 Stunden

lang absitzen. Der Niederschlag wird in einem kleinen Filter gesammelt und mit chlorammonium- und schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen.

Zur Bestimmung des Mangans wird der Niederschlag auf dem Filter mit konzentriertem Schwefelwasserstoffwasser (dieses muß $\frac{1}{3}$ seines Volumens Salzsäure vom spez. Gew. 1,11 enthalten) übergossen. Die hierbei durch das Filter gehende Lösung wird zur Trockne eingedampft und die Ammonsalze nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung, Salzsäure und ein Tropfen Schwefelsäure durch Erhitzen zerstört. Die gefällte Manganverbindung wird hierdurch löslich und wird durch Erhitzen mit Na_2CO_3 -Lösung wieder ausgefällt. Das Mangan wird nun als Mn_3O_4 gewogen und in MnO_2 umgerechnet, da es wahrscheinlich als letzteres im Email sich vorfindet. 1 Teil $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 1,1399$ ($\log = 0,05685$) Teile MnO_2 .

Nach der Extraktion des Mangans verbleibt auf dem Filter Schwefelkobalt. Dieses wird in einem Porzellantiegel geglüht, in Königswasser aufgelöst und mit Salzsäure eingedampft. Falls Platin und Kupfer anwesend sein sollten, werden diese beim Erhitzen und Behandeln mit H_2S ausgefällt.

Das Filtrat vom Platin und Kupfer wird ammoniakalisch gemacht und Kobalt durch H_2S ausgefällt. Man filtriert und wäscht auf dem Filter mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wird entweder geglüht und das Kobalt als Co_2O_3 bestimmt, oder aber in einer ammoniakalischen Lösung von Schwefelammon aufgelöst (für je 0,3 g Kobalt nimmt man 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und 40 ccm konzentriertes Ammoniak) und in einer gewogenen Platinschale der Elektrolyse bei Zimmertemperatur mit 0,5–1,5 Ampere, bei einer Spannung von 2,8–3,3 Volt unterworfen. Die Elektrolyse ist in 3 Stunden beendet. Man stellt den Strom ab, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die Platinschale mit Wasser, hierauf mit starkem Alkohol und endlich mit Äther aus, trocknet die Schale auf dem Luftbade bei 95°C eine Minute hindurch und wägt. Das metallische Kobalt wird in Oxydul CoO umgerechnet, da es in dieser Form im Email vorhanden ist. 1 Teil $\text{Co} = 1,2713$ ($\log = 1,10426$) Teile CoO .

D. Die Bestimmung von Borsäureanhydrid (B_2O_3) im Email.

(Vgl. Wherry und Chapin; Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1688.)

Die Borsäure wird in einer getrennten Einwage von ca. 0,3 g des zu untersuchenden Emails bestimmt. Man schließt die feingepulverte Probe durch 15 Minuten langes Schmelzen mit 3 g Na_2CO_3 auf und nimmt die Schmelze mit 30 ccm verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure auf. Das Ganze wird in einem 250 ccm fassenden Rundkolben allmählich zum Sieden erhitzt und trockener, gefällter, kohlensaurer Kalk in mäßigem Überschuß hinzugesetzt. Die Lösung wird in

dem Kolben erhitzt, welcher mit einem Rückflußkühler versehen ist. Der Niederschlag wird durch einen 8-cm-Büchner-Trichter filtriert, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, wobei das Gesamtvolumen des Filtrates 100 ccm nicht überschreiten soll.

Das Filtrat wird in den Kolben zurückgeleert, ein wenig Calciumcarbonat zugefügt und behufs Verjagung der frei werdenden Kohlensäure zum Kochen erhitzt. Dies erreicht man am besten dadurch, daß man den Kolben mit einer Saugpumpe verbindet und während des Kochens die Kohlensäure absaugt. Man läßt die Lösung hierauf auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert entstehenden Niederschlag ab, fügt zur Lösung 4—5 Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt $n/_{10}$ -NaOH-Lösung langsam zufließen, bis die Flüssigkeit eine stark nelkenrote Färbung annimmt. Hierauf fügt man 1 g Mannit (oder 150 ccm neutrales Glycerin) hinzu, worauf die Rotfärbung verschwindet. Man läßt neuerdings $n/_{10}$ -NaOH zulaufen, bis der Endpunkt erreicht ist. Wenn nötig füge man Mannit oder Glycerin und Alkali hinzu, bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 ccm $n/_{10}$ -NaOH = 0,0035 g ($\log = 0,54407 - 3$) $B_2O_3^1$).

E. Bleibestimmung.

Das Küchengeschirremail sollte niemals Blei enthalten. Um jedoch auch geringe Mengen desselben in Email nachzuweisen, gibt Adams folgende einfache qualitative Prüfung an:

Man befeuchtet ein Stückchen Filtrierpapier mit Flußsäure, legt dasselbe auf das Email und läßt es einige Minuten darauf; hierauf wird das Papier zusammen mit irgend einer eventuell verwendeten Klebmasse, die zum besseren Haften des Filtrierpapiers benutzt wurde, in eine kleine Platinschale hineingespült, mit Wasser noch verdünnt und durch Einleiten von H_2S die Lösung auf Blei geprüft.

Grünwald (Österr. Chem.-Ztg. 1909, 41) gibt hierfür eine andere, bequeme und einfache Methode an:

Man befeuchtet eine Stelle des auf Blei zu untersuchenden Emailgeschirres mit konzentrierter HNO_3 , erhitzt die Rückseite vorsichtig mit einem Brenner bis zur Verjagung der Säure, fügt aus der Spritzflasche einige Tropfen Wasser und 10% ige Jodkaliumlösung auf die betreffende Stelle zu. Wenn auch nur eine Spur Blei vorhanden war, tritt Gelbfärbung oder eine gelbe Ausfällung von Bleijodid ein.

¹⁾ Dieser einfache Weg der Borsäurebestimmung liefert die relativ richtigsten, jedoch nicht absolut richtige Resultate. Die nach dieser Methode analytisch gefundenen Zahlen sind um einige Prozente (bis zu 5%) niedriger als die bei Emails bekannter Zusammensetzung theoretisch errechneten. Noch bedeutend schlechtere Resultate (20—26% zu niedrig) ergibt die Gooch-Rosenblatt'sche Methode (vgl. Treadwell, Quantitative Analyse 1921, 364), bei welcher trotz sorgfältiger Arbeit — es wurden statt der vorgeschriebenen sechs Destillationen zwölf ausgeführt — es nicht gelungen ist, die Resultate erheblich zu verbessern. (Privatmitteilung von Herrn Dr. Adalbert Havas, Schwetzingen.)

F. Bestimmung der Phosphorsäure im Email.

Einige Emails enthalten mitunter Knochenasche ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) behufs Weißstrübung. In diesem Falle bestimmt man das P_2O_5 wie folgt: Zu 1 g feingepulvertem Email fügt man in einen Platintiegel 1 ccm H_2SO_4 und füllt denselben bis zur Hälfte Flußsäure (gegen 10 ccm) auf. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der größte Teil der Lösung verdampft ist, endlich erhitzt man den Tiegel noch vorsichtig auf einer heißen Unterlage behufs Verjagung der überschüssigen Flußsäure und des flüchtigen Fluorsiliciums (SiF_4). Man treibe das Erhitzen jedoch nicht so weit, daß die Schwefelsäure zu rauchen beginnt, weil das P_2O_5 flüchtig ist. Der Rückstand wird in HNO_3 aufgelöst, zur Trockne eingedampft, mit HNO_3 befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit sehr wenig Wasser gewaschen. Zum Filtrate setzt man verdünntes Ammoniak hinzu, bis der zuerst sich bildende Niederschlag von phosphorsaurem Kalk sich wieder zu lösen beginnt, löst dann durch Zusatz einiger Tropfen HNO_3 auf und fällt aus der 70° warmen Lösung in bekannter Weise mit Ammonmolybdatlösung. Die Phosphorsäure wird als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen (vgl. diesen Band, Abschnitt „Künstliche Düngematerialien“)

Calciumcarbid und Acetylen¹⁾.

Von

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt²⁾.

A. Ausgangsmaterialien für die Fabrikation des Carbids.

1. Kohle. Diese kann in Form von Koks, Holzkohle und Anthrazit verwendet werden. Der Koks darf höchstens 8–10% Asche enthalten. Der höchste zulässige Gehalt an Phosphor im Kohlenmaterial beträgt 0,02%. Es kommt darauf an, daß er möglichst aschen- und schwefelfrei, ferner aber fest, hart und porös sei. Die Untersuchung dafür ist Bd. I, S. 418 und S. 912 beschrieben.

2. Kalkstein (s. hierzu Duparc, Chem. Ztg. 28, 689; 1904). Er soll wenigstens 95–96% CaCO_3 enthalten. Der Gehalt an Phosphor darf 0,006% nicht übersteigen. Höhergehaltiger Kalkstein ist für die Carbidfabrikation unbrauchbar. Ähnliche Wirkung wie Phosphor hat Arsen. Magnesium- und Aluminiumoxyd machen das Carbid zähflüssig und erschweren den Abstich. Der Gehalt an MgO soll 2,5% nicht überschreiten. Kieselsäure kann bei Abwesenheit von Mg- und Al-Verbindungen bis 6% vorhanden sein. Zur Bestimmung kleiner Mengen von Magnesia bei Gegenwart von viel Kalk verwendet Duparc (s. o.) 5–6 g und scheidet den Kalk in essigsaurer Lösung aus. Die Phosphorsäure bestimmt er in 100 g Substanz; er löst in Salpetersäure auf, konzentriert die Lösung, gießt bei 50° warme Molybdatlösung (Bd. I, S. 526) zu, filtriert, wäscht mit Ammonnitratlösung, löst in Ammoniak und fällt mit Magnesiumamischung unter Vermeidung größerer Flüssigkeitsmengen und unter Anwendung von recht kleinen Filtern beim nachfolgenden Filtrieren.

¹⁾ Ausführliches hierüber in: Vogel, Das Acetylen, Leipzig 1911, sowie Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht. Von N. Caro, A. Ludwig, J. H. Vogel, herausgegeben von Professor Dr. J. H. Vogel. Braunschweig 1904.

²⁾ Bearbeitet unter Zugrundelegung des gleichen Abschnittes in der 6. Auflage von Lunge und Berl.

Auch die physikalische Beschaffenheit des Kalksteins ist für seine Verwendung von Wichtigkeit, indem dichte, möglichst krystallinische Varietäten sich zur Carbidfabrikation besser eignen als minder dichte.

B. Calciumcarbid als Handelsprodukt.

Das technische Calciumcarbid enthält außer der Verbindung CaC_2 noch eine ganze Anzahl von anderen Körpern.

Caro (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1179; 1909) gibt folgende vollständige Carbidanalyse an:

CaC_2	82,30%	Ca_3P_2	0,07%
C	1,20 „	CaS	0,13 „
CaO	14,6 „	FeSi	0,72 „
CaSi	0,06 „	unbestimmbar	0,80 „

(vgl. auch Moissan, Chem. Zentralbl. 1898, II, 988, Hempel und Kahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 53, 1898 und Ahrens, ebenda 14, 439; 1900.)

Bei der Analyse des technischen Calciumcarbids steht in erster Linie die Gesamtausbeute an Gas, welches das Calciumcarbid bei der Behandlung mit Wasser bildet. Hiermit begnügt man sich wohl in den meisten Fällen, indem man das Gas als Acetylen ansieht und berechnet. Aber bekanntlich ist das aus technischem Calciumcarbid erhaltene Gas nie reines Acetylen und enthält normal unter 1%, in extremen Fällen bis zu 4% Verunreinigungen. Von solchen sind zu beachten: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Siliciumwasserstoff, Calciumwasserstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan (?). Nur die vier ersten dieser Körper sind als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem der Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften mitteilen und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Die in gutem Calciumcarbid vorhandene Menge von Schwefelcalcium und Phosphorcalcium ist nur sehr gering, da man sie durch passende Auswahl der Rohmaterialien auf ein Minimum bringen kann. Aber es kann ja eben darauf ankommen, zu untersuchen, ob man ein gutes Calciumcarbid vor sich habe oder nicht.

Das Ammoniak, das allerdings, wenn überhaupt, nur spurenweise im Acetylen vorkommt, könnte zur Bildung von explosiven Acetylenmetallverbindungen Veranlassung geben und ist auch bei der Reinigung mit Chlorkalk schädlich.

Bei dem Phosphorcalcium ist auch nicht zu übersehen, daß der Phosphorwasserstoff die Bildung von explosivem Acetylenkupfer zu begünstigen scheint (was vom Ammoniak entschieden gilt). Wenn größere Mengen von Phosphorwasserstoff im Acetylen vorhanden sind, so kann dies sogar dahin führen, daß das Gas selbstentzündlich wird; es ist in der Tat ein Fall aus der Praxis bekannt, wo ein Calciumcarbid bei

Berührung mit Wasser ein sich sofort selbst entzündendes Gas ergab. Aus technischem Kalkstickstoff erzeugtes, acetylenreiches Ammoniak ist zuweilen selbstentzündlich, und darf mit Kupferteilen nicht in Berührung gebracht werden.

I. Probenahme.

Nach Lunge und Cedercreutz (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 651; 1897) wird die Untersuchung des Calciumcarbids außerordentlich dadurch erschwert, daß die Blöcke, in denen es im Handel vorkommt, nichts weniger als homogen sind. Man sollte also ein Durchschnittsmuster durch Zerkleinerung und gutes Durchmischen einer größeren Menge herstellen. Aber es ist gar nicht daran zu denken, dies in der sonst gewöhnlichen Weise zu bewirken. Während der längeren Zeit, die notwendigerweise vergehen muß, bis man die harte Masse genügend zerkleinert, fein gerieben und durchgemischt hat, wird durch die Luftfeuchtigkeit ein erheblicher Teil des Carbids zersetzt, wie es schon der Geruch anzeigt. Es bleibt also nichts übrig, als sich mit einem schnellen Zerschlagen in Stücke, etwa von Erbsengröße, zu begnügen, die man auch nur gröblich durchmischen kann. Um auf diesem Wege ein auch nur einigermaßen als Durchschnitt anzusehendes Muster zu erlangen, muß man mindestens 50 g, besser aber 100 g, für jede Untersuchung verwenden.

Selbst dann kann man noch nicht sicher sein, ein wirklich richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Dies wäre nur möglich, wenn man ein größeres Muster aus verschiedenen Teilen der Schmelze entnähme und dieses in einer verschlossenen Kugelmühle oder in einer ähnlichen, die Luft abhaltenden Vorrichtung zerkleinerte und zugleich mischte. (Die gewöhnlichen Laboratoriumsvorrichtungen zur Zerkleinerung von Proben würden durch die während derselben eintretende Zersetzung viel zu niedrige Resultate ergeben.) Dann könnte man sich auch bei der Analyse mit Portionen von etwa 10 g begnügen, für die man einen gewöhnlichen (graduierten) Glasgasometer verwenden kann, da sie nicht viel über 3 l Gas abgeben. Aber man müßte dann den Zerkleinerungsapparat so einrichten, daß er jedesmal vollkommen gereinigt und getrocknet werden könnte. Mangels eines solchen wird es eben bei Portionen von 50–100 g bleiben müssen.

In ganz ähnlichem Sinne äußert sich Wolff (Zeitschr. f. Calciumcarbidfabr. 3, 243): Besonders wenn das Carbid im Block geschmolzen war, können nebeneinander liegende Stellen ganz ungleiche Resultate geben. In den Fabriken, die mit Abstich arbeiten, wird von jedem Abstich sofort ein Stück genommen und beiseite gelegt. Wo man Blockcarbid machte, wurde der Block zunächst von der Kruste befreit, in Stücke zerschlagen, dabei möglichst viele Einzelproben genommen und dann noch weiter durch Steinbrecher usw. zerkleinert. Das noch heiße Carbid kann auf diesem Wege, besonders bei der in den Fabriken herrschenden hohen Temperatur, ohne wesentlichen Verlust durch Anziehung von Wasserdampf zerkleinert und die Proben zur Analyse daraus ent-

nommen werden. Ganz anders liegt es bei der Probenahme durch den Empfänger oder Sachverständigen. Hier muß man aus mindestens einem Zehntel der Trommeln, unter möglichst gleichmäßiger Auswahl derselben, Proben in der Art entnehmen, daß jede der Trommeln geöffnet und schnell umgeschüttelt wird; während des Umschüttens sind aus jeder Lage und jeder Größe der Stücke Proben zu nehmen, in eine bereitstehende Blechbüchse zu werfen und diese luftdicht zu verschließen und zu versiegeln. Der Chemiker muß dann im Laboratorium den Inhalt der Büchse in einem eisernen Mörser mit breitem Pistill rasch zerkleinern, gut durchmischen und daraus für jede Einzelprobe nicht unter 50 g entnehmen.

Die einzelnen Muster geben untereinander sehr verschiedene Gasausbeuten, und selbst die durch Zerkleinerung jedes Einzelmusters gewonnenen Proben zeigen untereinander noch namhafte Differenzen.

Oderheimer (Chem. Ztg. 26, 703; 1902) betont, daß man ganz falsche Proben erhalte, wenn man nicht darauf Rücksicht nehme, daß der Staub sich vorzugsweise am Boden der Trommeln anhäuft. Man solle alle Trommeln vollständig auf ein großes Blech entleeren, den Inhalt schnell durcheinandermischen und an zwei Stellen je ca. 0,5 kg herauschaufeln, was man in eine sogleich zu verlötende Büchse bringt, bei größeren Posten (10—20 tons) besser in eine Blechtrommel mit Patentverschluß, deren Inhalt dann wieder wie oben durchgemischt wird, um ein Muster für die zu verlötende Büchse zu erhalten. Bei größeren Posten, von 100 Trommeln ab, nimmt man ein Muster aus jeder zehnten Trommel, bei kleineren verhältnismäßig mehr. Da beim Ablöten manchmal Explosionen vorkommen, so soll man die Trommeln nur durch Aufschlagen oder Aufschneiden öffnen.

Nach den Beschlüssen des Deutschen Acetylenvereins soll die Probenahme nach folgenden Normen geschehen:

Sofern die Parteien sich nicht darüber einigen, daß zum Nachweis der Qualität von dem Empfänger bei Sendungen unter 5000 kg eine, bei Sendungen über 5000 kg und mehr zwei uneröffnete Trommeln dem untersuchenden Chemiker einzusenden sind, hat die Probenahme zum Zwecke des Nachweises der Qualität wie folgt zu geschehen:

Es ist ein Muster im Gesamtgewicht von mindestens 2 kg zu entnehmen. Dieses Muster ist, wenn die zu untersuchende Lieferung aus nicht mehr als 10 Trommeln besteht, aus einer beliebig auszuwählenden uneröffneten und unversehrten Trommel zu entnehmen. Bei Lieferung von mehr als 10 Trommeln erfolgt die Probenahme aus mindestens 10% der Partie, und wird von jeder der herangezogenen uneröffneten und unversehrten Trommeln mindestens 1 kg entnommen.

Die Probenahme hat seitens einer von beiden Parteien ernannten Vertrauensperson oder durch einen der vom Deutschen Acetylenverein ein für allemal bezeichneten Sachverständigen derart zu erfolgen, daß aus jedem zur Entnahme bestimmten und vor seiner Eröffnung (behufs Vermeidung lokaler Staubansammlung) zweimal umzustürzenden Gefäß von beliebiger Stelle mit einer Schaufel (nicht mit der Hand)

das erforderliche Quantum gezogen wird. Diese Proben werden sofort in ein oder mehrere gas- und wasserdicht zu verschließende Gefäße geschüttet. Der Verschuß ist durch Siegel zu sichern. Jede andere Verpackungsart wie Kartons, Kisten usw. ist unzulässig.

Wenn eine Einigung über die Wahl einer Vertrauensperson nicht zustande kommt, so hat jede der beiden Parteien das erforderliche Quantum, wie vorhin angegeben, zu entnehmen.

Die Vorschriften des Österreichischen Acetylenvereins für die Probeentnahme sind den eben angeführten ähnlich. Das zu ziehende Muster wird nach diesen Vorschriften bei Lieferungen unter 5 Trommeln (von ungefähr 100 kg) aus einer, bei Partien von 5—20 Trommeln aus 2 Trommeln (mindestens 1 kg aus jeder) entnommen. Bei Lieferungen von mehr als 20 Trommeln erfolgt die Probenahme aus mindestens 10% der Partie.

Im allgemeinen gibt Carbid bis zu 15 mm Korngröße stets mehr Gasausbeute als feinkörniges Carbid und Staub.

II. Bestimmung der Gasausbeute.

Die Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins über die Ansprüche an Handels-carbid sind folgende: Als Handels-carbid gilt eine Ware, welche bei der üblichen Korngröße von 15—80 mm im Durchschnitt jeder Lieferung aus 1 kg mindestens 300 l Rohacetylen bei 15° und 760 mm Druck ergibt. Als Analysenlatitüde gelten 2%. Ein Carbid, welches aus einem Kilogramm weniger als 300 l gibt, bis zu 270 l Rohacetylen herunter (mit der oben festgesetzten Analysenlatitüde von 2%), muß von dem Käufer abgenommen werden. Jedoch ist derselbe berechtigt, einen prozentualen Abzug vom Preise zu machen, sowie die bis zum Bestimmungsorte, wenn derselbe beim Abschluß des Geschäftes nicht bekannt gegeben ist, bis zum Erfüllungsorte erwachsenen Mehrkosten an Fracht in Abzug zu bringen. Carbid, welches unter 270 l Rohacetylen ergibt, braucht nicht abgenommen zu werden.

Das Carbid darf nicht über 5% Staub enthalten. Unter Staub versteht man alles, was durch ein Sieb von 1 qmm lichter Maschenweite hindurchfällt.

Feinkörniges Carbid von 4—15 mm Korngröße (und Zwischengrößen) muß im Durchschnitt jeder Lieferung aus 1 kg mindestens 270 l Rohacetylen bei 15° und 760 mm Druck ergeben. Als Analysenlatitüde gelten 2%. Feinkörniges Carbid von 4—15 mm Korngröße, welches aus einem Kilogramm weniger als 270 l ergibt, bis zu 250 l Rohacetylen herunter (mit der oben festgesetzten Analysenlatitüde von 2%), muß von dem Käufer abgenommen werden. Jedoch ist derselbe berechtigt, einen prozentualen Abzug vom Preise zu machen sowie die bis zum Bestimmungsorte — wenn derselbe beim Abschluß des Geschäftes nicht bekannt gegeben ist, bis zum Erfüllungsorte — erwachsenen Mehrkosten an Fracht in Abzug zu bringen. Feinkörniges Carbid von 4—15 mm

Korngröße (und Zwischengrößen), welches unter 250 l Rohacetylen ergibt, braucht nicht abgenommen zu werden.

Die Analyse ist nach den vom Deutschen Acetylenverein vorgeschriebenen Methoden auszuführen. Liegen verschiedene nicht übereinstimmende Analysenergebnisse vor, so ist die Analyse des Deutschen Acetylenvereins einzuholen und endgültig bindend. Ist in solchen Fällen die erste Analyse im Laboratorium des Deutschen Acetylenvereins ausgeführt worden, so ist eine eventuelle Schiedsanalyse vom Österreichischen Acetylenverein einzuholen. Verhindert eine Partei das Zustandekommen der Schiedsanalyse, so ist sie damit der Analyse der anderen Partei schlechthin unterworfen.

1 kg chemisch reines Calciumcarbid würde 406,1 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck in trockenem Zustande ein Volumen von 344,42 l (das experimentell gefundene Litergewicht von 1,1791 zugrunde gelegt) einnehmen.

Die Umrechnung der direkt gefundenen Volumen Acetylen auf 0° und 760 mm Druck kann man sich durch die dem Bd. I d. W. beigegebenen Tabelle VIII bis X sehr erleichtern. Man kann die für die Temperaturreduktion bestimmte Tabelle VIII a selbst dann noch benutzen, wenn man die Gasausbeute nicht auf 0°, sondern auf 15° umrechnen will. In diesem Fall sucht man das direkt bei t° gefundene Volumen in der Spalte für 15° auf und findet dann das auf 15° reduzierte Volumen in derselben Horizontallinie unter Spalte t. Man habe z. B. aus 50 g Calciumcarbid 1,65 l Gas von 20° entwickelt. In der Tabelle finden wir:

15°	20°
16,12	15,84
17,06	16,76

Eine leichte Kopfrechnung zeigt, daß 16,5 der ersten Spalte nahe genug 16,2 der zweiten entspricht, daß also 16,5 l von 20° bei 15° ein Volumen von 16,2 l einnehmen werden. Natürlich kann man auch die Reduktion nach der Formel $v_{15}^0 = \frac{v_{t^0} (273 + 15)}{273 + t}$ vornehmen, wobei v_{15}^0 das auf 15° reduzierte Volumen, v_{t^0} das bei der Temperatur t° abgelesene Volumen bedeuten.

Die nachfolgende Tabelle von Hammerschmidt (Acetylen in Wiss. und Ind. 4, 69) gestattet die Reduktion der gefundenen Gasvolumina auf 15° und 760 mm Druck für Temperaturen von 0—30° und Barometerstände von 660—780 mm, wobei man nicht vergessen darf, den abgelesenen Barometerstand je nach der Temperatur des Quecksilbers zu korrigieren (am einfachsten durch Abziehen von 1 mm für Temperaturen von 0°—12°, von 2 mm für 13—19°, von 3 mm von 20° ab). Selbstverständlich muß der abgelesene Barometerstand immer noch durch Abziehen der dem Temperaturstand entsprechenden Wasserdampfension nach Tabelle XI des Anhanges von Bd. I berichtigt werden.

Faktorentabelle

für Acetylenbestimmungen zur Umrechnung des über Wasser gemessenen Gasvolumens $v = 100$ auf 15°C und 760 mm äußeren Druck.

Temperatur	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780
0°	92,5	93,9	95,4	96,8	98,2	99,6	101,0	102,4	103,8	105,2	106,7	108,1	109,5
1°	92,1	93,5	95,0	96,4	97,8	99,2	100,6	102,0	103,4	104,8	106,2	107,6	109,0
2°	91,8	93,2	94,6	96,0	97,4	98,8	100,2	101,6	103,0	104,4	105,8	107,2	108,6
3°	91,4	92,8	94,2	95,6	97,0	98,3	99,7	101,1	102,5	103,9	105,3	106,7	108,1
4°	91,0	92,4	93,7	95,1	96,5	97,9	99,3	100,7	102,1	103,5	104,9	106,3	107,7
5°	90,6	92,0	93,4	94,7	96,1	97,5	98,9	100,3	101,6	103,0	104,4	105,8	107,2
6°	90,2	91,6	92,9	94,3	95,7	97,1	98,5	99,8	101,2	102,6	104,0	105,4	106,8
7°	89,8	91,2	92,6	93,9	95,3	96,7	98,1	99,5	100,8	102,2	103,6	105,0	106,3
8°	89,4	90,8	92,2	93,5	94,9	96,3	97,7	99,0	100,4	101,8	103,1	104,5	105,9
9°	89,0	90,4	91,8	93,1	94,5	95,9	97,2	98,6	100,0	101,3	102,7	104,1	105,4
10°	88,6	90,0	91,4	92,7	94,1	95,4	96,8	98,2	99,5	100,9	102,3	103,6	105,0
11°	88,3	89,6	91,0	92,3	93,7	95,0	96,4	97,7	99,1	100,5	101,8	103,2	104,5
12°	87,8	89,2	90,5	91,9	93,3	94,6	96,0	97,3	98,7	100,0	101,4	102,7	104,1
13°	87,4	88,8	90,1	91,5	92,8	94,2	95,5	96,9	98,2	99,6	100,9	102,3	103,6
14°	87,0	88,4	89,7	91,0	92,4	93,7	95,1	96,4	97,8	99,1	100,5	101,8	103,1
15°	86,6	88,0	89,3	90,6	92,0	93,3	94,6	96,0	97,3	98,7	100,0	101,3	102,7
16°	86,2	87,5	88,9	90,2	91,5	92,9	94,2	95,5	96,7	98,2	99,5	100,9	102,2
17°	85,8	87,1	88,4	89,8	91,1	92,4	93,8	95,1	96,4	97,7	99,1	100,4	101,7
18°	85,4	86,7	88,0	89,3	90,7	92,0	93,3	94,6	96,0	97,3	98,6	100,0	101,3
19°	84,9	86,3	87,6	88,9	90,2	91,6	92,9	94,2	95,5	96,8	98,2	99,5	100,8
20°	84,5	85,8	87,2	88,5	89,7	91,1	92,4	93,7	95,0	96,4	97,7	99,0	100,3
21°	84,1	85,4	86,7	88,0	89,3	90,6	92,0	93,3	94,6	95,9	97,2	98,5	99,8
22°	83,7	85,0	86,3	87,6	88,9	90,2	91,5	92,8	94,1	95,4	96,7	98,0	99,3
23°	83,2	84,5	85,8	87,1	88,4	89,7	91,0	92,3	93,6	94,9	96,2	97,5	98,8
24°	82,8	84,0	85,4	86,7	88,0	89,2	90,5	91,8	93,1	94,4	95,7	97,0	98,3
25°	82,3	83,6	84,9	86,2	87,5	88,8	90,1	91,4	92,7	94,0	95,3	96,5	97,8
26°	81,8	83,1	84,4	85,7	87,0	88,3	89,6	90,9	92,2	93,4	94,7	96,0	97,3
27°	81,4	82,7	83,9	85,2	86,5	87,8	89,1	90,4	91,7	92,9	94,2	95,5	96,8
28°	80,9	82,2	83,5	84,7	86,0	87,3	88,6	89,9	91,2	92,4	93,7	95,0	96,3
29°	80,4	81,7	83,0	84,2	85,5	86,8	88,1	89,4	90,6	91,9	93,2	94,5	95,7
30°	79,9	81,2	82,5	83,7	85,0	86,3	87,6	88,8	90,1	91,4	92,6	93,9	95,2

Hammersmidt gibt auch noch folgende genügend genaue Umrechnungsformel:

$$V_{15} = \frac{v}{100} (140,2 - 0,6 t) \frac{B}{100},$$

wobei V_{15} das gesuchte Volumen bei 15°C , v das abgelesene Volumen bei $t^{\circ}\text{C}$ und B den korrigierten Barometerstand bedeutet.

Nach den Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins (Verlag von Marhold, Halle 1900) kann man zur Ermittlung der Gasausbeute entweder das ganze Muster vergasen (Totalvergasung) oder eine sorgfältig gezogene Durchschnittsprobe zur Untersuchung verwenden (Teilvergasung).

a) Totalvergasung.

Die für diesen Zweck zu verwendenden Apparate müssen folgenden Anforderungen entsprechen:

1. Der Apparat muß mit einem genauen Thermometer versehen sein, das die Temperatur des Absperrwassers anzeigt, und mit einem Manometer, das in Verbindung mit dem Gasbehälter steht.

2. Der Entwickler muß entweder mit einem Gasbehälter versehen sein, der das aus der gesamten Menge Carbid entwickelte Gasquantum aufnehmen kann, oder er muß so konstruiert sein, daß er es ermöglicht,

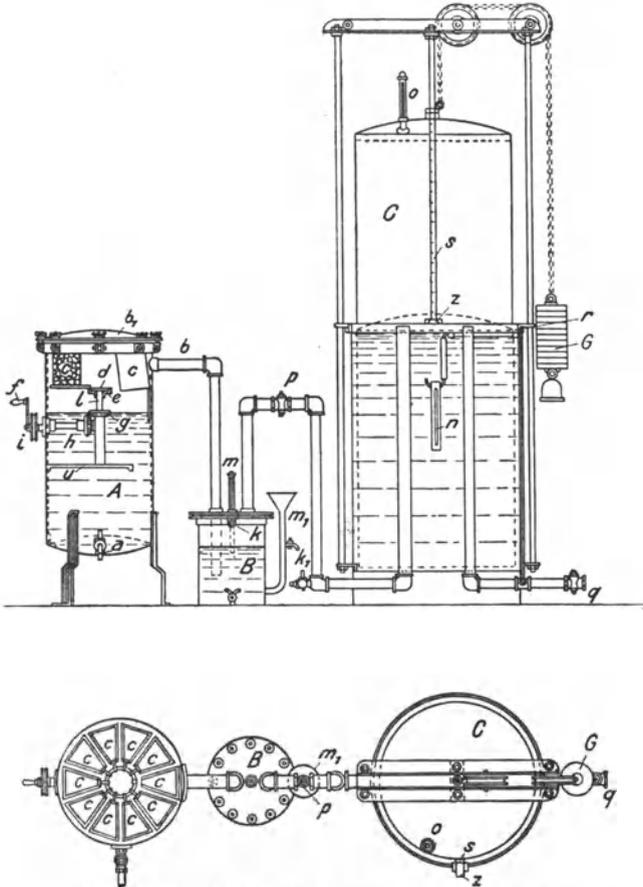


Fig. 1. Apparat zur Totalvergasung nach Caro.

bei nicht zu großem Gasbehälter eine größere Menge von Carbid zu vergasen.

3. Der Entwickler muß so konstruiert sein, daß ein Entweichen der entwickelten Gase aus demselben in die Außenluft vollkommen verhindert ist.

4. Der Gasbehälter muß bis auf $\frac{1}{4}\%$ seiner Aufnahmefähigkeit eingeteilt sein, leichten Gang haben und durch Gegengewicht möglichst in Schwebelage gehalten werden.

5. Das Zersetzungswasser und Absperrwasser müssen vor der Verwendung mit Acetylen gesättigt werden. Außerdem muß vor der eigentlichen Untersuchung der Entwickler unter Druck der Absperrflüssigkeit gesetzt werden.

Für Totalvergasung des Calciumcarbids ist der Apparat von Caro (Fig. 1) in vielen Untersuchungslaboratorien und Carbidfabriken eingeführt (Vogel, Das Acetylen. S. 43).

Der Apparat besteht aus dem Entwickler *A*, dem Wäscher *B* und dem Gasbehälter *C*.

Entwickler *A* besteht aus einem mit Schlammabfluß *a* und Gasableitungsrohr *b* und mit Schrauben befestigten Deckel *b'* versehenen zylindrischen Gefäß mit geneigtem Boden. Im oberen Teile befinden sich zehn Kästen *c* eingesetzt, welche zur Aufnahme des Carbides dienen. Die Böden dieser Kästen sind aufklappbar und liegen mit ihrem aus Draht bestehenden Fortsatze auf einer drehbaren Scheibe *d*. Diese Scheibe ist auf einer Welle *l* gelagert, die durch Zahnradübertragung von außen durch das Rad *i* in Drehung versetzt werden kann. Bei erfolglicher Drehung der Scheibe *d* kommt deren Schlitz *e* unter die aufliegenden Stützdrähte der Böden der Carbidbehälter, wodurch diese ihrer Stütze beraubt werden und nach unten aufklappen. Auf diese Weise ist es möglich, die einzelnen Carbidbehälter durch allmähliche Drehung der Kurbel *i* zur Entleerung zu bringen. Der Wäscher *B* ist mit einem in das Absperrwasser reichenden, durch eine Stopfbüchse abgedichteten Thermometer *m* versehen.

Gasbehälter *C* ist mit einer Skala *s* und einem Zeiger *z* versehen, welche seinen Inhalt angeben. Er befindet sich in Verbindung mit einem Manometer *n* und ist außerdem mit einem Kontrollthermometer *o* versehen. Das Gasableitungsrohr *q* ist durch einen Hahn verschließbar.

Die Dimensionen des Apparates sind so bemessen, daß jeder einzelne Carbidbehälter reichlich 1 kg Carbid aufnehmen kann. Der Gasbehälter faßt etwa 400 l und gestattet bei einer Höhe der Glocke von 1000 mm und einem Durchmesser von 714 mm eine genaue Ablesung des Standes bis auf 0,4 l. Vor der eigentlichen Untersuchung muß eine beliebige Probe Carbid, von ungefähr $\frac{1}{25}$ des Wassergewichtes des Entwicklers, vergast werden, um das im Apparate befindliche Wasser mit Acetylen zu sättigen. Man belastet die Gasbehälterglocke, beläßt das Gas unter erhöhtem Drucke zwei Stunden im Apparate und entläßt es vor Beginn der eigentlichen Untersuchung aus dem Apparate.

Das zu untersuchende Muster (das aus einer Waggonladung Carbid, das in 100-kg-Trommeln verpackt war, etwa 5 kg betragen soll) wird rasch auf einer $\frac{1}{2}$ g genau anzeigenden Wage gewogen, der Inhalt in die Carbidbehälter möglichst gleichmäßig verteilt, die Behälter werden geschlossen und schnell in den Entwickler eingehängt, der nun durch Aufschrauben des Deckels *b'* geschlossen wird. Nun bringt man durch Drehung der Kurbel *i* den Inhalt des ersten Carbidbehälters zur Vergasung, wartet 10–15 Minuten, bis die Hauptentwicklung des Gases vorüber ist, schließt Hahn *p*, gleicht durch Auflegen von Gewichten den Tauchverlust des Gasbehälters aus, bis das Manometer *n* auf Null einsteht,

liest den Stand des Gasbehälters *C*, des Barometers und des Thermometers *m* ab, entleert den Gasbehälter durch Belasten der Glocke und Öffnen des Hahns *q*, entlastet die Glocke, schließt Hahn *q*, öffnet Hahn *p* und bringt durch Drehung der Kurbel *i* den Inhalt des zweiten Carbidbehälters zur Entwicklung. Man fährt so fort bis das Carbid des letzten Behälters vergast ist, dann wartet man, bis alles Carbid zersetzt ist, mindestens aber zwei Stunden, und liest dann erst den Stand des Gasbehälters, Thermometers und Barometers ab.

b) Teilvergasung.

Hierzu werden kleinere Mengen Carbid vergast, wobei aus größeren Stücken durch rascheres Zerkleinern, am besten in einer Art Kaffeemühle oder in trockenen eisernen Mörsern mit Gummi- oder Lederkappen, die richtige Korngröße der Probe erzielt wird. Es gibt Apparate, welche die Gasausbeute volumetrisch oder gewichtsanalytisch durch Ermittlung der Gewichts-differenz nach Entweichen des getrockneten Acetylens ermitteln. Den ersterwähnten Apparaten ist im allgemeinen der Vorzug zu geben. Bei der Zersetzung von 100 g Calciumcarbid muß zur Ermittlung der Gasausbeute auf volumetrischem Wege ein Gasometer von mindestens 40 l vorhanden sein.

1. Bestimmung auf volumetrischem Wege ¹⁾.

Die am meisten angewandte Methode für die Teilvergasung ist die von Enoch. Hierzu wird das Carbid in einem eisernen Mörser, der mit einer Gummikappe überzogen ist, rasch zerkleinert. Die Proben werden mit einem Hornlöffel möglichst gut durchgemischt und je 50 g in Kölbchen von ca. 1 l Inhalt mit kurzem Hals eingefüllt (vgl. Fig. 2). Die Gasflasche *B* von 20 l Inhalt ist unterdes mit Kochsalzlösung gefüllt worden, die mit Acetylen gesättigt worden ist. Aus dem Tropfbehälter wird langsam Kochsalzlösung in das mit Carbid beschickte Kölbchen *A* eintreten lassen. Das entwickelte Acetylen verreibt

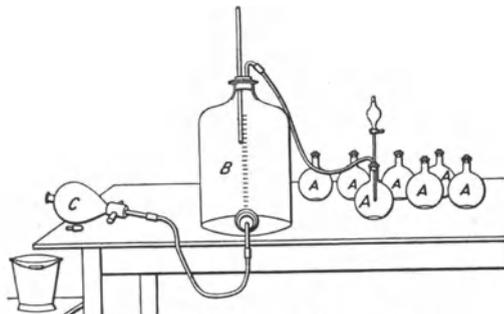


Fig. 2. Teilvergasung nach Enoch.

¹⁾ Vgl. hierzu Lunge und Cedercreutz (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 651; 1897), Fuchs und Schiff (Chem. Ztg. 21, 875; 1897), Setterberg (ebenda 24, Rep. 4; 1900), Magnanini und Vannini (Chem. Zentralbl. 1900, I, 1308), Rossel und Landriset (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 78; 1901), Cedercreutz (ebenda S. 83), Erdmann und v. Unruh (Journ. f. prakt. Chem. 61, 233; 1900), Enoch (Zeitschr. f. Calciumcarbid und Acetylen 1905, 53), Rothe und Hinrichsen (Mitteil. a. d. Materialprüfungsamt 24, 301; 1906), Berl (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 249; 1910).

zuerst die Luft und tritt dann selbst in die Gasflasche *B* über, indem es ein gleiches Volumen Kochsalzlösung aus *C* verdrängt. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen und der Kalk im Kölbchen sich zu Boden gesetzt hat, wird mit der aus dem Niveaugefäß abgelassenen Kochsalzlösung das Kölbchen *A* völlig gefüllt, der Apparat so lange stehen gelassen, bis Temperaturgleichheit eingetreten ist, d. h. bis das im Gasraum befindliche Thermometer die gleiche Temperatur anzeigt, wie sie die Absperrflüssigkeit besitzt. An der Volumeneinteilung im Gasgefäß kann nach Einstellung der Niveaugleichheit in *B* und *C* das Volumen abgelesen werden. Um genaue Ablesung zu machen, wird bei Niveaugleichheit in *B* und *C* der Absperrhahn in *C* geschlossen, der Gummistopfen *B* gelüftet und das erforderliche ungemessene Volumen Kochsalzwasser in *B* bis zum nächsten Teilstrich eingefüllt. Von dem gemessenen Gasvolumen ist das genaue Volumen von *A* abzuziehen, da bei Beginn des Versuches das Kölbchen mit Luft, am Schluß des Versuches mit Kochsalzlösung gefüllt ist. Die Versuche werden zum Zwecke der Erzielung eines Durchschnittsergebnisses 4–5 mal wiederholt.

v. Drathen (Chem. Ztg. 45, 447; 1921) hat einen Apparat für Carbiduntersuchung von fein gepulvertem Carbid für die Kalkstickstoffherzeugung angegeben. Die Anordnung ermöglicht die Vergasung von 20 g Carbid, das mit Sand gemischt, zur Anwendung kommt.

2. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

H. Bamberger hatte ursprünglich (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 196; 1898) seinen Entwicklungsapparat für gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an reinem Calciumcarbid bestimmt, indem man aus der Flasche *A* das Gas, welches durch den Tropftrichter *B* entwickelt wird, durch ein Chlorcalciumrohr *C* entweichen läßt (Fig. 3) und den Gewichtsverlust des ganzen Apparates bestimmt. Reines CaC_2 gibt 40,6 Gewichts-% Acetylen ab. Das Eintropfen der im Tropftrichter enthaltenen (15–20%ig) Chlornatriumlösung sollte sehr langsam, etwa in 3–4 Stunden geschehen. Es muß eine Salzlösung angewendet werden, weil diese einerseits nur wenig Acetylen auflöst, und andererseits dabei keine so starke Erwärmung wie mit reinem Wasser auftritt.

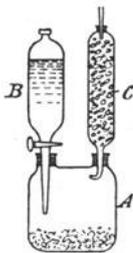


Fig. 3.
Gewichtsanalytische Bestimmung nach Bamberger.

Man kann den gefundenen Gewichtsverlust entweder auf Prozente an CaC_2 umrechnen (wobei 0,4061 g Gewichtsverlust immer = 1 g CaC_2), oder auf Liter Acetylen (wobei immer 344,4 l C_2H_2 bei 0° und 760 mm Barometerstand 1 g CaC_2 entsprechen).

Für genauere Bestimmungen ist die Gewichtsverlustmethode nicht zu empfehlen, da ein vollständiges Trocknen des entweichenden Gases in einfachen Apparaten, wie man sie behufs des Abwägens anwenden muß, nicht immer sicher zu erreichen ist, was ja auch von der analogen Kohlensäurebestimmung gilt.

III. Gesamtanalyse.

Die in seltenen Fällen vorgenommene Gesamtanalyse von technischem Calciumcarbid erstreckt sich nach Vogel (Handb. f. Acetylen S. 121) auf die Ermittlung des Gehaltes an 1. Reincarbid, 2. zersetzbaren Schwefelverbindungen, 3. unzersetzbaren Schwefelverbindungen, 4. zersetzbaren Phosphorverbindungen, 5. unzersetzbaren Phosphorverbindungen, 6. zersetzbaren Siliciumverbindungen, 7. unzersetzbaren Siliciumverbindungen, 8. freiem Kohlenstoff, 9. anderweitig gebundenem Kohlenstoff, 10. Calciumcarbonat, 11. freiem Kalk, 12. Eisenoxyd bzw. Eisen, 13. Magnesia, 14. Tonerde, 15. eventuell anderen Bestandteilen (Stickstoff usw.).

Der Gehalt an Reincarbid wird aus der Bestimmung der Gasausbeute an Rohacetylen und Untersuchung des Phosphor-, Stickstoff-, Silicium- und Schwefelgehaltes (s. u.) in diesem ermittelt. Die Menge an letzteren Gasen im Rohacetylen hängt wesentlich von der Art der Vergasung ab. Bei Senk- und Einwurfapparaten, bei denen ein großer Wasserüberschuß vorhanden ist, ist der Gehalt des Rohacetylens an Fremdgasen wesentlich geringer als bei Tropf- oder Tauchapparaten, bei denen die Vergasung mit unzureichenden Wassermengen geschieht.

Der bei der Zersetzung erhaltene Kalkrückstand wird mit Salzsäure schwach angesäuert und die erhaltene Flüssigkeit vom Rückstande (B) abgetrennt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht (Lösung A). Einen Teil der klaren Lösung (A) versetzt man mit Kupfersalzlösung und Salzsäure und schlägt den Schwefel als Kupfersulfid nieder. Der aus dem Gewichte des Schwefelkupfers ermittelte Schwefel gibt mit dem im Gase enthaltenen Schwefel zusammen die Menge des Sulfidschwefels der gesamten zersetzbaren Schwefelverbindungen. Ein anderer aliquoter Teil der Lösung (A) wird zur Ermittlung von Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde und Magnesia herangezogen.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand (B) wird in zwei Teile (B_1 und B_2) geteilt. Teil B_1 wird mit Chromsäure verbrannt und der Gehalt an (nicht Calciumcarbid-) Kohlenstoff ermittelt. Teil B_2 wird mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze wiederholt mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen (Lösung B_3). Die unlösliche Kieselsäure zusammen mit der beim Behandeln mit Salzsäure in die Lösung (A) übergegangenen Kieselsäure gibt mit dem in Form flüchtiger Siliciumverbindungen in das Rohacetylen übergegangenen Silicium das Gesamtsilicium; im Filtrate (B_3) werden bestimmt: Schwefelsäure (entsprechend der Menge der unzersetzbaren Sulfide), Phosphorsäure (entsprechend der Menge der unzersetzbaren Phosphide), Kalk, Tonerde, Eisenoxyd und Magnesia.

Die Ermittlung des Gesamtschwefels kann auch durch Zersetzen des Carbid mit Alkalilauge erfolgen, wobei nach erfolgter Zersetzung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen wird. Im Filtrate der aufgelösten und angesäuerten Schmelze

wird nach Entfernung der Basen mit Ammoniak der Schwefel durch Fälln mit Bariumchlorid ermittelt (Moissan, Elektr. Ofen, Nachtrag S. 15; Pope, Amer. Chem. Journ. 28, 740).

Nach Gall (Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 772; 1903) bleibt bei der Zersetzung des Carbids durch viel Wasser, also bei den Einwurfsapparaten, der Schwefel in der Kalkmilch und kann in dieser als BaSO_4 bestimmt werden. Er fand im Mittel 6,6 kg in 1 t Carbid. Dagegen gehe der Phosphor vollständig in das Gas über. Um ihn im Carbid zu bestimmen, wirft man das Carbidpulver in bei Rotglut schmelzendes Natriumnitrat, worin es verbrennt. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und der Phosphor durch die Molybdatmethode bestimmt. Er fand in 1 t Carbid bis zu 648 g Phosphor, stammend aus dem Kalk, den Elektroden und dem Anthrazit.

Lidholm (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 558; 1904) hat diese Methode nachgeprüft, sie aber unbrauchbar gefunden; er verwirft ebenso die Methode von Gall zur Schwefelbestimmung im Calciumcarbid als ungenau. Er selbst verfährt wie folgt, um sowohl den als Schwefelcalcium wie den als Schwefelaluminium vorhandenen Schwefel zu bestimmen. Man mischt ca. 3 g des gepulverten Calciumcarbids mit der fünffachen Menge von reinem, geschmolzenem und darauf gepulvertem Kaliumnatriumcarbonat und zwei Teilen entwässerten, schwefelfreien Ammonchlorid und erhitzt die Masse in einem bedeckten Porzellantiegel mittels eines guten Spiritusbrenners¹⁾ unter Umschwenken des Tiegels mit der Zange. Nachdem die Masse fünf Minuten lang flüssig gehalten worden ist, gießt man sie auf eine Marmorplatte u. dgl. aus und bringt sie nach dem Erkalten in einen mit Hahntrichter und Rückflußkugelhühler versehenen Kolben. Der aus dem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben durch Salzsäure (spez. Gew. 1,19) freigemachte Schwefelwasserstoff wird zweckmäßigerweise nach Pinski (Chem. Ztg. 42, 269; 1918) ermittelt. Lidholm fand 0,585—0,610 g Schwefel im Kilogramm Carbid.

Die Bestimmung der Carbonate kann durch Zersetzen des in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Carbids mit Wasser und Übertreiben des durch Phosphorsäurezusatz freigemachten Kohlendioxyds durch einen Luftstrom in mit Barytwasser beschickte Vorlagen erfolgen. (Vogel, Handbuch, S. 122.)

C. Acetylen.

Willstätter und Maschmann (Ber. 53, 939; 1920) bestimmen Acetylen maßanalytisch durch Titration des nach Ilosvay (Ber. 32, 2698; 1899) abgeschiedenen Acetylenkupfers. Hierzu wird das acetylenhaltige Gas oder die Acetylenlösung unter Schütteln einige Minuten auf das frisch bereitete Reagens von Ilosvay (1 g Cuprinitrat krystalli-

¹⁾ Man kann gewiß auch einen Gasbrenner ohne allen Schaden anwenden, wenn man die Verbrennungsgase in der von Lunge Bd. I, S. 128 dieses Werkes beschriebenen Weise von der Schmelze entfernt hält.

siert, 4 ccm 20^o/_oiges Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat auf 50 ccm aufgefüllt) einwirken gelassen. Das gebildete Kupfersalz wird auf langfaserigem Asbest abgenutscht, sorgfältig, ohne trocken zu saugen und durch Luftsauerstoff zu oxydieren, ausgewaschen, bis das Waschwasser durch einen Tropfen n₁₀-KMnO₄ bleibend gerötet wird. Der Niederschlag wird von der Nutsche mit 25 ccm saurer Ferrisalzlösung (100 g Ferrisulfat und 200 g konzentrierte Schwefelsäure auf 1000 ccm mit Wasser aufgefüllt) aufgelöst und das grüne Filtrat mit n₁₀-KMnO₄ titriert.

In ähnlicher Weise gehen Arnold, Möllney und Zimmermann (ebenda S. 1034) vor. Das beim Schütteln eines abgemessenen Gasvolumens mit der Lösung von Ilosvay abgeschiedene Acetylenkupfer wird mit hydroxylaminhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filter nebst Niederschlag in einem Tiegel mit konzentrierter Salpetersäure abgedampft und aus dem gewogenen Kupferoxyd der Acetylengehalt berechnet. 1 g CuO entspricht 140,8 ccm Acetylen (reduziert). Schwefelwasserstoff muß vor der Bestimmung mit scharf getrocknetem Kupfersulfat-Bimsstein entfernt werden. Bei der Analyse von acetylenhaltigen Luftgemischen soll, um dem schädlichen Einfluß von Luftsauerstoff zu begegnen, ein Zusatz von 10–20^o/_o Kohlendioxyd erfolgen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen des technischen Acetylens sind schon S. 1035 besprochen worden. Die meisten derselben sind für praktische Zwecke unwesentlich, schon deshalb, weil sie in sehr geringen Mengen auftreten. Nur Phosphorwasserstoff und flüchtige Schwefelverbindungen sind wegen der schädlichen Wirkung ihrer Verbrennungsprodukte von Wichtigkeit und werden deshalb oft quantitativ (zuweilen auch das Ammoniak) bestimmt. Die Gehalte schwanken stark, Phosphorwasserstoff zwischen 0,03–1,8^o/_o (der höchste zulässige Wert beträgt 0,04^o/_o), Schwefelwasserstoff zwischen 0,001 und 1,5^o/_o, Ammoniak zwischen 0,02–2,9^o/_o. Zuweilen muß auch eine qualitative Bestimmung flüchtiger, in organischer Bindungsform vorhandener Siliciumverbindungen erfolgen (z. B. bei der Ammoniakverbrennung, wo Silicium-, Phosphor- und Acetylenvorkommen starke Giftwirkung auf den Verbrennungskontakt aufweisen).

Nach den Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins (siehe Chem. Ztg. 30, 607; 1906) soll ein Calciumcarbid nur dann als lieferbar gelten, wenn der Gehalt an Phosphorwasserstoff im Rohacetylen höchstens 0,04 Vol.-^o/_o beträgt, wobei der Gesamtgehalt des Gases an Phosphorverbindungen auf Phosphorwasserstoff berechnet werden soll. Als zulässige Analysendifferenz gelten dabei 0,01^o/_o. Bei Ermittlung des Wasserstoffgehaltes im Rohacetylen hat die Vergasung des Carbids stets nach der Methode der Totalvergasung zu geschehen. Will man die geringen Mengen der anderen Verunreinigungen (Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff; Methan ist nie mit Sicherheit nachgewiesen worden) bestimmen, so muß man größere Mengen des Rohacetylens, etwa 500 ccm, mit rauchender Schwefelsäure behandeln, die das Acetylen und Ammoniak aufnimmt, und im Rück-

stande die übrigen Gase nach den gewöhnlichen Methoden der Gasanalyse untersuchen.

Als Reagens für schädliche Verunreinigungen des Acetylens überhaupt verwendet Keppeler (Journ. f. Gasbel. 47, 461; 1904) eine schon von Bergé und Reyhler empfohlene salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid, in der durch jene Verunreinigungen ein Niederschlag hervorgerufen wird. Am bequemsten ist schwarzes Filtrierpapier, getränkt mit Quecksilberchloridlösung (zu erhalten durch E. Merck in Darmstadt), das man vor dem Versuche mit 10%iger Salzsäure befeuchtet und über einen offenen, nicht entzündeten Acetylenbrenner hält. Bei Anwesenheit von Phosphor-, Schwefel- oder Siliciumverbindungen entsteht ein weißer Beschlag auf dem Papier, bei reinem Acetylen nicht. Noch 0,05 g Schwefel in einem Kubikmeter Gas sollen hierdurch angezeigt werden. Viel Phosphorwasserstoff im Acetylen färbt einen in den Gasstrom gehaltenen, mit 5%iger Silbernitratlösung getränkten Filtrierpapierstreifen dunkelbraun bis schwarz. Der Nachweis ist jedoch nicht eindeutig, da neben Phosphorwasserstoff auch andere Körper Silbernitrat reduzieren.

Rossel und Landriset (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 77; 1901) analysieren das Acetylen in einer mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Bürette von 100 ccm Inhalt, in der sie durch 30 ccm rauchende Schwefelsäure das Acetylen absorbieren, worauf sie in den bekannten Hempelschen Pipetten (Bd. I, S. 325) den Sauerstoff durch Pyrogallolkalium, Wasserstoff und Methan in der Explosionspipette bestimmen und den Stickstoff durch Differenz ermitteln. (Diese Methode ist höchst ungenau, da es sich, nach ihren eigenen Angaben nur um 0,1 bis 0,2 Vol.-% dieser Beimischungen handelt, also um 0,1–0,2 ccm, die man mehrmals in die Pipetten hin- und zurückführen soll.)

Über vollständige Analyse des Acetylens, die für technische Zwecke kaum je erfordert werden wird, vergleiche man die Arbeit von Haber und Oechelhäuser, von v. Knorre und Arndt und von Fränkel, alle wiedergegeben bei Vogel, a. a. O., S. 77f.

Ausführlicher haben wir hier nur die Nachweisung und Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs zu besprechen.

Die erste brauchbare quantitative Bestimmungsmethode des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs ist diejenige von Lunge und Cedercreutz, Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 651; 1897, welche im folgenden beschrieben ist.

Zur Bestimmung von H_2S und PH_3 soll man nicht das in einem Gasometer über Wasser oder Kochsalzlösung aufgefangene Gas verwenden, da die Sperrflüssigkeit immer etwas von jenen Verunreinigungen aufnehmen wird. Man muß vielmehr das Gas aus dem Entwicklungsapparat direkt durch die Absorptionsröhren für H_2S und PH_3 streichen lassen.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs schlug Willgerodt (Ber. 28, 2107; 1895) eine Oxydation mit Bromwasser vor, was aber wegen der starken Wirkung des Broms auf das Acetylen

selbst zu verwerfen ist. Lunge und Cedercreutz (a. a. O.) haben gezeigt, daß am besten eine Lösung von Chlorkalk oder bequemer von Natriumhypochlorit dient. Beide oxydieren den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig, während die unterchlorigsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Acetylen sind. Für analytische Zwecke eignet sich der Chlorkalk selbst allerdings nicht, wohl aber sehr gut eine Lösung von Natriumhypochlorit, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumcarbonat entsteht. Die filtrierte Lösung absorbiert den Phosphorwasserstoff mit aller Leichtigkeit, und man kann die entstandene Phosphorsäure dann ohne weiteres durch Ausfällung mittels der gewöhnlichen Magnesiamischung bestimmen. Eine vorherige Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorits ist nach vergleichenden Versuchen unnötig.

Zur praktischen Ausführung der Analyse benutzen Lunge und Cedercreutz den Apparat Fig. 4: *a* ist ein gut ausgetrockneter Halbliterkolben, in den man

50 bis 70 g in erbsengroße zerkleinertes Calciumcarbid einträgt. Ein zerteiltes Carbid (Staub) dürfte man schon darum nicht anwenden, weil solches nicht ohne Gasverlust zu erhalten ist, außerdem darum nicht, weil es eine zu stürmische Gasentwicklung verursacht. Die Wägung kann in dem vorher tarierten Kolben direkt geschehen, falls man eine dazu passende Wage besitzt, welche einen Ausschlag mit 50 oder mindestens 100 mg geben sollte.

Im Halse des Kolbens ist ein Tropftrichter *b* angebracht, dessen untere Mündung zu einer Spitze verengt ist. Der Kolben kommuniziert mit dem bekannten Zehnkugelapparate *c*. Zur größeren Sicherheit kann man diesen noch mit einem zweiten Zehnkugelrohre verbinden, doch kann man dies bei Einhaltung obiger Vorschriften unterlassen. Der Apparat *c* wird mit 75 ccm einer 2,9–3,0%igen, bleichendes Chlor enthaltenden Hypochloritlösung beschickt, was für alle praktisch vorkommenden Fälle ausreicht. Der Tropftrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt und der Ausfluß des letzteren so geregelt, daß pro Minute 6–7 Tropfen austreten. Man kann dann den Apparat sich selbst überlassen, indem man nur immer wieder Wasser in *b* nachfüllt und von Zeit zu Zeit den Kolben *a* gelinde umschüttelt. Nach 3–4 Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Nun läßt man so viel Wasser in den Kolben laufen, daß er bis zum Halse damit gefüllt ist, saugt noch etwas Luft durch den Apparat, um das in der großen Kugel von *c* stehende Gas durch die kleinen Kugeln hindurchzusaugen, entleert dann das Zehnkugelrohr *c* in ein

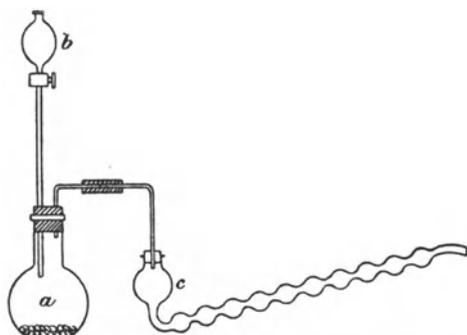


Fig. 4. Phosphorwasserstoffbestimmung nach Lunge-Cedercreutz.

Becherglas, spült nach, säuert mit Salzsäure und treibt das Chlor durch Erwärmen aus. Nach erfolgter Filtration wird zur sauren Lösung Ammonchlorid gesetzt, alkalisch gemacht und mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt. Die Fällung wird wiederholt.

1 Vol.-% PH_3 entspricht 14,0 g P im Kubikmeter Acetylen

1 „ H_2S „ 14,5 g S „ „ „

Bei ihren Analysen verschiedener Carbidsorten fanden Lunge und Cedercreutz zwischen 0,038 und 0,075 g Ca_3P_2 pro Kilogramm Carbid, entsprechend 93,1–184 ccm PH_3 , oder bei einer Annahme von 300 l Gas 0,031–0,061 Vol.-% PH_3 im Gase. (Über kritische Vergleichsuntersuchungen vgl. Askenasy und Pickel (Zeitschr. f. Calciumcarbid und Acetylen 1907, 346 und Fränkel, ebenda 1908, 237).

Nach Keppeler (Journ. f. Gasbel. 47, 62; 1904) sollen beim Durchleiten des Acetylens durch die Natriumhypochloritlösung gelegentlich, infolge Bildung von Chlorstickstoffverbindungen Explosionen vorkommen; dies ist wohl richtig, kommt aber gewiß sehr selten vor, wie der ausgedehnte Gebrauch der Methode von L. und C. anzeigt.

Stuber (Carbid und Acetylen 1909, 119) verwendet als Oxydationsmittel für Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff für ungefähr 50 l Acetylen 0,8 g Kaliumchlorat und 0,2 g festes Kupferchlorid und fügt in einer Zehnkugelhöhre 70 ccm gekühlte 14 %ige Salzsäure (spez. Gew. 1,07) hinzu. Hinter dem Zehnkugelhöhre ist ein weiteres mit 50 bis 60 ccm 5 %iger Natronlauge geschaltet. Nach erfolgter Absorption (mit 20–25 l pro Stunde) wird die Flüssigkeit der ersten Zehnkugelhöhre auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft, mit dem Inhalt der zweiten vereinigt und die letzten Anteile der Säure, die nach der Vereinigung noch verbleiben müssen, mit Ammoniak neutralisiert. Die Phosphorsäure wird mit Magnesiamischung und im Filtrat hiervon die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Eitner und Keppeler (Journ. f. Gasbel. 44, 548; 1901) ziehen vor, das Acetylen zu verbrennen und bewirken eine rußfreie und entleuchtete Verbrennung des Acetylens vermittels Sauerstoffs mit Hilfe eines Daniellschen Hahnes unter einer Glashaube, wie sie von Drehschmidt für Schwefelbestimmung im Leuchtgas gebraucht wird (vgl. Bd. III „Gasfabrikation“), an deren Ausgangsrohr sich zwei Zehnkugelhöhren und eine Peligotsche Vorlage anschließen; zuletzt kommt eine Wasserstrahl-Luftpumpe. Das erste Zehnkugelhöhre enthält Wasser, das zweite eine aus Natronlauge und Brom bereitete Hypobromitlösung. Die letzte Vorlage bleibt leer. Durch die Pumpe wird so reguliert, daß die Luftblasen in den Zehnkugelhöhren eben noch zählbar sind; die Flammhöhe wird so eingestellt, daß pro Stunde ca. 10 l Acetylen verbrennen. Ein großer Teil des bei der Verbrennung entstehenden P_2O_5 schlägt sich schon an der Glashaube nieder, die man deshalb mit HCl-haltigem Wasser gut abwäscht, das man zur Abscheidung der aus dem Glase aufgenommenen Kieselsäure mit Ammoncarbonat eindampft; nach dem Filtrieren vereinigt man die Lösung mit derjenigen aus den Vorlagen und bestimmt darin den Phosphor durch die Molybdänmethode, den Schwefel im Filtrat als BaSO_4 .

Einleitungsrohre für Wasserstoff und einem Tropftrichter versehen ist. Aus dem Rückflußkühler gelangt das Gas in einen kleinen Acetylenbrenner *f*, über dem ein unten offener, 32 cm langer, 5 cm weiter Glaszylinder *g* steht, dessen oberes Ende mit einer Waschflasche und dahinter mit einer Filterpumpe verbunden ist. Auf den Boden des Kolbens wird ca. 10 g Carbid in einem Tiegel eingeführt, die Luft durch Wasserstoff ausgetrieben, dieser wird angezündet und die Filterpumpe in Tätigkeit gesetzt. Darauf läßt man auf das Carbid erst 50 ccm wasserfreien Alkohol, dann ebensoviel Wasser tropfen. Das entwickelte Acetylen verbrennt durch die Wasserstoffbeimischung mit farbloser Flamme, und die gebildete Phosphorsäure wird teils im Zylinder, teils in der Waschflasche zurückgehalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung gießt man etwas Salzsäure in den Kolben, um den Kalk zu lösen und ein Springen des Kolbens beim Erhitzen zu verhindern, bringt unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff zum Kochen, spült dann den Zylinder, die Leitungsröhren und die Vorlage mit warmem verdünnten Ammoniak aus und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung.

Mauricheau (*Journ. f. Gasbel.* 51, 257; 1908) (s. a. Fränkel, *Zeitschr. f. Calciumcarbid und Acetylen* 1908, 235) schlägt zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs im Rohacetylen eine volumetrische Methode vor. Das über Wasser, das mit dem gleichen Gas gesättigt ist, aufgefangene Rohacetylen wird durch Ätzkali und Schwefelsäure von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit, hierauf das Gas unter Umschütteln mit überschüssiger $n/100$ -Jodlösung in Berührung gebracht und nach 10 Minuten der Jodüberschuß zurücktitriert. Für Acetylen (bei 15° und 760 mm) entspricht jedes Kubikzentimeter verbrauchter $n/100$ -Jodlösung auf Grund empirischer Feststellungen von Fränkel 0,041 ccm PH_3 .

Nach Hempel und Kahl (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 11, 53; 1898) soll man in folgender Weise Phosphorwasserstoff im Acetylen leicht und schnell bestimmen können. Man mißt das Gas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette ab, treibt es in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, welche 3 ccm einer sauren Kupfersulfatlösung enthält (bereitet aus 15,6 g kristallisiertem Kupfervitriol, 100 ccm Wasser und 5 ccm einer im Verhältnis 1:5 verdünnten Schwefelsäure und vorher durch eine genügende Menge von Acetylen mit diesem Gase abgesättigt), schüttelt 3 Minuten und mißt den verbleibenden Gasrest. Der vierte Teil des so gefundenen Volumens entspricht dem Phosphorwasserstoff. (Diese Methode hat wie jede Restmethode Übelstände; erstens daß durch Zersetzbarkeit des Phosphorwasserstoffs mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff Fehler entstehen können, die von den Autoren selbst erwähnt werden; zweitens, und ganz entscheidend für die praktische Anwendung, daß die im Acetylen vorkommenden geringen Mengen von Phosphorwasserstoff bei Anwendung der doch nur 100 ccm enthaltenden Quecksilbergasbüretten gar nicht mit irgendwelcher Sicherheit gemessen werden können, da sie nur wenige Hundertstel eines Kubikzentimeters ausmachen.)

Daß im technischen Acetylen der Schwefel nicht nur als Schwefelwasserstoff vorkommt (was auch durch die stark alkalische Reaktion

des Rückstandes keineswegs ganz verhindert wird), sondern auch in anderen Formen, haben Lunge und Cedercreutz a. a. O. bewiesen; es wird übrigens u. a. auch von Moissan a. a. O. und vielen anderen erwähnt.

Diese Schwefelverbindungen werden durch die Hypochloritlösung bei Lunge und Cedercreutz (s. S. 1049) zu Schwefelsäure oxydiert und können, falls man eine von Sulfaten freie Hypochloritlösung und schwefelsäurefreie Magnesiamischung angewendet hat, nach Ansäuern des Filtrates von der Phosphorbestimmung durch Bariumchlorid bestimmt werden, oder, was einfacher ist, man teilt die Hypochloritlösung in zwei Teile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure.

Nach Moissan (a. a. O.) wird H_2S im Acetylen nicht vorgefunden, wenn das Calciumcarbid durch überschüssiges Wasser zersetzt wird (was bekanntlich bei einer Klasse von Entwicklungsapparaten, den „Tauchapparaten“, aber nicht bei den „Tropfapparaten“, geschieht; vgl. auch Gall, oben S. 1046).

Ammoniak wird kaum je in bestimmbarer Menge vorkommen und müßte dann durch Durchsaugen durch Säure und Wiederaustreiben oder durch „Neßlerisieren“ (Bd. I, S. 542), nicht etwa durch Veränderung des Titors der Säure bestimmt werden, was zu Irrtümern Veranlassung geben könnte, da es sich um winzige Mengen handelt.

Cyanverbindungen.

Von

Dr. W. Bertelsmann,
Chemiker der Berliner Gaswerke¹⁾.

A. Nachweis.

Das Vorhandensein von Cyanverbindungen läßt sich mit großer Sicherheit nachweisen, auch dann noch, wenn der Gehalt an der gesuchten Substanz sehr gering ist. Man bedient sich dazu verschiedener kennzeichnender Reaktionen. Cyanwasserstoff und einfache Cyanide gehen beim Erhitzen mit Eisenhydraten in alkalischer Lösung leicht in Ferrocyanverbindungen über, die in saurer Lösung mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau bilden. Ferricyanverbindungen reagieren in gleicher Weise mit Eisenoxydulsalzen (Turnbulls Blau). Beim Erhitzen der einfachen Cyanide und des Cyanwasserstoffs mit gelbem Schwefelammonium entstehen Rhodanverbindungen, die in saurer Lösung mit Eisenoxydsalzen die bekannte, blutrote Färbung liefern.

Für den Nachweis als Berlinerblau geben Berl und Delpy (Ber. 43, 1430; 1910) folgendes Verfahren als sehr genau an: Die zu untersuchende Lösung wird mit Kalilauge eben alkalisch gemacht, einige Tropfen einer oxydhaltigen Ferrosulfatlösung (1 : 30) zugesetzt, 10 Minuten lang geschüttelt und 2—15 Minuten lang gekocht. Darauf läßt man erkalten und säuert mit 10%iger Salzsäure an. Nach fünfständigem Stehen hat sich alles Berlinerblau abgeschieden. Will man die vorhandene Menge colorimetrisch bestimmen, so füllt man auf 100 ccm auf, schüttelt und vergleicht im Krüß-Colorimeter mit einer Lösung von bekanntem Gehalt. Ist die überstehende Flüssigkeit stark gefärbt, so gießt man sie vorsichtig ab und fügt statt ihrer destilliertes Wasser zu dem Niederschlag hinzu. Falls sehr wenig Cyan vorhanden ist, schüttelt man die ursprüngliche saure Lösung 8—10mal mit Äther aus, behandelt den Äther mit ganz wenig Lauge und unterwirft die Lauge der oben beschriebenen Behandlung.

Lockemann (Ber. 43, 2127; 1910) geht bei stark gefärbten Lösungen derart vor, daß er die Lösung im Reagensglas mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Umarbeitung des in der sechsten Auflage dieses Werks von H. Freudenberg bearbeiteten Abschnitts.

säure mischt, das Glas mit einem kalilaugehaltigen Streifen Filtrierpapier verschließt und kocht. Darauf wird der Streifen abgenommen, die Unterseite mit $\frac{1}{4}\%$ iger Ferrosulfatlösung betupft und bis zum Braunwerden der Luft ausgesetzt. Man behandelt den Streifen darauf mit Dampf und betupft mit Salzsäure (1:1). Beim Vorhandensein von Cyanverbindungen tritt dann Blaufärbung ein. Von einfachen Cyaniden lassen sich auf diese Weise noch 0,03—0,04 mg CN, von Ferrocyaniden noch 0,2—0,3 mg CN nachweisen.

Beim Vorhandensein sehr geringer Cyanmengen ziehen Viehöver und Johns (Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 601; 1915) vor, die zu prüfende Lösung bei Gegenwart von Alkali im Vakuum bei 70° bis auf 1 ccm einzuziehen. Um grünliche Färbung der Lösung zu vermeiden, wenden sie reines Ferrosulfat an und oxydieren dies mit Salpetersäure oder säuern mit Schwefelsäure an. Ein Zusatz von Fluorkalium soll die Ausfällung des Blaus sehr begünstigen. S. a. Ann. Chim. anal. appl. 21; 139; 1916 und Furlong (Analyst 39, 430; 1914).

Den Nachweis von Cyanverbindungen als Rhodaneisen führen Lavialle und Varennes (Journ. Pharm. Chim. [7] 12, 74; 1915) derart, daß sie die zu prüfende Lösung mit gelbem Schwefelammonium versetzen, 5 Minuten lang kochen und dann auf dem Wasserbad bis auf 1 ccm eindampfen, die Lösung soll dann noch gelb sein, andernfalls ist zu wenig Schwefelammonium zugesetzt worden. Nun verdünnt man mit 9 ccm Wasser, gibt 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und schüttelt einmal mit 20 ccm, zweimal mit je 40 ccm Äther aus. Der Äther wird bei Zimmertemperatur schnell verdunstet, der Rückstand mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung angefeuchtet, bis die Rotfärbung nicht mehr stärker wird, und dann im Reagensglas mit 2 ccm Äther ausgeschüttelt. Bei Gegenwart von Rhodan färbt sich der Äther rotviolett. Es sollen noch 0,000054 g HCy auf diese Art nachweisbar sein. Francis und Connel (Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1624; 1913) destillieren die zu untersuchende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in Kalilauge, dampfen letztere mit gelbem Schwefelammonium zur Trockne, lösen in heißem Wasser und versetzen mit saurer Eisenchloridlösung. In gleicher Weise geht Johnson (Journ. Am. Chem. Soc. 38, 230; 1916) vor, säuert aber den Trockenrückstand an und zieht ihn mehrere Male mit Aceton aus. Das Aceton wird verdampft und der Rückstand mit 0,5% iger Eisenchloridlösung geprüft. Durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt kann auch dies Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung benutzt werden. Die vorgängige Destillation empfiehlt sich stets, wenn die zu prüfende Lösung stark gefärbt ist.

Neben diesen hauptsächlichen Nachweisen der Cyanverbindungen sind noch einige andere bekannt, die seltener angewandt werden. Dahin gehört die Wortmannsche Nitroprussidreaktion, die nach van Gissen (Chem. Weekblad 41, 1043) folgendermaßen ausgeführt wird: Man versetzt die zu prüfende Lösung mit etwas Natriumnitrat und 2—3 Tropfen Eisenchloridlösung, säuert mit Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und fällt das Eisen mit Ammoniak aus. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen,

mit Eis gekühlt und einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt; bei Gegenwart von Cyanverbindungen färbt sich die Lösung violett und dann über Blau und Grün schließlich gelb.

Cyanide wirken in alkalischer Lösung auf Pikrinsäure unter Bildung von stark rotgefärbtem isopurpursäurem (pikrocyaninsäurem) Alkali ein (Jaffésche Reaktion). Der Nachweis ist sehr empfindlich, aber insofern unsicher, als auch andere Stoffe mit Pikrinsäure Isopurpursäure bilden, daher man ihn nur in Verbindung mit anderen kennzeichnenden Reaktionen benutzen kann. Nach der Vorschrift von Waller (Proc. Royal Soc. Ser. B. 82, 574) stellt man eine 0,002%ige Cyanidlösung her, mischt diese zu gleichen Teilen mit einer 0,05%igen Pikrinsäure- und einer 0,5%igen Sodalösung und läßt im Schrank bei 40° stehen. Je 1 ccm der entstandenen roten Lösung entspricht 0,01 mg HCN. Die zu prüfende Lösung wird mit Weinsäure in eine Vorlage destilliert, die 25–30 ccm obiger Pikrinsäure- und Sodalösung enthält, und das Destillat 1 Stunde lang auf 40° erwärmt, dann vergleicht man mit der Lösung von bekanntem Gehalt; s. dazu Lander und Walden (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1033; 1911; Chageman (ebenda 24, 173; 1911; Chapman (The Analyst 35; nach Zeitschr. f. anal. Chem. 1912; 513).

Nach Pertusi und Gastaldi (Chem.-Ztg. 37, 609; 1913) erzeugt Cyanwasserstoff in einer Lösung von Kupferacetat und Benzidin einen blauen Niederschlag, der bei Gegenwart von Dinatriumphosphat und bei Innehaltung bestimmter Konzentrationen kennzeichnend für Cyan ist. Als Reagensflüssigkeiten benutzt man eine 3%ige Kupferacetatlösung, eine gesättigte Benzidinlösung und eine 10%ige Dinatriumphosphatlösung. Ist Rhodan abwesend, so mischt man im Reagensglas 1 Tropfen Cu-Lösung mit 4 Tropfen Benzidin- und 1 ccm Phosphatlösung und tropft die zu prüfende Lösung ein. Andernfalls kocht man die zu prüfende Substanz mit Sodalösung, leitet nach dem Filtrieren einen mit Sodalösung gewaschenen CO₂-Strom hindurch und führt diesen mittels eines spitz ausgezogenen Glasrohres in die Kupferacetat-Benzidinlösung. Es lassen sich nach diesem Verfahren noch 0,000007 g HCN in 10 ccm nachweisen.

Eine ebenso empfindliche Probe wie die vorhergehende hat Moir (Proc. Chem. Soc. 26, 115) angegeben. Zu einer warmen, sehr verdünnten, wässrigen Lösung von Hydrocoerulignon (Tetramethoxydiphenol) fügt man etwas Kupferacetat und Essigsäure hinzu, digeriert einige Stunden bei 50° und filtriert. Die zu prüfende Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und $\frac{1}{4}$ ihres Volumens an Reagens zugesetzt. Enthielt die Lösung mehr Cyan als 1:100 000, so entsteht ein krystallinischer, purpurroter Niederschlag von Coerulignon, in verdünnterer Lösung eine ziegelrote Färbung.

Schließlich ist noch die Reaktion von Schönbein-Pagenstecher zu erwähnen, die auf der Blaufärbung einer kupfersulfathaltigen Guajac-harzlösung durch Cyanverbindungen beruht. Man fügt zu 10 ccm der zu prüfenden Lösung ein wenig Natriumbicarbonat, 1 Tropfen 1%ige Kupfersulfatlösung und 1 Tropfen 2%ige frisch bereitete, alkoholische Guajac-Harzlösung. Noch bei 0,004 mg Cy im Liter tritt nach 5 Minuten

Blaufärbung ein. Die Probe ist aber unzuverlässig, da schon Spuren von NH_3 oder Zigarrenrauch ebenso wie Cyan wirken.

Anderson (Zeitschr. f. anal. Chem. **55**, 459; 1916) und Kolthoff (Zeitschr. f. anal. Chem. **57**, 1; 1918) haben sehr sorgfältige vergleichende Versuche über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der verschiedenen Cyannachweise angestellt. Beide sind zu dem Schluß gekommen, daß die Berlinerblau- und Rhodanprobe bei weitem die zuverlässigsten sind. Alle übrigen Verfahren können nur neben diesen beiden benutzt werden. Als Berlinerblau lassen sich noch ca. 2 mg CN, als Rhodan noch 0,1 mg CN im Liter sicher nachweisen.

B. Einfache Cyanide.

Die Bestimmung des Cyans im Cyanwasserstoff und den Cyaniden der Alkalien, Erdalkalien u. dgl. läßt sich sowohl gewichts- wie maßanalytisch ausführen. Auf beiden Wegen kann man zu genauen Ergebnissen gelangen, zieht aber die Maßanalyse der Bequemlichkeit und Schnelligkeit ihrer Ausführung halber allgemein vor.

I. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Das Cyan wird als Cyansilber gefällt und entweder als solches oder das durch Glühen aus ihm erhaltene metallische Silber gewogen. Man führt das Verfahren derart aus, daß man Silbernitratlösung mit Salpetersäure schwach ansäuert und die reine, wässrige Lösung des Cyanids einfließen läßt. Handelt es sich um eine wässrige Lösung von Cyanwasserstoff, so ist es zweckmäßig, diese zuvor mit Alkali zu neutralisieren. Es ist nicht vorteilhaft, die Lösung des Cyanids mit Salpetersäure zu versetzen und die Silbernitratlösung einfließen zu lassen, weil dabei Verluste von Cyanwasserstoff entstehen können. Nach dem Ausfällen rührt man die Flüssigkeit, bis sich das Cyansilber zusammengeballt hat, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag gut aus und trocknet ihn bei 100° . Darauf wägt man, doch ist es angenehmer, das Filter im Porzellantiegel zu verbrennen, $\frac{1}{4}$ Stunde zu glühen und das metallische Silber zu wägen. 1 Teil $\text{AgCN} = 0,1943$ ($\log = 0,28853 - 1$) Teile CN oder $0,2019$ ($\log = 0,30516 - 1$) Teile HCN. 1 Teil $\text{Ag} = 0,2413$ ($\log = 0,38250 - 1$) Teile CN oder $0,2506$ ($\log = 0,39902 - 1$) Teile HCN. Das Verfahren liefert sehr zuverlässige Ergebnisse.

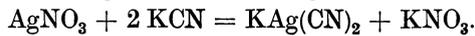
Bei Gegenwart von Chlor, Brom oder Jod muß das Cyansilber von dem mitgefallenen Chlor-, Brom- oder Jodsilber getrennt werden. Hierzu verwendet man eine Lösung von essigsäurem Quecksilberoxyd, welche man erhält, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Beim Erhitzen der Silberniederschläge mit dieser Lösung bis zum Kochen löst sich das Cyansilber auf, indem es in Cyanquecksilber und essigsäures Silber übergeführt wird. Man trennt durch Filtration die löslichen von den ungelöst gebliebenen Silberverbindungen und bestimmt in der Lösung das Silber entweder als Chlorsilber oder

auch durch Reduktion im Wasserstoffstrom als metallisches Silber unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Trennung des Silbers vom Quecksilber geboten sind. Die Überführung in metallisches Silber geschieht zweckmäßig deshalb, weil das Chlorsilber leicht Quecksilber mit sich reißt, das sich durch einfaches Glühen des Chlorsilbers nicht völlig verflüchtigt und daher zu hohe Ergebnisse verursachen kann.

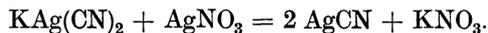
Zur Prüfung dieser Trennungsmethode wurden 0,1 g Chlornatrium, 0,1 g Jodkalium und 0,1 g Cyankalium in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silberlösung in geringem Überschusse versetzt, ausgewaschen und die Silberniederschläge mit ca. 100 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure, in der gefälltes Quecksilberoxyd gelöst war, aufgekocht und die Lösung abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat lieferte mit Salpetersäure und Salzsäure versetzt Chlorsilber, welches im Wasserstoffstrome geglüht 0,168 g metallisches Silber lieferte, entsprechend 0,0404 g Cyan statt 0,0400 g.

II. Maßanalytische Bestimmungsmethoden.

a) Nach Liebig. Diese durchaus bewährte, zuverlässige Methode, die in der Technik allgemein eingeführt ist, gründet sich auf die Bildung von löslichem Kaliumsilbercyanid, das entsteht, wenn eine wässrige Cyankalilösung mit Silberlösung zusammentrifft:

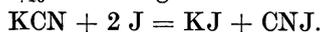


Bei einem Überschusse des Silbersalzes wird diese Verbindung in der Weise zersetzt, daß sich unlösliches Cyansilber ausscheidet, welches schon in geringster Menge durch eintretende Trübung sich zu erkennen gibt.



Denigès (Journ. Pharm. Chim. 23, 48) hat nachgewiesen, daß die Reaktion durch die Gegenwart von Halogenmetallen nicht gestört wird, da sich stets zuerst die genannte Doppelverbindung bildet. Die Erkennung des Endpunkts der Reaktion wird bedeutend erleichtert, wenn in der zu titrierenden Flüssigkeit etwas Jodkalium zugegen ist. Es fällt dann beim ersten Tropfen überschüssiger Silberlösung gelbes Jodsilber aus. Die Ausführung wird weiter unten beschrieben werden.

b) Nach Fordos und Gélis (Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 23, 48; 1853). Diese Methode, die seither in der Technik wenig Eingang gefunden hat, beruht auf der von Serrullas und Wöhler angegebenen Reaktion von freiem Jod auf Cyankalium, wonach 2 Äquivalente Jod mit 1 Äquivalent Cyan bzw. 1 Äquivalent Cyanwasserstoffsäure oder 1 Äquivalent Cyankalium in Wechselwirkung treten. Als Jodlösung kann man $n/10$ -Jodlösung verwenden.



Die Methode liefert unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ziemlich genaue Resultate.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure HCN.

Freie Blausäure kommt in der Natur fertig gebildet nicht vor; sie bildet sich in verdünntem Zustande bei der Destillation von bitteren Mandeln und den Samen von Pfirsichen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, sowie den Blättern des Kirschlorbeerbaumes; konzentriert erhält man die Blausäure bei der Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure. Cyanwasserstoff ist in wasserfreiem Zustande eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei -15° zu einer Krystallmasse erstarrt und bei 26° siedet; spez. Gew. 0,6969 nach Gay - Lussac; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältnis und ist außerordentlich giftig. Eine verdünnte Lösung war früher in vielen Pharmakopoen officinell und ist jetzt noch in der Pharmacop. Brit. enthalten. Das Bittermandelwasser (Aqua amygdalarum amararum) und das Kirschlorbeerwasser (Aqua laurocerasi) der Pharmakopoen enthalten etwa $0,1\%$ HCN.

Zur Bestimmung der Blausäure in einer wässrigen Lösung kann man sich sowohl der gewichtsanalytischen als auch der maßanalytischen Methoden bedienen.

Bei dem maßanalytischen Verfahren von Liebig mißt man je nach der Konzentration 10—15 ccm ab, so daß man nicht mehr als 0,1 g HCN in Lösung hat, setzt 5 ccm Normal-Natronlauge, 0,5 g Natriumbicarbonat und zur Verschärfung der Endreaktion 1 ccm 1% ige Jodkaliumlösung zu, verdünnt auf 50—60 ccm und läßt so lange $n/_{10}$ -Silberlösung unter Umrühren einfließen, wie der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Sobald ein gelber Niederschlag von Jodsilber ausfällt, ist die Reaktion beendet. 1 ccm Silberlösung entspricht 0,005404 g ($\log = 0,73272 - 3$) HCN bzw. 0,005204 g ($\log = 0,71634 - 3$) CN.

Hat man nur Cyanwasserstoff in Lösung, so ist es angenehmer, nach Rose - Finkener zu arbeiten. Man läßt die zu titrierende Lösung in überschüssige $n/_{10}$ -Silberlösung, der man ein wenig Salpetersäure zugesetzt hat, einlaufen, schüttelt um, bis sich das Cyansilber geballt hat und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter in einen trocknen Kolben. In einem aliquoten Teil des Filtrats titriert man darauf das überschüssige Silber mit $n/_{10}$ -Rhodan ammoniumlösung zurück, wobei eine verdünnte Lösung von Ferriammoniumsulfat als Indicator dient. 1 ccm verbrauchte Silberlösung entspricht 0,002702 g ($\log = 0,43169 - 3$) HCN bzw. 0,002602 g ($\log = 0,41531 - 3$) CN.

Nach der Methode von Fordos und Gélis verfährt man in der Weise, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit, welche höchstens 0,05 g HCN enthalten soll, mit 4 ccm Normal-Natronlauge und sodann mit $\frac{1}{2}$ g Natriumbicarbonat versetzt, auf ca. 1000 ccm verdünnt und hierauf Jodlösung so lange zulaufen läßt, bis die farblose Flüssigkeit sich bleibend gelblich färbt. 1 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung entspricht 0,001351 g ($\log = 0,13066 - 3$) HCN. Ein Zusatz von Stärkelösung ist nicht statthaft, weil hierdurch die Resultate zu niedrig ausfallen würden.

Zur Bestimmung von Cyan und Cyanwasserstoff nebeneinander, die bei der Untersuchung von Gasen vorkommen kann, empfiehlt Rhodes (Journ. Ind. Eng. Chem. 1912, 652) folgenden Arbeitsgang:

Man leitet das Gas durch 4 hintereinander geschaltete U-Röhren, von denen die ersten beiden je 5 ccm $n_{/10}$ -Silberlösung, die dritte 10 ccm und die vierte 5 ccm $n_{/2}$ -Kalilauge enthalten. Nach beendeter Absorption vereinigt man die Inhalte der ersten beiden U-Röhren miteinander, filtriert das abgeschiedene AgCN ab, wäscht es mit schwacher Salpetersäure und titriert im Filtrat das überschüssige Silber zurück. Das verbrauchte Silber ist auf HCN in bekannter Weise umzurechnen. Die Inhalte der beiden letzten U-Röhren werden ebenfalls vereinigt, mit einem Überschuß von $n_{/10}$ -Silberlösung versetzt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und filtriert. Im Filtrat titriert man darauf den Silberüberschuß zurück und rechnet das verbrauchte Silber auf CN um. Es ist bei dem Verfahren jedoch zu befürchten, daß die Werte für CN zu niedrig ausfallen werden, da Cyan von wässrigen Alkalien teilweise unter Bildung von Ammoniak u. dgl. gespalten wird.

Um Cyanwasserstoff und Chlorjon nebeneinander zu bestimmen, benutzen Polstorff und Meyer (Zeitschr. f. anal. Chem. 51, 601; 1912) die Eigenschaft des Formaldehyds, mit Cyanwasserstoff in alkalischer Lösung Verbindungen von der Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CN}$ zu bilden, die auf Silbernitrat nicht reagieren. Man stellt eine Lösung von etwa 0,6 g Substanz in 100 ccm Wasser dar, setzt chlorfreie Kalilauge und 20–30 Tropfen käuflicher 35%iger Formaldehydlösung zu. Nach einigen Minuten gibt man vorsichtig 5 ccm 30%ige Salpetersäure zu und titriert das Chlor nach Volhard. In einer zweiten Probe wird das Cyan nach Liebig bestimmt.

Cyan- neben Halogen- und Rhodanjon titriert man nach Großmann und Hölter (Chem. Ztg. 34, 182; 1910) mit Nickelsulfatlösung bis zu beginnender Trübung. Die Reaktion entspricht der von Liebig angewandten insofern, als Nickelcyanid eine lösliche Doppelverbindung mit Cyankalium bildet. Das Verfahren soll recht genau sein.

Für die Bestimmung von Cyanjon, Cyansäure und Bromjon nebeneinander gibt Velardi (Boll. Chim. Farm. 56, 241; 1919) ein Differenzverfahren an. In einem Teil der Lösung bestimmt man das Cyan durch Titration nach Liebig; einen zweiten Teil neutralisiert man genau mit Essigsäure und bestimmt darin Brom, Cyan und Cyansäure zusammen nach Mohr; einen dritten Teil säuert man mit Salpetersäure an und titriert nach Volhard Brom und Cyan zusammen. Cyansäure und Brom werden dann rechnerisch ermittelt.

Titriert man Cyanjon bei Gegenwart von Ferrocyanson nach Liebig, so muß man stets in schwach alkalischer Lösung arbeiten und 0,1 g KJ als Indicator zusetzen, da sonst die Ergebnisse zu hoch ausfallen (Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 219; 1911; Zeitschr. f. angew. Chemie 2169; 1911).

Kirschchlorbeer- und Bittermandelwasser.

Um sämtliches Cyan im Kirschchlorbeer- oder Bittermandelwasser, das zum Teil als Cyanwasserstoff, zum Teil als Mandelsäurenitril vorhanden ist, zu bestimmen, empfiehlt Feldhaus (Zeitschr. f. anal.

Chem. 3, 34; 1864) die gewichtsanalytische Methode, wonach 100 ccm mit 1,2 g salpetersaurem Silber in der nötigen Menge Wasser gelöst und hierauf 2–3 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spez. Gew. zugesetzt werden, worauf man sofort mit Salpetersäure ansäuert. Das erhaltene Cyansilber wird dann in der angegebenen Weise bestimmt.

Nach der Pharmacop. Germ. IV wird der Cyangehalt in der Weise titrimetrisch bestimmt, daß 25 ccm Bittermandelwasser mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 1 ccm Kalilauge und einer Spur Natriumchlorid versetzt werden und unter fortwährendem Umrühren so lange $n/_{10}$ -Silberlösung zugefügt wird, bis bleibende Trübung eingetreten ist, wozu mindestens 4,5 und höchstens 4,8 ccm $n/_{10}$ -Silberlösung erforderlich sein müssen.

Runne (Apotheker-Ztg. 24, 288 ff.) hat fast alle damals (1909) bekannten Verfahren zur Untersuchung des Bittermandelwassers geprüft und neben dem von Feldhaus angegebenen gewichtsanalytischen, das maÑanalytische von Liebig-Denigès als das genaueste erkannt.

Um den freien Cyanwasserstoff neben Benzaldehydcyanhydrin zu bestimmen, benutzt Rosenthaler (Arch. Pharm. 248, 529; 1910) das acidimetrische Verfahren von Andrews, das auf der Reaktion $\text{HgCl}_2 + 2 \text{HCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{HCl}$ beruht, doch empfiehlt er statt des von Andrews angegebenen p-Nitrophenols eine 0,2% ige, alkoholische Jodeosinlösung als Indicator. Die zu prüfende Lösung wird bei Gegenwart von Jodeosin und Äther neutralisiert, bis der wässrige Teil noch eben rosa ist. Darauf setzt man Sublimatlösung im Überschuß zu und titriert sofort unter Umschwenken mit $n/_{10}$ -Kalilauge, bis die Lösung wieder rosa ist. 1 ccm $n/_{10}$ -Lauge entspricht 0,002702 g ($\log = 0,43169 - 3$) HCN. Siehe dazu ferner: Wirth (Arch. Pharm. 249, 382; 1911; ferner 250, 396; 1912; Rosenthaler (Arch. Pharm. 249, 510; 1911). Golse (Ann. chim. anal. appl. 20, 233; 1915) empfiehlt, Kirschwasser u. dgl. zu destillieren und im Destillat den Cyanwasserstoff in bekannter Weise zu bestimmen. Er gibt auch ein Verfahren zur Bestimmung des Benzaldehyds an, worauf verwiesen sei.

Cyankalium, KCN.

Das Cyankalium wurde früher ausschließlich aus Ferrocyankalium durch Verschmelzen für sich allein oder mit Zusatz von Pottasche nach Liebig, von Soda nach Wagner und von metallischem Natrium nach Erlenmeyer hergestellt. Neuerdings sind folgende Verfahren hinzugekommen, das von Reichardt und Bueb, Verwandlung der Stickstoffverbindungen der Schlempegase in Blausäure und Ammoniak und Verarbeitung der ersteren auf Cyanid; das Verfahren der United Alkali Comp.: Oxydation von Rhodanalkali mit Salpetersäure und Absorption der freiwerdenden Blausäure in Alkalien. Ferner die synthetischen Verfahren von Siepermann und Beilby: Einwirken von Ammoniak auf Pottasche bzw. Soda und Holzkohle. Auch Cyankalium, aus Luftstickstoff hergestellt unter Verwendung von Calciumcarbid, befindet sich auf dem Markt. Bei Verwendung von natrium-

haltigem Material erhält das Cyankalium einen entsprechenden Natriumgehalt.

Die Rohmaterialien Ferrocyankalium, Ferrocyanatrium, Pottasche, Soda, Ammoniak und metallisches Natrium müssen möglichst rein und völlig frei von Schwefelverbindungen sein.

Die Bestimmung der Ferrocyanalien erfolgt nach der Methode von De Haën (s. S. 1075), diejenige der Alkalien alkalimetrisch, die Prüfung auf schwefelsaure Salze in der bekannten Weise.

Cyankalium ist in reinem geschmolzenen Zustande eine weiße, je nach dem Erkalten grob- oder feinkrystallinische Masse, die unter Luftabschluß aufzubewahren ist, da sie durch den Feuchtigkeits- und Kohlensäuregehalt der Luft an Gehalt verliert. Beim Verdunsten einer konzentrierten Lösung krystallisiert es in Oktaedern, löst sich leicht in ca. 2 Teilen Wasser, in Alkohol nur im Verhältnis seines Wassergehaltes. Das Cyankalium des Handels schwankt im Gehalte außerordentlich, von 100 bis zu 30%; es enthält außer Cyankalium sehr häufig Cyannatrium, kohlen-saures Alkali, Ätzalkali, cyansaures Alkali und Chloralkalien, zuweilen auch geringe Mengen von Schwefelalkali. Das in dem Cyankalium enthaltene Cyannatrium wird in der Technik auf Cyankalium berechnet, so daß 49,015 Teile Cyannatrium 65,115 Teilen Cyankalium entsprechen. Hierdurch erscheint der Gehalt an Cyankalium höher, als er tatsächlich ist, so daß ein Cyankali einen Cyankaliumgehalt enthalten kann, der beträchtlich höher ist als der des reinen 100% igen Cyankaliums, wie denn auch tatsächlich Cyankalium im Handel vorkommt, welches über 100% Cyankalium titriert. Es empfiehlt sich daher, bei dem 98–100% igen Cyankalium den Cyangehalt anzugeben. Das Cyankalium findet ausgedehnte Anwendung zur Extraktion von Gold und neuerdings auch von Silber aus ihren Erzen, ferner in der Galvanoplastik und in der Photographie.

Analyse des Cyankaliums.

Probenahme. Für die Cyanidbestimmung ist besonders darauf zu achten, daß die zu untersuchende Probe beim Zerkleinern und Wägen möglichst wenig der Luft ausgesetzt wird, da sonst der Cyanidgehalt derselben zu gering gefunden wird. Handelt es sich z. B. um die Untersuchung eines größeren geschmolzenen Blocks, in welcher Form das Cyanid in der Regel versendet wird, so wird derselbe durch einen Hammerschlag in mehrere Teile zerschlagen und nun von verschiedenen Stellen, auch aus dem Innern derselben, einige etwa haselnußgroße Stücke abgenommen. Diese Stücke im Gewicht von ca. 100 g werden ohne weitere Zerkleinerung auf einer genauen technischen Wage möglichst schnell gewogen und in ca. 2 l kalten Wassers aufgelöst.

1. Bestimmung des Cyans nach Liebig.

Man nimmt dazu etwa 0,5 g Substanz in Arbeit bzw. soviel von der Cyanidlösung, wie diesem Quantum entspricht, bringt mit Wasser auf ca. 150 ccm Flüssigkeit und titriert in der vorher angegebenen Weise

(S. 1058) mit $n/_{10}$ -Silberlösung den Cyanidgehalt. 1 ccm $n/_{10}$ -Silberlösung = 0,01302 ($\log = 0,11461 - 2$) g KCN. Bei Anwesenheit von Schwefelalkali muß die Lösung vor der Titration durch Wismutoxydhydrat (erhalten durch Behandlung von basisch-salpetersaurem Wismutoxyd mit Ätznatron und Auswaschen) oder einfacher durch Hinzufügen von frisch gefälltem Bleicarbonat- oder Bleisulfat entschwefelt werden. Die geringsten Mengen Schwefel im Cyankalium machen sich bei der Titration durch eine gelbe bis braune Färbung der Flüssigkeit bemerkbar. Die Gegenwart von freiem Ammoniak verzögert den Endpunkt der Reaktion, wodurch unrichtige Resultate erhalten werden. Der Einfluß desselben kann durch Zusatz einer entsprechenden Menge von kohlen-saurem Wasser aufgehoben werden. Ein Zusatz von Ätznatron vor der Titration ist unzulässig, weil der Reaktionspunkt dadurch etwas hinausgeschoben wird und hierdurch die Resultate zu hoch ausfallen können. Hingegen empfiehlt sich ein Zusatz von wenigen Tropfen Jodkaliumlösung, wodurch die Erkennung des Endpunktes besonders bei Gegenwart von viel Natronsalz bedeutend erleichtert wird.

2. Bestimmung des Cyans nach Fordos und Gélis.

Zu dieser Bestimmung verwendet man nur 0,05 g KCN, verdünnt diese Lösung auf ungefähr 400 ccm und läßt $n/_{10}$ -Jodlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit sich dauernd gelblich färbt. Wie bereits S. 1059 erwähnt, ist ein Zusatz von Stärkelösung unzulässig. Sind ätzende Alkalien oder freies Ammoniak vorhanden, so muß auch hier kohlen-saures Wasser zugesetzt werden. Bei ätzenden Alkalien allein genügt auch ein Zusatz von Natriumbicarbonat. Andere Ammoniak-salze sind ohne Einfluß. 1 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung entspricht 0,003256 g ($\log = 0,51268 - 3$) KCN. Die Methode liefert bei der angegebenen Verdünnung richtige Resultate. Ein Vorteil derselben liegt darin, daß man zinkhaltige Cyanidlaugen nach Zusatz von Natriumbicarbonat direkt damit titrieren kann.

3. Bestimmung des Cyans nach Mc. Dowall (Chem. News 89, 229; 1904) durch Titration des Cyankaliums mit Kupfersulfat.

Die Titerflüssigkeit wird dargestellt durch Lösen von ca. 25 g reinem, kristallisierten Kupfervitriol in Wasser, Hinzufügen von Ammoniak, bis der blaue Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, und Auffüllen auf 1 l. Zur Analyse nimmt man etwa 0,5 g KCy in 100 ccm Wasser, setzt 5 ccm Ammoniak zu und titriert mit der Kupfervitriollösung bis zur bleibenden Blaufärbung.

4. Bestimmung der Verunreinigungen des Cyankaliums.

Im Handelscyankalium kommen außer Cyanid folgende Bestandteile vor: Feuchtigkeit, Kali, Natron, Carbonat, freies Ätzalkali, Cyanat, Chlorid, Ferrocyanid und Sulfid. Die Bestimmung derselben nebeneinander geschieht zweckmäßig in folgender Weise.

Feuchtigkeit. Man wägt ca. 1 g möglichst schnell gepulvertes Material im Wägegläschen ab und erhitzt im geschlossenen Tiegel in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas auf ca. 150°. Der Gewichtsverlust gibt die Feuchtigkeit an. Das Resultat ist nicht ganz einwandfrei, weil durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das Cyanid eine geringe Zersetzung desselben sich nicht vermeiden läßt.

Kali, Natron. Man dampft ca. 0,5 g gelöste Substanz in einer Porzellanschale mit ca. 5 ccm einer verdünnten Salzsäure (spez. Gew. 1,124) auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ab, unter Beobachtung der nötigen Vorsicht, weil Blausäure entweicht. In den erhaltenen Chloriden, Chlorkalium und Chlornatrium, bestimmt man in der bekannten Weise Kali und Natron.

Carbonat. 10 ccm = 0,5 g der vorher erwärmten Cyanidlösung versetzt man nach vorheriger Verdünnung zur Bestimmung des darin enthaltenen kohlen-sauren Alkalis in einem verschlossenen Kolben mit salpetersaurem Baryt oder Kalk in geringem Überschuß. Nach dem Absetzen des entstandenen kohlen-sauren Baryts filtriert man ab und wäscht möglichst unter Vermeidung von Luftzutritt aus. Aus der Menge des erhaltenen Bariumcarbonats berechnet man die Menge der Kohlensäure.

Freies Ätzalkali. Zur Bestimmung des freien Ätzalkalis sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Entweder fällt man dasselbe in der von Carbonat befreiten Lösung mit Magnesiumnitrat aus und bestimmt die Magnesia — die Resultate sind nicht zuverlässig — oder man versetzt nach J. E. Clennel (Eng. a. Mining Journ. 1903, 75, 968) zuerst mit Silbernitrat bis zur Trübung, um die Blausäure zu binden, und titriert nachher mit $n/_{10}$ -Säure und Phenolphthalein als Indicator das Alkali. Nach unseren Erfahrungen gibt eine von A. Schlaud im Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt ausgearbeitete Methode die besten Resultate. Es läßt sich nämlich mit einer neutralen Suspension von Berlinerblau von bekanntem Gehalt das Ätzalkali in dem Gemisch direkt bestimmen. Man versetzt dazu die Lösung so lange mit einer nicht zu verdünnten (ca. 30%ig) Lösung von Silbernitrat, bis eine bleibende Trübung zu bemerken ist, darauf versetzt man mit Bariumnitratlösung, wodurch Bariumcarbonat gefällt wird. Ohne abzufiltrieren läßt man nun durch eine Bürette die Berlinerblau-Suspension in die auf 30–40° erwärmte Lösung langsam einfließen, zweckmäßig unter kräftigem Umschütteln, bis Berlinerblau nicht mehr in gelbes Blutlaugensalz und Eisenoxyd verwandelt wird, was man daraus erkennt, daß die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit einen blauen Stich bekommt. Der Endpunkt ist mit großer Schärfe wahrzunehmen. Bei Gegenwart von Alkalicyanat hat man darauf zu achten, daß die Lösung nicht über 50° warm ist, da bei höherer Temperatur Alkalicyanat sich in Ammoniak und kohlen-saures Alkali spaltet, welche natürlich auf Berlinerblau einwirken und das Resultat ungünstig beeinflussen.

Die Titerflüssigkeit wird folgendermaßen dargestellt: Man setzt zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter Umrühren so viel

Eisenchlorid hinzu, daß noch überschüssiges Blutlaugensalz vorhanden ist. Durch Dekantieren wäscht man so lange aus, bis sich der Niederschlag nicht mehr gut absetzt. Den Titer der gut durchgeschüttelten Suspension bestimmt man mit Normalnatronlauge und verdünnt die Lösung zweckmäßig so, daß 10 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge ungefähr 10 ccm der Suspension entspricht. Die Blaususpension hält sich gut. Vor der Benutzung wird sie umgeschüttelt.

Cyanat. Die von Carbonaten und ätzenden Alkalien befreite Lösung versetzt man zur Bestimmung der darin enthaltenen Cyansäure mit neutraler Silbernitratlösung in geringem Überschuß und läßt absitzen. Der Niederschlag, der aus Cyansilber, cyansaurem Silber und Chlorsilber besteht oder bestehen kann, wird abfiltriert, ausgewaschen und hierauf in ein Becherglas oder einen Kolben gespritzt, mit ca. 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 angesäuert und hierauf auf dem Wasserbade während einer Stunde unter öfterem Umschütteln bedeckt digeriert. Hierbei löst sich das cyansaure Silber auf, während die anderen Silberverbindungen zurückbleiben. Aus der Menge des in Lösung gegangenen Silbers, welches man als Chlorsilber oder nach Volhard titrimetrisch bestimmen kann, läßt sich der Gehalt an Cyansäure berechnen. Diese Methode ist nur bei genauer Befolgung der Vorschrift zuverlässig. Vorzuziehen ist die von Herting (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 585; 1901) angegebene Methode. Er verwendet zur Bestimmung der Cyansäure 0,2—0,5 g des Salzes, löst dasselbe in einer Porzellanschale in einigen Kubikzentimetern Wasser auf, setzt verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, bringt auf dem Wasserbad zur Trockne, löst in Wasser und bestimmt in dieser Lösung den Stickstoffgehalt durch Destillation mit Natronlauge, wobei er in $n/_{5}$ -Schwefelsäure auffängt und mit $n/_{5}$ -Ammoniak zurücktitriert. Den ermittelten Stickstoffgehalt berechnet er auf Cyansäure bzw. cyansaures Kali. Die Anwesenheit von Chlorammonium ist natürlich zu vermeiden. Nach Evan (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 244; 1909) verfährt man ebenso, bestimmt jedoch das entweichende Kohlendioxyd. Letzteres wird in Natronlauge aufgefangen, mit Bariumchlorid gefällt und das Bariumcarbonat gewogen. Milbauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 42, 77; 1903) modifiziert die Methode, indem er saures schwefelsaures Kali zur Zersetzung des Cyanats und gleichzeitig zur Isolierung der Blausäure aus dem Cyanid benutzt.

Chlorid. Man vertreibt in der ursprünglichen Cyanidlösung die Blausäure durch Eindampfen mit Essigsäure oder Weinsäure auf dem Wasserbade und bestimmt das zurückbleibende Chlorid, oder man dampft ohne Säurezusatz ein und digeriert, um eine Trennung des zurückbleibenden Cyansilbers vom Chlorsilber herbeizuführen, mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, wobei das Cyansilber in Lösung geht, während Chlorsilber zurückbleibt. Seemann (Chem. News 101, 18) empfiehlt statt dessen, 1 g Cyankalium im kleinen Porzellantiegel unter allmählichem Zufügen eines Gemisches von 5 Teilen Na_2CO_3 + 1 Teil KNO_3 zu erhitzen, bis alles CN zersetzt ist, den Rückstand in Wasser zu lösen und darin das Chlor nach Volhard zu titrieren.

Ferrocyan. Zur Bestimmung des Ferrocyan, welches sich beim Auflösen des geschmolzenen Cyankaliums durch etwa vorhandenes Eisen bilden kann, versetzt man weitere 50 ccm der Lösung unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, spült in eine Platinschale und erhitzt zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse auf, versetzt mit einigen Stückchen Zink zur Reduktion des schwefelsauren Eisenoxyds und titriert das Eisen mit Permanganatlösung. Eine blinde Probe mit der gleichen Menge Schwefelsäure und Zink zur Ermittlung der eventuell in Abzug zu bringenden Permanganatlösung ist unerlässlich.

Cyanamid. Da bei den neueren Cyanidherstellungsverfahren das Cyanamid Na_2CN_2 manchmal als Zwischenprodukt auftritt, so ist hierauf auch im Endprodukt zu prüfen. Man weist dasselbe nach, indem man die stark verdünnte Cyanidlösung mit einem Überschuß einer stark ammoniakalischen 6%igen Silbernitratlösung versetzt. Bei Gegenwart der geringsten Menge Alkalicyanamid tritt ein gelber Niederschlag von Silbercyanamid auf. Ist die Lösung cyanamidfrei, so bildet sich entweder kein Niederschlag oder bei genügender Konzentration ein rein weißer, glänzender, krystallinischer Niederschlag von Cyansilberammoniak. Zur quantitativen Bestimmung des Cyanamids wird dasselbe aus der vorher von kohlen-saurem und ätzendem Alkali befreiten Lauge mit der besagten Silberlösung ausgefällt, dann abfiltriert und ausgewaschen, der Niederschlag wird darauf mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und geschüttelt. Dabei löst sich alles Cyanamidsilber heraus. Es wird wieder abfiltriert und ausgewaschen und im Filtrat das Silber mit Rhodanammon titriert. Dies ergibt den Cyanamidgehalt.

Schwefel. Wenn auch die im Cyankalium vorhandenen Schwefelmengen in der Regel sehr gering sind, so machen sie sich doch bei der Titration störend bemerkbar und sollen auch bei der praktischen Verwendung, besonders in der Galvanoplastik, schädlich wirken. Gewichtsanalytisch bestimmt man den Schwefel folgendermaßen: Etwa 20 g KCN werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst, einige Gramm frisch gefälltes kohlen-saures Blei zugesetzt und kurze Zeit umgeschüttelt. Der Niederschlag von kohlen-saurem Blei und Schwefelblei wird filtriert, ausgewaschen und in einer Schale getrocknet. Darauf wird er zur Oxydation mit ca. 10 ccm roter, rauchender Salpetersäure übergossen, sofort mit einem Uhrglas bedeckt, einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand, bestehend aus Bleisulfat und Bleinitrat, wird mit ca. 10%iger Sodalösung kurze Zeit gekocht zur Umsetzung des Bleisulfats in Bleicarbonat und schwefelsaures Natron, sodann filtriert und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Schwefelsäure mit Bariumnitrat ausgefällt. Evan (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 10; 1909) hat eine Titrationsmethode zur schnelleren Bestimmung des Schwefels ausgearbeitet. Er löst 10 g gepulvertes Cyankalium möglichst schnell in 15 ccm Wasser und läßt titrierte Bleinitratlösung aus einer Bürette zulaufen, zuerst rasch, so lange, wie sie ein merkliches Wachsen des Niederschlags hervorbringt,

nachher langsamer, und prüft von Zeit zu Zeit den Endpunkt der Ausfällung dadurch, daß er einen Tropfen der zu titrierenden Cyanidlösung und einen Tropfen Bleinitrat auf Filtrierpapier zusammenbringt und eine eventuell noch eintretende Färbung an der Berührungsstelle beobachtet. Da der in dem zum Lösen verwendeten Wasser enthaltene Sauerstoff stets den Schwefel zum Teil oxydiert, so findet man immer zu niedrige Resultate, die unter den gegebenen Verhältnissen empirisch mit 25% festgestellt wurden. Man muß also die verbrauchten Kubikzentimeter Bleinitrat noch mit 1,25 multiplizieren. Die Methode ist sehr schnell auszuführen und genügend genau, wenn es sich um die Bestimmung von weniger als 0,1% Schwefel im Cyanid handelt.

Zur schnellen Bestimmung des freien Cyanids in galvanischen Lösungen empfiehlt Lundell (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, III, 37; 1915) die Titration mit Normal-Nickelammoniumsulfatlösung bei Gegenwart von etwas Dimethylglyoxim als Indicator bis zum Auftreten eines beständigen, roten Niederschlags. $\text{NiSO}_4 + 4 \text{KCN} = \text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$; $\text{NiSO}_4 + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Nach Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 554; 1914 werden 15,3 g Nickelammoniumsulfat + 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu 1 l gelöst. 25 ccm davon verdünnt man mit Wasser auf 200 ccm, setzt 0,2 g Weinsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und kontrolliert bei Gegenwart von Dimethylglyoxim und Ammoniak gewichtsanalytisch. Zur Ausführung des Verfahrens löst man 5 g KCN in 500 ccm Wasser, verdünnt 50 ccm davon mit 50 ccm Wasser, fügt 5 ccm Ammoniaklösung zu und titriert.

Cyannatrium, NaCN.

Cyannatrium ist in geschmolzenem Zustand eine weiße Masse von ähnlichem Aussehen wie Cyankalium. Aus wässriger Lösung kristallisiert es mit 2 Äquivalenten Wasser in Tafeln, auf über 33° erhitzt, scheidet die Lösung wasserfreies Salz aus. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt etwas unter 600°.

Das Cyannatrium wird vornehmlich nach dem Verfahren von Castner dargestellt durch Einwirkung von Natriumamid auf Holzkohle bei Rotglut, ferner nach dem Reichard-Buebschen Verfahren durch Absorption der Blausäure aus Schlempegasen in Ätznatronlösung, in neuester Zeit industriell durch Überleiten von Stickstoff über ein Gemenge von Soda und Eisen und kohlenstoffhaltiger Substanz.

Die geschmolzene Handelsware enthält 96,5–98% Cyannatrium entsprechend 128–130% Cyankalium. Ferner sind noch Cyanidbriketts auf dem Markt, die in der Regel 120% KCy titrieren und durch starkes Zusammenpressen von gepulvertem Cyannatrium in Brikettformen hergestellt sind.

Probenahme und Analyse des Cyannatriums sind dieselben wie beim Cyankalium.

Cyanammonium, NH₄CN,

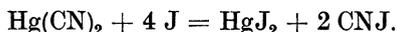
bildet farblose Würfel, die schon bei 36° unter Dissoziation verdampfen, in Wasser und Alkohol leicht zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich sind, die nach Ammoniak riecht und nach einiger Zeit eine braune Substanz absetzt. Der Cyangehalt dieses in der Technik übrigens selten verwendeten Salzes kann ebenfalls gewichts- wie maßanalytisch bestimmt werden, im letzteren Falle unter Zusatz von kohlensaurem Wasser.

Die Cyanide der Erdalkalien

werden nach Langbein in der Galvanoplastik verwandt. Sollen sie analysiert werden, so werden sie in Wasser gelöst, die Erdalkalien mit Soda und bei Gegenwart von Magnesia unter Zusatz von etwas Ätznatron ausgefällt und in dem Filtrat das Cyan in der bei Cyankalium angegebenen Weise bestimmt.

Cyanquecksilber, Hg(CN)₂,

bildet farblose, quadratische Säulen, leicht löslich in Wasser, wird in der Medizin angewendet und ist nach mehreren Pharmakopöen officinell. Das Cyan des Cyanquecksilbers läßt sich einfach und leicht durch Jodlösung nach der Methode von Fordos und Gélis bestimmen:



Zu dieser Bestimmung löst man etwa 0,1 g in ca. 400 ccm Wasser auf und titriert mit n/10-Jodlösung. Wenn hierbei während des Titrierens eine Ausscheidung von rotem oder gelbem Jodquecksilber eintritt, so muß man etwas Jodkalium zusetzen, um den entstandenen Niederschlag in Lösung zu bringen. In diesem Falle ist mehr Quecksilber vorhanden, als der Verbindung Hg(CN)₂ entspricht. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr genau; bei Versuchen wurden statt 100,0% 99,9% und 99,7% gefunden.

Rupp und Lehmann (Pharm. Ztg. 52, 1020; 1907) haben das Verfahren etwas abgeändert. 1 g Substanz wird in 100 ccm Wasser gelöst. Man verdünnt davon 10 ccm mit etwas Wasser und fügt 5–10 ccm Natronlauge und unter Umschwenken 25 ccm n/10-Jodlösung hinzu: $4 \text{NaOH} + 4 \text{J} = 2 \text{NaJO} + 2 \text{NaJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Darauf erhitzt man 20–30 Minuten lang auf dem Wasserbad oder läßt die Lösung 2–3 Stunden lang stehen. Es tritt dann folgende Umsetzung ein: $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaJO} + 2 \text{NaJ} = \text{Na}_2\text{HgJ}_4 + 2 \text{NaCNO}$. Man füllt nach dem Abkühlen auf 100 auf, setzt verdünnte Salzsäure und Stärkelösung zu und titriert den Jodüberschuß mit Natriumthiosulfatlösung zurück.

Unlösliche Cyanmetalle, die sich durch Mineralsäuren vollständig zersetzen lassen, bestimmt man derart, daß man sie in einem Kolben unter tropfenweisem Zutropfenlassen von verdünnter Salzsäure erwärmt, die freiwerdende Blausäure in verdünnter Kalilauge auffängt und nach Liebig titriert.

C. Komplexe Cyanide.

I. Ferrocyankalium, Gelbes Blutlaugensalz.

Das Verfahren zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz durch Schmelzen von Pottasche und getrockneten oder verkohlten stickstoffhaltigen Substanzen, wie Abfällen von Leder, Horn, Wolle, getrocknetem Blut, ist jetzt durch die Gewinnung des in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Cyans fast völlig verdrängt worden, so daß wir nur noch letztere Methode berücksichtigen. Die hier gebrauchten Rohmaterialien sind: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen, Pottasche, Chlorkalium ¹⁾.

a) Untersuchung der Gasreinigungsmassen.

Die gewöhnliche ausgebrauchte Gasreinigungsmasse enthält 3–16% Berlinerblau, als wasserfreies Ferrocyaneisen $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ gerechnet, 0,5 bis 3,0% schwefelsaures Ammoniak, 30–50% Schwefel. Der Rest besteht aus 10–30% H_2O , Eisenoxydhydrat mit organischen Substanzen, Sand, Ton, Kalk und Natronsalzen. Bei mangelhafter Reinigung des Gases vor Eintritt in die Eisenoxyd enthaltenden Kästen sind die Massen auch durch Teerbestandteile verunreinigt.

Das Probeziehen ²⁾ muß äußerst sorgfältig geschehen, da es sich darum handelt, aus einem ganzen Waggon eine genaue Durchschnittsprobe zu erhalten. Am besten geschieht dies beim Verladen oder Entladen, indem man von jedem Korb, Kasten oder sonstigem Transportgefäß eine Schaufel voll in ein Gefäß gibt und dieses Material durch mehrfaches Umschütteln gut mischt, ausbreitet, die Probe verjüngt und schließlich auf ein Probematerial von etwa 1 kg reduziert. Bei nicht zu feuchten Massen siebt man das Ganze durch ein Sieb von etwa 64 Maschen pro Quadratcentimeter.

Wasserbestimmung. 50 g des Materials werden bei 70° im Trockenschranke 4 Stunden lang getrocknet. Sehr feuchte Massen pflegen schlecht auslaugbar zu sein; sehr trockene Massen mit 10% H_2O und darunter lassen darauf schließen, daß sie sich im Zustande der Zersetzung befinden, wie dies bei längerem Lagern der Massen infolge Erwärmung leicht eintreten kann, wobei auch eine Zerstörung der Rhodan- und Cyanverbindungen unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak herbeigeführt wird, und schließlich ein Inbrandgeraten der Massen eintreten kann.

Zur Blaubestimmung wird die bei 70° getrocknete Masse fein zerrieben und durch ein Sieb von etwa 200 Maschen pro Quadratcentimeter gesiebt. Zurückbleibende Holzteile u. dgl. werden zerkleinert, der Masse wieder beigegeben und sodann sorgfältig gemischt. Neuerdings kommen noch die nach den nassen Verfahren von Foulis und hauptsächlich nach Bueb erhaltenen Blaumassen in Betracht.

¹⁾ Untersuchung von Pottasche und Chlorkalium. Bd. I, S. 1050 u. 1036.

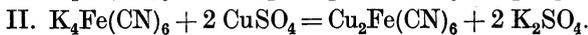
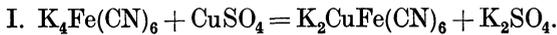
²⁾ Vgl. Bd. I, S. 8.

Der sog. Cyanschamm nach Bueb wird erhalten durch gesonderte Absorption der im Leuchtgas enthaltenen Blausäure vermittels konzentrierter Eisenchlorür- oder Eisensulfatlösung im Standardwäscher und besteht aus einem unlöslichen Ferrocyanammoniumdoppelsalz, das abgepreßt bis zu 50% Blau enthält und so gut wie frei von Schwefel und Rhodan ist. Für die Probenahme gilt folgende Vorschrift: Handelt es sich um Cyanschamm, so wird nach Füllung eines Zylinderwaggons derselbe ordentlich durchgerührt und alsdann drei Probeflaschen entnommen. Bei Benutzung von kleinen eisernen Gebinden, welche ebenfalls in 10000 kg-Ladungen zur Abnahme gelangen, wird vor Absendung nach vorheriger Durchrührung der einzelnen Fässer aus jedem einzelnen Faß eine annähernd gleich große Menge des Schammes entnommen; diese verschiedenen Faßproben werden gemengt und daraus ebenfalls drei Probeflaschen gefüllt. — Handelt es sich um Cyanschammpreßgut, so geschieht die Probenahme in der Weise, daß vor Verladung eines Waggons bei dem Einfüllen der Preßkuchen in Säcke von jedem Sack eine Probe von ca. $\frac{1}{2}$ kg entnommen wird. Diese Proben werden innig gemischt und von der Durchschnittsprobe drei gleich große Mengen von ca. 1 kg in drei luftdicht zu verschließende Glasgefäße gefüllt.

Die Blaubestimmung in den Gasreinigungsmassen kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden; a) nach Knublauch (Journ. f. Gasbel. 33, 450; 1889): 10 g des in obiger Weise vorbereiteten Materials werden in einem 250-ccm-Kolben mit 50 ccm 10%iger Kalilauge übergossen und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 16 Stunden lang stehen gelassen. Alsdann wird bis zur Marke aufgefüllt und ca. 5 ccm Wasser zugegeben zum Ausgleich des Volumens des angewandten Materials, dann nochmals umgeschüttelt und filtriert. Bei Anwesenheit von Schwefelkalium wird die Lösung vor der Filtration mit 1–2 g kohlen-saurem Blei behandelt. Von dem Filtrat werden 100 ccm in 25 ccm auf 60–80° erhitzte 6%ige Eisenchloridlösung gegeben und auf dem Drahtnetze noch einige Minuten unter Umrühren erhitzt. Sodann filtriert man unter weiterem Erhitzen möglichst rasch und wäscht 1–2 mal mit heißem Wasser aus, um das Rhodaneisen zu entfernen. Filter samt Niederschlag bringt man in das Becherglas zurück, übergießt mit 20 ccm 10%iger Kalilauge, zerdrückt mit dem Glasstabe an den Wänden des Glases die Klümpchen, fügt wenig Wasser zu und zerreibt das Ganze zu einem gleichmäßigen Brei. Hierauf spült man das Ganze in einen 250-ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt, und filtriert. 100 ccm dieses Filtrates werden in einer Porzellanschale mit 3 ccm 30%iger Schwefelsäure versetzt und mit Kupfersulfatlösung titriert. Beim Titrieren mit der Kupferlösung stellt man die Endreaktion dadurch fest, daß man einen Tropfen der Lösung auf Tupfpapier von Schleicher und Schüll bringt und in einiger Entfernung davon einen Tropfen Eisenoxysalzlösung; ist noch nicht alles Ferrocyan durch Kupfer gefällt, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Tropfen in kürzerer oder längerer Zeit, je nach dem Überschuß an Ferrocyan, eine mehr oder weniger intensive Färbung.

Zur Einstellung der Kupfersulfatlösung löse man $12\frac{1}{2}$ g reinen Kupfervitriol in 1 l Wasser auf, ferner 4 g reines Blutlaugensalz im Liter. Von letzterer Lösung werden 100 ccm in 25 ccm heiße Eisenchloridlösung von 6% gegossen und der Niederschlag genau wie oben behandelt. Die bei vier übereinstimmenden Titrationen erhaltene Durchschnittszahl von verbrauchten Kubikzentimeter in 0,4 dividiert ergibt den Titer der Lösung.

Es ist durchaus notwendig, bei der Einstellung und bei den Blaubestimmungen dieselben Bedingungen einzuhalten, insbesondere für die Anwesenheit stets der gleichen Menge Kaliumsalz und Schwefelsäure zu sorgen, damit der entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer auch stets die gleiche Zusammensetzung erhalte. Die Reaktion verläuft nicht gleichmäßig, zum Teil nach der Formel I, zum Teil nach Formel II.



Zu dieser Methode, welche in der Praxis vielfach eingeführt ist, gehört größere Übung, um den Endpunkt genau treffen zu können.

b) Nach Nauss. Um das Tüpfeln zu vermeiden, verändert Nauss (Journ. f. Gasbel. 43, 696; 1900) die Knublauch'sche Methode nach folgender Vorschrift: 10 g Masse werden im $\frac{1}{2}$ -l-Kolben mit 50 ccm 10%iger Natronlauge aufgenommen, wiederholt geschüttelt und bei Zimmertemperatur bis zur völligen Zersetzung des Blaus der Einwirkung der Lauge überlassen. Nach Knublauch sind dazu 15 Stunden nötig. Durch Anwendung der verdünnten Lauge soll die Bildung von Schwefelalkalien vermieden werden. Man füllt jetzt zur Marke auf, gibt noch 5 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der Masse, und filtriert nach nochmaligem kräftigen Umschütteln einen aliquoten Teil ab. Es empfiehlt sich, für die Analyse nicht mehr von der Lösung zu verwenden, als gerade 1–2 g Masse gleichkommt. Diesen Auszug, etwa 50 ccm, läßt man zu 10–15 ccm einer heißen, sauren Eisenalaunlösung (200 g im Liter + 100 g H_2SO_4) fließen, um das Ferrocyannatrium in Berlinerblau überzuführen, und erwärmt auf dem Wasserbade noch so lange, bis der eigentümlich süße Geruch, welcher wahrscheinlich von der Zersetzung der mit in Lösung gegangenen, nicht Blau bildenden Cyanverbindungen herrührt, verschwunden ist. Nachdem durch ein Faltenfilter in einen Heißwassertrichter filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen ist, bringt man sofort das Blau mit dem Filter in einen Kolben, setzt etwas Wasser zu und erhitzt unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden, um den Niederschlag möglichst vom Filter zu lösen. Jetzt wird das Blau mit Natronlauge direkt bestimmt. Man gibt nach und nach so viel von der $n/50$ -Lauge hinzu, bis alles Blau zersetzt ist, was nach kurzem Erhitzen rasch eintritt. Hierauf titriert man die überschüssige Lauge zurück unter langsamem Zufluß von $n/50$ -Säure und fortwährendem Erhitzen und Umschütteln der Flüssigkeit. Es ist dies Erhitzen unerlässlich, da selbst bei Gegen-

wart von Lauge die durch Rückbildung von Blau hervorgerufene Grünfärbung kurze Zeit vorherrscht. Erst wenn die schwach grüngelbe Farbe der Lösung anhält, ist der Endpunkt der Reaktion gekommen.

Dies Verfahren läßt sich ebenso auf die Cyanbestimmung im Gase ausdehnen. Die Resultate stimmen mit der später zu beschreibenden Drehschmidt-Burschellschen Methode (S. 1073) gut überein.

Nach Untersuchungen von Bernheimer und Schiff (Chem. Ztg. 26, 227; 1902) erhält man beim direkten Titrieren nach Knublauch andere, und zwar niedrigere Resultate als beim Glühen des nochmals abgeschiedenen Blaus und Wiegen des Eisenoxyds.

Diese Resultate werden von Lührig (Chem. Ztg. 26, 1039; 1902) bestätigt, der auch nach dem Verfahren von Nauss sowie von Leybold-Moldenhauer höhere Resultate als Knublauch erhält. Nach seiner Ansicht ist es noch nicht möglich, sich für eine Methode als die definitiv richtige zu entscheiden. Käufer und Verkäufer sind daher bis auf weiteres noch darauf angewiesen, über die zwischen ihnen anzuwendende Analysenmethode eine Vereinbarung zu treffen.

c) Nach der Methode von Moldenhauer und Leybold wird das Blau mit Natronlauge zersetzt, das gebildete Ferrocyanat mit Schwefelsäure eingedampft und bis zur Zerstörung des Ferrocyanat abgeraucht. Das Eisensulfat wird nun mit Zink und Schwefelsäure zu Oxydulsalz reduziert und mit Permanganat titriert.

Nach Auerbach (Journ. f. Gasbel. 39, 258; 1896) liefert die Methode zu hohe Resultate, weil in den alkalischen Auszügen der Massen außer den Ferrocyanaten oft noch andere Eisenverbindungen vorhanden sind.

d) Nach Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 35, 221 u. 268; 1892) werden 10 g Masse in einem 500-ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser und 1 g Ammoniumsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd dazugegeben, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde siedend erhalten. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln $\frac{1}{2}$ –1 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu und so viel Ammoniak, bis keine Fällung mehr erfolgt, um etwa gelöste Rhodan- oder Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, füllt bis zur Marke auf und gibt noch 8 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der festen Substanzen. Man schüttelt gut um und filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate bringt man 200 ccm, entsprechend 4 g Substanz, in einen 400-ccm-Kolben, setzt wenigstens 6 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spez. Gew. und 7 g Zinkstaub hinzu, um aus dem gebildeten Quecksilbercyanid das Quecksilber abzuscheiden und das Cyan in Ammoniumcyanid überzuführen, schüttelt einige Minuten gut um, gibt noch 2 ccm Kalilauge von 30% hinzu, um Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure zu verhüten, füllt bis zu 400 ccm auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Von dem Filtrate werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, zu überschüssiger n_{10} -Silberlösung (meist genügen 30 bis 35 ccm) in einen 400-ccm-Kolben gegeben, umgeschüttelt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das Cyan als Silbercyanid abzuscheiden. Nach dem durch Umschütteln zu befördernden Absitzen des Niederschlages wird bis zur Marke aufgefüllt, durchge-

schüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Zur Bestimmung des überschüssig angewendeten Silbers werden 200 ccm des Filtrates nach dem Volhardschen Verfahren mit $\frac{1}{20}$ Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Der Verbrauch dieser Lösung entspricht direkt dem überschüssigen Silber und ist von der angewandten ganzen Menge des letzteren abzuziehen.

Nach Burschell (Journ. f. Gasbel. 36, 8; 1893) kann das Rhodan vermittels salpetersauren Quecksilberoxyduls nicht vollständig aus der Lösung entfernt werden, weshalb er empfiehlt, wie bei der Knublauchschen Methode zunächst das Blau mit Alkali auszuziehen, es dann mit Eisensalzen wieder zu fällen, das so gereinigte Blau mit Quecksilberoxyd zu zersetzen, und das Cyan in der Cyanquecksilberlösung nach Drehschmidt zu bestimmen.

Lubberger (ebenda 41, 124; 1898) empfiehlt gleichfalls, das so gereinigte Blau, und nicht die Gasreinigungsmasse direkt, mit Quecksilberoxyd zu zersetzen, weil in der Masse neben Ferrocyan noch andere, nicht blaubildende und mit Eisensalzen nicht fällbare Cyanverbindungen vorkommen können, die beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Lösung gehen und Cyan liefern, welches nicht als Ferrocyan vorhanden ist. Er ist der Ansicht, daß die Drehschmidtsche Methode, in Verbindung mit der Blauextraktion, die zuverlässigsten und genauesten Werte liefert. Bei Bestimmungen von neun verschiedenen Gasreinigungsmassen erhielt er nach der ursprünglichen und der abgeänderten Methode Drehschmidt Differenzen zwischen 1,7–3,2%.

Feld (Journ. f. Gasbel. 46, 561, 603, 620, 642, 660; 1903) hat ein Verfahren zur Analyse der Gasmasse ausgearbeitet, bei dem ebenso wie nach Drehschmidt das Ferrocyan zunächst in Cyanquecksilber übergeführt wird. Das letztere zersetzt man mit Säure und destilliert den freigewordenen Cyanwasserstoff in Natronlauge. Nach der von Witzack (Journ. f. Gasbel. 47, 545; 1904) empfohlenen Ausführungsweise reibt man 0,5–2 g gepulverter Masse mit 1 ccm Normaleisenvitriollösung und 5 ccm n/8-Natronlauge 5 Minuten lang in glasierter Reibschale mit glasiertem Pistill, mischt mit 10 ccm n/3-Magnesiumchloridlösung und spült das Ganze mit heißem Wasser in einen 700-ccm-Rundkolben. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm n/3-Magnesiumchloridlösung und soviel Wasser, daß das Gesamtvolumen 150–200 ccm beträgt, kocht man 5 Minuten lang, fügt 100 ccm heiße n/10-Quecksilberchloridlösung hinzu und kocht nochmal 5–10 Minuten lang. Dann setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Tropftrichter und Tropfenfänger auf, schließt an letzteren einen Kühler an, dessen Vorstoß man in einen mit 10–15 ccm n/2-Natronlauge beschickten Kolben taucht, und destilliert 20 Minuten lang, nachdem man 30 ccm n/4-Schwefelsäure hat einfließen lassen. Nach beendeter Destillation titriert man den Vorlageninhalt nach Zusatz von 5 ccm n/4-Jodkaliumlösung mit n/10-Silberlösung bis zur gelben Trübung. 1 ccm verbrauchter Silberlösung entspricht 0,0140 ($\log = 0,14644 - 2$) g $K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O = 0,009564$ ($\log = 0,98064 - 3$) g $Fe_7(CN)_{18} = 0,005204$ ($\log = 0,71634 - 3$) g C_2N_2 . Das Verfahren gibt sehr genaue Resultate und ist leicht und schnell auszuführen. Es wird

zur Zeit als das Beste angesehen und allgemein angewandt. Es hat den Vorzug, daß tatsächlich alles Ferrocyan in Quecksilbercyanid übergeht, was bei dem Verfahren von Drehschmidt nicht der Fall ist. Man kann übrigens beide Verfahren miteinander vereinigen, indem man bis zur Destillation nach Feld arbeitet, aber anstatt die mit Quecksilberchlorid gekochte Lösung mit Säure zu destillieren, sie nach Drehschmidt weiter behandelt. 2 g Masse werden mit 1 ccm Normaleisenvitriollösung und 5 ccm n/8-Natronlauge verrieben, dann mit 10 ccm n/3-Magnesiumchloridlösung nochmals verrieben und mit heißem Wasser in einen 500-ccm-Kolben gespült. Man setzt 20 ccm n/3-Magnesiumchloridlösung zu, kocht 10–15 Minuten lang, fügt 100 ccm n/10-Quecksilberchloridlösung siedend zu und kocht nochmals 15 Minuten lang, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert. 250 ccm des Filtrats behandelt man im 500-ccm-Kolben 3 Minuten lang mit 2 g Zinkstaub, 7 ccm Ammoniak und 50 ccm n/8-Natronlauge, füllt zur Marke auf und filtriert. 250 ccm des Filtrats + 10 ccm n/4-Jodkaliumlösung titriert man schließlich mit n/10-Silberlösung nach Liebig, bis die gelbliche Trübung nach Zusatz von 5 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,27) nicht mehr verschwindet. Unter Innehaltung der angegebenen Verhältnisse ist der Prozentgehalt der Masse an $F_7(CN)_{18} = 2 \times \text{ccm Silberlösung} \times 0,0095635 \times 100$.

In ähnlicher Weise wie Feld arbeitet auch William (Journ. Soc. Chem. 31, 468; 1912), wendet jedoch statt des Quecksilberchlorids Kupferchlorid an. Die Masse wird mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit, mit Kalilauge aufgeschlossen, das Filtrat mit CuCl_2 gekocht und mit Schwefelsäure in Natronlauge destilliert.

Zur Analyse des nach dem Bueb-Verfahren erhaltenen Cyanschlammes ist folgendes Verfahren gebräuchlich:

50 g gut durchgerührten Cyanschlammes bzw. 10 g Cyanschlammpreßgut werden mit 50 ccm bzw. 100 ccm Kalilauge von 30° Bé unter Zusatz von ca. 200 ccm destilliertem Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und auf 1010 ccm aufgefüllt (10 ccm = Berücksichtigung des Volumens in der Trockensubstanz). Der gut durchgeschüttelte Kolbeninhalt wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, und vom Filtrat 25 ccm unter Zugabe von 50 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (100 Teile Säure vom spez. Gew. 1,84:1 l) mit Zinklösung austitriert. Bei den Verkaufsanalysen dürfen die Differenzen $\frac{1}{2}\%$ nicht übersteigen. Die Zinklösung wird folgendermaßen bereitet: 10,2 g reines Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq}$) werden mit 10 ccm Schwefelsäure von 60° Bé angesäuert (der geringe Säurezusatz macht die Titerlösung des Zinksulfates haltbarer) zu 1 l gelöst. Die Lösung wird auf eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium eingestellt, welche 10 g $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{ aq}$ im Liter enthält, und zwar werden hierbei 25 ccm Blutlaugensalzlösung unter Zusatz von 50 ccm destilliertem Wasser und 10 ccm verdünnter (s. oben) Schwefelsäure austitriert. Die Endreaktion wird mittels der Tüpfelmethode bestimmt. Hierbei wird zweckmäßig das Tupfpapier von Schleicher und Schüll Nr. 601 neben 1%iger Eisenoxydsalzlösung benutzt.

Anderson (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 532; 1914) hat das Verfahren geprüft und gefunden, daß die Maßverhältnisse genau innegehalten werden müssen, da sonst Fehler entstehen. Die Bestimmung des Endpunkts der Titration hält er für zu subjektiv und empfiehlt, lieber nach Feld-Witzeck zu arbeiten. Er verdünnt 20 g Schlamm auf 100, nimmt davon 20 ccm und behandelt sie in derselben Weise, wie vorher für 2 g Gasmasse beschrieben worden ist. Um in Cyanschlamme neben den löslichen Cyanverbindungen die Menge der festen Bestandteile zu bestimmen, werden nach Coleman (Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 209; 1915) zunächst von dem gut durchgeschüttelten Schlamm 50 ccm abgemessen und absitzen gelassen. In der überstehenden klaren Lösung ermittelt man den Gehalt an löslichem Ammoniumferrocyanid (A). Weitere 50 ccm der Probe schüttelt man mit 50 ccm Wasser durch und ermittelt wieder die löslichen Stoffe (B). Ist x die Anzahl Kubikzentimeter Flüssigkeit in den 50 ccm Schlamm vor der Verdünnung, so ist $(50 + x)$ die Flüssigkeitsmenge nach der Verdünnung. Unter der Voraussetzung, daß von den unlöslichen Körpern durch den Wasserzusatz nichts gelöst wird, ergibt sich: $x \cdot A = (50 + x) \cdot B$ und daraus $x = \frac{50B}{A-B}$. Das Volumen der festen Bestandteile in den 50 ccm ursprünglichen Schlammes ist $(50 - x)$.

In vielen Fällen wäscht man das Cyan aus dem Gas als lösliches Ferrocyanid mit Eisenoxydulhydrat und Soda oder Kalkmilch aus und erhält dann verunreinigte Lösungen von Natrium- bzw. Calciumferrocyanid. Um in diesen den Ferrocyanidgehalt zu bestimmen, behandelt man sie genau so wie den nach Knublauch erhaltenen, alkalischen Aufschluß der Gasreinigungsmasse.

Zur Bestimmung des Ferrocyanids im Gaswasser fällt Ronnet (Ann. chim. anal. appl. 16, 336; 1911) mit Eisenchlorid in salzsaure Lösung, filtriert das Blau ab, wäscht es, zersetzt mit 10%iger Kalilauge und titriert in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat nach De Haën (s. unten).

Die Fabrikation von Ferrocyankalium aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen wird allgemein nach D.R.P. 26 884 von H. Kunheim und H. Zimmermann ausgeführt. Zur Analyse des Ferrocyankaliumcalciums $K_2CaFeC_6N_6$, das hierbei resultiert und auch Handelsartikel sein kann, gibt man 1 g Substanz in ein Kölbchen oder Becherglas, versetzt mit $\frac{1}{2}$ g kohlen-saurem Natron, kocht auf und filtriert von dem gebildeten kohlen-sauren Kalk ab. Diese Lösung kann man nach De Haën (Ann. 90, 160; 1873) mit Kaliumpermanganat in der Weise titrieren, daß man die Flüssigkeit auf ca. 1 l verdünnt, mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf Permanganatlösung so lange zulaufen läßt, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Eine Permanganatlösung, welche 0,005 g Eisen anzeigt, entspricht pro Kubikzentimeter 0,02956 g ($\log = 0,47070 - 3$) $K_2CaFeC_6N_6$, d. h. 1 Fe = 5,912 g ($\log = 0,77173$) Doppelsalz.

Befürchtet man, daß bei der Behandlung mit Soda Substanzen in Lösung gehen könnten, die auf Kaliumpermanganat einwirken, so muß

man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuern, abdampfen, zum Schlusse in einer Platinschale die Salzmasse bis zum beginnenden Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure erhitzen und das Eisen mit Permanganat, wie bei der Moldenhauer-Leyboldschen Methode (S. 1072), bestimmen. Statt der Titration mit Permanganat kann man aus der Lösung auch das Eisen mit Ammoniak ausfällen und als Eisenoxyd bestimmen.

b) Handelsprodukte.

a) Das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), technisch auch gelbblausaures Kali genannt, $K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O$, krystallisiert in tetragonalen Prismen von bernstein- oder citronengelber Farbe.

Zur Bestimmung des Ferrocyangehaltes im käuflichen gelben Blutlaugensalz bedient man sich der oben erwähnten Methode von De Haën. Der Eisentiter der Permanganatlösung mit 7,5624 multipliziert, ergibt den Titer für krystallisiertes Blutlaugensalz.

Bei der Permanganat-Titration macht sich, worauf auch speziell Bollenbach (Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 687; 1908) aufmerksam macht, häufig ein Niederschlag von $K_2MnFe(CN)_6$ störend bemerkbar, der sich beim Weitertitrieren wieder auflöst. Durch genügende Verdünnung und starkes Ansäuern läßt sich dieser Niederschlag vermeiden. Da auch der Endpunkt der Titration sich nicht genügend scharf erkennen läßt, so hat Bollenbach das Verfahren folgendermaßen modifiziert: Die Kaliumferrocyanidlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Kaliumpermanganat so lange versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich rotviolett gefärbt ist. Dann gibt man einige Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu und titriert den geringen Überschuß an Kaliumpermanganat durch tropfenweise Zugabe von $n/_{20}$ -Ferrocyankaliumlösung zurück. Beim Eintropfen des Ferrocyankaliums in die zu untersuchende Lösung entsteht sofort eine grünlich blaue Wolke von Berlinerblau, die beim Umschütteln so lange verschwindet, als überschüssiges Permanganat vorhanden ist. Ist letzteres verbraucht, so erzeugt der erste Tropfen Ferrocyankalium dauernd grünblaue Färbung, die durch einen Tropfen Permanganat wieder zum Verschwinden gebracht wird. Der Umschlag ist scharf zu erkennen.

Rupp und Schiedt (Ber. 35, 234; 1902) oxydieren das Ferrocyankalium mit Jod. Etwa 0,4 g Ferrocyanalsalz werden in Wasser gelöst und mit 20 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung in einer verschlossenen Stöpselflasche 15 Minuten geschüttelt. Man läßt darauf 15—20 Minuten stehen und titriert das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurück.

Als Verunreinigungen im Ferrocyankalium können auftreten: Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat und Chlorkalium. Ersteres wird in der mit Salzsäure schwach angesäuerten wässerigen Lösung mit Bariumchlorid erkannt; Kaliumcarbonat macht sich durch Aufbrausen einer Lösung mit Säure bemerkbar, und Chlorkalium wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlorfreiem Quecksilberoxyd, Abfiltrieren und durch Versetzen mit Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt.

Nach Harold G. Colman (The Analyst. ref. in Journ. Gaslighting 1908, 171) befinden sich in dem Ferrocyankalium des Handels, das aus Gasreinigungsmasse hergestellt ist, stets einige Prozente Carbonylferricyanid $K_3FeCO(CN)_5$. Man kann diese Verbindung als ein Ferrocyankalium betrachten, in welchem ein Molekül KCN durch das Radikal CO ersetzt ist. Der Gehalt an Carbonylferricyanid in dem aus Gaswerken stammenden Produkt schwankt zwischen 2 und 5%.

Bei allen gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Ferrocyankaliums wird die Carbonylverbindung mitbestimmt, und die Resultate fallen dementsprechend zu hoch aus. Colman hat nun eine Trennungsmethode ausgearbeitet, die auf der Löslichkeit der Carbonylverbindung im mäßig verdünnten Alkohol beruht. Dazu wird die wässrige Lösung, die neutral oder alkalisch, aber nicht sauer sein darf, mit dem 4–5fachen Volumen Methylalkohol gefällt. In Lösung bleiben Carbonylferricyanid, Rhodanide, Sulfide und überschüssiges Alkali. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert, wäscht mit Methylalkohol aus und trocknet. Der Niederschlag, welcher das reine Ferrocyanid enthält, wird nun in Wasser gelöst und in bekannter Weise bestimmt.

Zur Bestimmung des Carbonylferricyans in Ferrocyanalkalilösungen versetzt man 100 g der Flüssigkeit mit 10 g Ätzkalk, spült nach 4–5 Stunden mit 300 ccm Wasser in einen Kolben, schüttelt, filtriert nach mehrstündigem Stehen und wäscht aus. Filtrat und Washwasser werden auf 100 ccm eingedampft, 35 g $CaCl_2$ und 3 g KCl zugesetzt, nach dem Abkühlen filtriert und der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen. Filtrat und Washwasser engt man auf 25 ccm ein, behandelt mit 10 ccm 10%iger Natronlauge und 2 ccm 10%iger Potaschelösung, filtriert das ausgeschiedene Calciumcarbonat ab und wäscht es aus. Filtrat und Washwasser verdünnt man auf 100 ccm, setzt 5 ccm 20%iger Schwefelsäure zu und titriert unter Tüpfeln mit einer Kupfersulfatlösung, die auf reines Carbonylferricyanalkalium eingestellt ist (Lecocq, Bull. Soc. Chim. Belg. 25, 72).

Das gelbe Blutlaugensalz findet ausgedehnte Verwendung in der Färberei, zur Darstellung von Berlinerblau und von Cyanalkalium.

b) Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, rotes blausaures Kali $\cdot K_3Fe(CN)_6$. Dieses Salz wird durch Oxydation des Ferrocyankaliums vermittlels Chlor, Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat oder des elektrischen Stromes erhalten. Es krystallisiert ohne Krystallwasser in monoklinen Prismen von roter Farbe, leicht löslich in Wasser. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Lösung dunkler und scheidet einen blauen Niederschlag ab. Das Salz findet in der Färberei sowie zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere Anwendung.

Zur Prüfung dieses Salzes auf seinen Cyangehalt reduziert man es zu Ferrocyanid, indem man eine Lösung von 2 g desselben in 100 ccm mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und hierauf so viel Eisenvitriollösung in kleinen Portionen zufügt, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, daß sich Eisenoxyduloxyd niedergeschlagen hat. Man verdünnt nunmehr die Lösung auf 500 ccm, filtriert 250 ccm gleich 1 g Substanz ab, und führt

nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Bestimmung nach De Haën aus. De Coquet (Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux 1917, Nr. 3) reduziert das Ferricyanid in alkalischer Lösung mit Aluminiumpulver, filtriert und titriert nach De Haën.

Zur Bestimmung von Ferro- und Ferricyan nebeneinander reduziert Mecklenburg (Zeitschr. f. anorg. Chem. 67, 322; 1910) das Ferricyan mit Jodkalium bei Gegenwart eines Zinksalzes zu Ferrocyan und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfat. Das zu untersuchende Salz wird in 500—750 ccm Wasser gelöst und mit 10 bis 15 ccm HCl (spez. Gew. 1,19), 10—15 g KCl, 10—20 ccm 10⁰/₁₀iger Jodkaliumlösung und 10 ccm molarer Zinksulfatlösung versetzt. Man läßt 3 Minuten lang mit trocken eingesetztem Glasstopfen stehen, gibt dann Stärkelösung und soviel n₁₀-Thiosulfatlösung hinzu, bis fast alles Jod verbraucht ist, dann läßt man nochmals 3 Minuten lang stehen und titriert fertig. Die gefundene Jodmenge ist dem Ferricyan äquivalent. In einer zweiten Probe des zu untersuchenden Salzes oxydiert man das Ferrocyan mit Permanganat zu Ferricyan, zerstört den Permanganatüberschuß und bestimmt die Gesamtmenge des Ferricyans wie vorbeschrieben. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt das Ferrocyan.

Dies vorbeschriebene, jodometrische Verfahren läßt sich nicht anwenden, wenn Ferriionen zugegen sind, da diese ebenfalls Jod abscheiden. Nach Müller und Seidel (Zeitschr. f. anal. Chem. 53, 416; 1914) läßt sich das jedoch durch Zusatz von Fluorkalium vermeiden, da dieses mit Ferrisalzen komplexe, schwer lösliche Salze der Formel M_3FeF_6 bildet. Zu 25 ccm einer $\frac{1}{10}$ molaren Ferricyanlösung setzt man erst 2 ccm Fluorkaliumlösung (38,6⁰/₁₀ig), dann 5 g $ZnSO_4 + 7 aq.$ und 3 g KJ hinzu und arbeitet im übrigen wie oben ausgeführt.

Enthält die Ferricyanlösung einfache Cyanverbindungen, dann säuert man mit Schwefelsäure an und treibt den Cyanwasserstoff bei 50⁰ mit einem Kohlendioxydstrom aus, der durch Permanganatlösung von reduzierenden Gasen befreit worden ist. Den Cyanwasserstoff kann man durch Absorption in Silbernitratlösung bestimmen. Sollten auch Ferrisalze zugegen sein, so wird vor dem Austreiben mit CO₂ Fluorkalium zugesetzt.

Ferrocyan läßt sich als Ferricyan nach vorheriger Oxydation bestimmen, die man nach De Koninck und Joassart durch Kaliumbromat ausführt: $6 K_4Fe(CN)_6 + KBrO_3 + 6 HCl = 6 K_3Fe(CN)_6 + KBr + 6 KCl + 3 H_2O$. Die zu titrierende Lösung muß dabei bezüglich HCl etwa normal sein. Gegen Ende der Reaktion tüpfelt man mit Ferriammoniumsulfatlösung. Man kann auch mit Permanganatlösung bis zur Rotfärbung versetzen und den Überschuß mit Ferrosulfatlösung bis zum Umschlag in Blaugrün zurücktitrieren. Müller und Diefenthaler (Zeitschr. f. anal. Chem. 51, 21; 1912) wollen das Ferrocyan mit Vanadinsäure in saurer Lösung oxydieren und das entstandene Ferricyan jodometrisch bestimmen.

c) Ferrocyanatrium, gelbblausaures Natron, $Na_4Fe(CN)_6 + 10 H_2O$. Das in gelben, monoklinen Säulen krystallisierende Salz ist ebenfalls Handelsartikel. Erhalten wird es aus der Ferrocyancalciumlauge, welche, wie oben angegeben, beim Behandeln der Gasreinigungsmasse mit

Ätzkalk gewonnen wird. Aus dieser Lauge wird der Kalk vermittlems Soda als kohlenaurer Kalk abgesehieden und die entstehende Ferrocyanatriumlösung zur Krystallisation abgedampft. Das Salz wird in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz untersucht. Aus der Buebschen Blaumasse läßt es sich direkt durch Umsetzen mit Ätznatron gewinnen.

Außer Ferrocyankalium und Ferrocyanatrium sind drei Ferrocyankalium-Natriumdoppelverbindungen mit drei verschiedenen Verhältnissen zwischen Kalium und Natrium existenzfähig. Die Untersuchung derartiger Salze bietet keine Schwierigkeiten. Der Ferrocyan-gehalt wird nach De Haën festgestellt, Kalium und Natrium in be-kannter Weise bestimmt.

Unlösliche Ferrocyanide verwandelt man zuvor durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali oder bei Vorhandensein von Berlinerblau mit Kali-lauge in Ferrocyankalium. Man kann sie auch durch Kochen mit Quecksilber in Cyanquecksilber umsetzen und letzteres analysieren.

Zur Analyse von Ferrocyankupfer empfiehlt Leuba (Ann. chim. anal. appl. 10, 218; 1905) 0,3–0,5 g Substanz fein zerrieben, mit 5%iger Oxalsäurelösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler zu erhitzen: $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2 \text{CuC}_2\text{O}_4 + 6 \text{HCN}$. Die Lösung wird filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit dem Filtrat vereinigt eingedampft. Man bestimmt darin Fe und Cu in üblicher Weise.

Um Berlinerblau zu untersuchen, kocht Coffignier (Bull. Soc. chim. [3] 31, 391) 2 g davon mit gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Propylalkohol bis zur Lösung, füllt nach dem Abkühlen mit dem gleichen Gemisch auf 200 cem auf, filtriert und fällt einen aliquoten Teil mit Wasser. Das Blau wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Aluminiumsulfat erschwert die Lösung des Blau, Schwerspat und Kaolin dagegen nicht.

II. Andere komplexe Cyanide.

Wie bereits H. Rose gefunden hat, zerlegt gefälltes Quecksilberoxyd die meisten komplexen Cyanide, wie Kaliumnickelcyanid, Kaliumzinkcyanid, die Ferro- und Ferricyanverbindungen, jedoch nicht die Kobaltcyanverbindungen, in der Art, daß alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen. Zur Bestimmung des Cyans kocht man das Doppelcyanid mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt, wenn die Oxyde sich nicht abfiltrieren lassen, Alaunlösung hinzu, oder, wenn dies nicht zugänglich ist, nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl., I, 497) Salpetersäure, bis die alkalische Reaktion beinahe verschwunden ist, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Im Filtrate wird nach Zusatz einer genügenden Menge Natriumbicarbonat das Cyan nach der Methode Fordos und Gélis (S. 1058) ermittelt. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so dampft man das Filtrat, dem in diesem Falle natürlich vorher kein Alaun zugesetzt werden darf, mit Salzsäure zur Trockne ab, so daß die Salpetersäure und Cyanwasserstoff-

säure vollständig ausgetrieben werden, und trennt in der Salzmasse in bekannter Weise die Alkalien vom Quecksilber. Bei Cyanzink-Cyankalium ist, wie schon oben erwähnt, zur Cyanbestimmung eine Trennung des Zinkoxydes nicht nötig; man kann die Lösung mit Natriumbicarbonat versetzen und ohne weiteres das Cyan mit Jod titrieren.

Die Doppelcyanide derjenigen Metalle, deren Sulfide in Cyanid unlöslich sind, lassen sich auch in einfacher Weise dadurch bestimmen, daß man sie mit Schwefelnatrium in geringem Überschuß versetzt, diesen durch Bleicarbonat wegnimmt und in dem Filtrat das Cyanid wie gewöhnlich titriert.

D. Rhodanverbindungen.

Rhodanammonium, NH_4CNS . Das Rhodanammonium wird als Nebenprodukt beim Aussüßen der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen gewonnen. Die synthetische Darstellung desselben aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist so lange ohne Bedeutung, als die als Nebenprodukte gewonnenen Rhodansalze den Bedarf decken können.

Rohmaterialien: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen. Zur Rhodanbestimmung werden 50 g der ursprünglichen Masse in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser über Nacht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur digeriert. Hierauf wird bis zur Marke aufgefüllt und noch 30 ccm Wasser zugegeben, entsprechend 50 g Masse. Das Ganze wird gut umgeschüttelt und filtriert. 50 ccm dieser Lösung, entsprechend $2\frac{1}{2}$ g Substanz, werden hinreichend mit Bariumchlorid versetzt, erhitzt und das entstehende Bariumsulfat abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure stark angesäuert und erhitzt, wobei, wie Volhard (Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 282; 1879) und später Alt (ebenda 31, 349; 1892) gefunden haben, der Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure sich in kurzer Zeit zu Schwefelsäure oxydiert und mit dem in Lösung befindlichen Bariumion Bariumsulfat bildet. Zur Vertreibung der dabei freiwerdenden Blausäure erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, verdünnt mit heißem Wasser und bringt das abfiltrierte Bariumsulfat zur Wägung. 1 Molekül Bariumsulfat entspricht 1 Molekül Rhodanwasserstoffsäure. Alt hat nach dieser Methode bei reinen Rhodanverbindungen gute Resultate erhalten.

Das Verfahren ist nur zulässig, wenn in der Lösung außer schwefelsauren Salzen und Rhodansalzen nicht noch sonstige Schwefelverbindungen, die mit Salpetersäure zu schwefelsauren Salzen oxydiert werden können, vorhanden sind.

Die von Volhard (Lieb. Ann. 190, 160; 1878) vorgeschlagene Bestimmung des Rhodans durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung gibt zu niedrige Werte, da nicht alles oxydiert wird (vgl. Klason (Journ. f. prakt. Chem. 36, 74; 1887), Großmann und Hölter (Chem. Ztg. 33, 348; 1909), Masino-Donnaz (ebenda S. 1173)).

Sollten schweflig- oder unterschweflige Salze vorhanden sein, so kann man die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür nieder-

schlagen. Man versetzt zu diesem Zwecke 50 ccm der Lösung mit verdünnter Kupfervitriollösung, ca. 1 g Kupfervitriol enthaltend, und verdünnt auf ca. 100 ccm, worauf man schweflige Säure in die Flüssigkeit einleitet und einige Zeit stehen läßt. Hierbei wird die Rhodanwasserstoffsäure als weißes Kupferrhodanür, CuCNS , niedergeschlagen. Man läßt dieses bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzen, filtriert, mengt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag samt der Filterasche mit gepulvertem reinen Schwefel und glüht im Wasserstoffstrom über einfacher Flamme bis zu konstantem Gewichte. Das Verfahren liefert befriedigende, meist etwas zu niedrige Resultate, weil das Kupferrhodanür nicht absolut unlöslich ist. 1 Molekül Kupfersulfür entspricht 2 Molekülen Rhodanwasserstoffsäure.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Chlorion empfiehlt C. Mann (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 668; 1889), die Lösung des Rhodansalzes mit Kupfervitriollösung zu vermischen und so lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis der entstehende Niederschlag anfängt, braun zu werden, wobei nicht sämtliches Kupfer niedergeschlagen werden darf, andernfalls nochmals Kupfervitriollösung zugesetzt werden muß. Man filtriert ab und wäscht aus. In dem Niederschlag befindet sich die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür und in dem Filtrate das Chlorion, das man mit Silberlösung bestimmt. Mann erhielt in 2 Fällen, in denen er zu je 5 g reinem Rhodanammonium 0,302 g bzw. 0,053 g Chlorammonium zugesetzt hatte, 0,607 und 0,104 g Silber als Chlorsilber statt der berechneten 0,609 und 0,107 g.

Nach Volhard (ebenda 18, 282; 1879) kann die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure durch Salpetersäure auch zur Bestimmung von Chlorion neben Rhodanion benutzt werden. Will man sich dieses Verfahrens zur Bestimmung des Chlorions bedienen, so löst man 2–3 g der Rhodanverbindung in 400–500 ccm Wasser, erhitzt im Wasserbad und setzt in kleinen Anteilen Salpetersäure zu, solange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Man läßt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydsalzlösung keine Reaktion auf Rhodan mehr gibt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan- und Cyanverbindungen, und nun kann mit Silberlösung die Chlorionbestimmung ausgeführt werden. Hierbei soll keine merkliche Menge von Chlor entweichen.

Treadwell und Mayr (Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 127; 1915) bestimmen Rhodanion neben Chlorion in folgender Weise: Man stellt zunächst eine $\frac{n}{5} - \frac{1}{6}$ -Lösung des zu untersuchenden Salzes her und titriert darin Chlor- und Rhodanion zusammen nach Volhard. Dann bringt man 10 ccm der Lösung in eine 1-l-Flasche mit eingeschliffenem Tropftrichter, setzt dazu 50 ccm $\frac{n}{5}$ -Kaliumbromatlösung und 10 ccm bis 15 ccm 10%iger Bromkaliumlösung, verschließt und evakuiert. Darauf läßt man $\frac{1}{2}$ des Volumens an Salzsäure (1,19 spez. Gew.) eintreten, schüttelt, läßt 10–15 Minuten stehen und bringt eine konzen-

trierte Lösung von 2–3 g Jodkalium ein, ohne gleichzeitig Luft einströmen zu lassen, schüttelt tüchtig und titriert das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat und Stärkelösung. Ist neben Rhodan Schwefelwasserstoff zugegen, so bestimmt man diesen wie gewöhnlich jodometrisch und darauf in einer zweiten Probe beide zusammen in der vorbeschriebenen Weise.

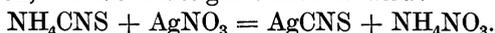
Zur Trennung von Rhodan-, Cyan- und Chlorion voneinander bringt man nach Rupp (Arch. Pharm. 243, 458; 1905) die zu prüfende Lösung, die keine Ammoniumsalze enthalten darf, mit normaler Kalilauge und Jodlösung in eine Stöpselflasche, läßt mehrere Stunden in der Kälte oder 30 Minuten auf dem Wasserbad stehen, säuert (nach dem Abkühlen) mit Salzsäure an und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat und Stärke zurück. Man bestimmt dadurch CN und CNS zusammen, und zwar ist $1 \text{ KCN} = 2 \text{ J}$ und $1 \text{ KCNS} = 8 \text{ J}$.

Eine zweite Probe läßt man mit Jodlösung und 2 g Bicarbonat 4 Stunden lang stehen, säuert an und titriert den Jodüberschuß zurück. Dabei bestimmt man nur Rhodanion.

In einer dritten Probe titriert man schließlich Rhodan-, Cyan- und Chlorion zusammen nach Volhard.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Cyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure titriert man das Cyanion, wie S. 1059 angegeben, mit Silberlösung; in einer anderen Portion führt man das Ferrocyan nach der S. 1072 angegebenen Methode in Ferrosulfat über, das man mit Permanganat titriert. In einer dritten Portion oxydiert man das Rhodanion mit Salpetersäure, wie angegeben, und bestimmt das Bariumsulfat.

Das Rhodanammonium bildet farblose, in Wasser zerfließliche Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 159° . Die Bestimmung des Rhodans in reinen, chlorfreien Rhodanverbindungen erfolgt nach Volhard (Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 242; 1874), indem man eine Lösung herstellt, welche ungefähr 0,1 g Rhodanwasserstoffsäure in 100 ccm enthält, dieselbe mit Salpetersäure ansäuert und mit chlorfreiem Eisenalaun versetzt. In diese rote Lösung läßt man nun so lange $n/_{10}$ -Silberlösung einfließen, bis die Flüssigkeit farblos wird:



Die Bestimmung des Ammoniaks im Rhodanammonium durch Destillation kann nicht durch Kochen mit Ätzalkalien erfolgen, weil diese auch aus Rhodanwasserstoffsäure Ammoniak entwickeln. In diesem Falle muß zur Entbindung des Ammoniaks gebrannte Magnesia verwendet werden, welche ohne Einwirkung auf die Rhodangruppe ist.

Das Rhodanammonium bildet den Ausgangspunkt für die anderen Rhodanverbindungen.

Rhodankalium, KCNS, wird aus Rhodanammonium durch Behandeln desselben mit Pottasche erhalten. Es bildet farblose, lange Säulen, die an den Enden vierflächig zugespitzt sind. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Die Bestimmung des Rhodans erfolgt wie bei Rhodanammonium.

Rhodansalze finden in der Färberei und Zeugdruckerei Anwendung.

E. Cyanamidverbindungen.

Das Cyanamid und seine wichtigsten Verbindungen sind in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt worden, werden aber erst seit etwa 15 Jahren industriell dargestellt. Das wichtigste Erzeugnis dieser Gruppe ist das Calciumcyanamid, der Kalkstickstoff (Frank und Caro) bzw. Stickstoffkalk (Polzenius), dem die Formel CNNCa zukommt. Beide Erzeugnisse sind in chemischer Beziehung dasselbe, nämlich mehr oder weniger verunreinigtes Calciumcyanamid.

Die Hauptverwendung des Calciumcyanamids ist die als Stickstoffdünger, daher hat man sich zur Bewertung gewöhnlich mit der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl begnügt (s. S. 1120 und Bd. I, 796). Außerdem kann man noch den Gehalt an unverändertem Carbid, Cyanamid, Dicyandiamid (Pflanzengift!) und Harnstoff bestimmen.

Die Gegenwart von Calciumcarbid stellt man nach Morpurgo (Mitt. d. k. k. Techn. Versuchsamts Heft 1, 1914) durch Temperaturerhöhung beim Behandeln mit Wasser fest. 50 g Kalkstickstoff werden im 150-ccm-Kolben mit 100 ccm Wasser übergossen und ein Stopfen mit einem in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer eingesetzt. Tritt ein Steigen der Temperatur des Kolbeninhalts ein, so ist Carbid zugegen. (Die Methode ist prinzipiell falsch, da wegen des stets vorhandenen Ätzkalks mit Wasser immer eine Temperaturerhöhung eintritt.) Um das Carbid zu bestimmen, bringt man nach Kirchhoff (Chem. Ztg. 36, 1058; 1912) 100 g Substanz in eine trockne zweihalsige Flasche und setzt auf deren einen Hals einen Tropftrichter mit 300 ccm acetylengesättigter Kochsalzlösung. Den anderen Hals verbindet man mit einem in $\frac{1}{2}$ ccm geteilten Eudiometerrohr, das in acetylengesättigter Kochsalzlösung steht. Die Flasche stellt man in Wasser und läßt die Sole langsam zufließen. Nach dem Abfließen wartet man eine Viertelstunde, liest ab, zieht vom gemessenen Gasvolumen 300 ccm ab und reduziert den Rest auf 0° und 760 mm. 1 l Acetylen entspricht 2,9035 ($\log = 0,46292$) g Calciumcarbid.

Das Cyanamid gibt mit Silbernitrat ein in Ammoniak unlösliches gelbes Salz Ag_2CN_2 und kann als solches bestimmt werden. Perotti (Rendi Conti soc. chim. Roma 192, 1904; Gaz. chim. ital. 35, II, 228) macht eine gemessene Menge $n/_{100}$ -Silbernitratlösung mit Ammoniak schwach alkalisch, läßt eine gemessene Menge der Cyanamidlösung zufließen, erwärmt auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht mit sehr schwacher Ammoniaklösung nach und titriert den Silberüberschuß nach Volhard zurück. Kappen (Landw. Versuchsst. 70, 445) stellt eine Kalkstickstofflösung in Wasser her, filtriert und gibt soviel des Filtrats, wie 0,2 g Kalkstickstoff entspricht, in einen 200-ccm-Kolben. Die Lösung wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, 5 ccm $2,5^{\circ}/_0$ ige Ammoniaklösung und 50 ccm $n/_{10}$ -Silberlösung zugesetzt, zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und filtriert. Dann bestimmt man in 100 ccm des Filtrats den Silberüberschuß. Enthält die Substanz Chlorverbindungen, so müssen diese in salpetersaurer Lösung durch

Titration ermittelt und vom Cyanamid in Abzug gebracht werden. Nach Caro und Schück (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **23**, 2407; 1910) genügt diese Art der Bestimmung nicht, sondern muß durch eine Stickstoffbestimmung im Cyanamidsilber ergänzt werden. Der Analysengang, gleichzeitig zur Bestimmung des Dicyandiamids bestimmt, ist folgender: Die verdünnte Lösung der zu prüfenden Substanz (10 g Kalkstickstoff auf 500 ccm Wasser) wird mit Ammoniak versetzt, bis sie stark danach riecht, und mit Silberacetatlösung (100 g Silberacetat + 400 g 10%iges Ammoniak zum Liter aufgefüllt) im Überschuß versetzt. Der Niederschlag von Silbercyanamid wird auf einem N-freien Filter gesammelt, mit Wasser von NH_4 -Salzen befreit, getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit 10%iger Kalilauge im Überschuß versetzt und so lange eingedampft, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der Niederschlag von Dicyandiamidsilber wird dann auf ein N-freies Filter gebracht, gewaschen und nach Kjeldahl verbrannt.

Grube und Krüger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **27**, 326; 1914) befürchten, daß beim Ausfällen des Cyanamidsilbers in ammoniakalischer Lösung Polymerisation eintritt, sie fällen daher in saurer Lösung und setzen nachher Ammoniak zu. Brioux und Weston und Ellis (*The Analyst* **34**, 366) fällen das Cyanamidsilber ähnlich wie Caro, lösen es darauf in Salpetersäure und bestimmen in der Lösung das Silber nach Volhard. Auch Stutzer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **29**, 417; 1916) behält Caros Analysengang bei, verwendet aber keinen wässrigen Auszug von Kalkstickstoff, sondern schüttelt 10 g desselben mit 10 ccm Alkohol (94%) 2 Stunden lang und arbeitet sonst wie beschrieben. Liechti und Truninger (*Chem. Ztg.* **40**, 365; 1916) empfehlen dagegen 10 g Substanz mit 800 ccm Wasser und 140–145 ccm 10%iger Salpetersäure 2 Stunden lang zu schütteln und dann nach Caro weiter zu arbeiten.

Ist der Gehalt des Kalkstickstoffs an Dicyanamid sehr hoch, so findet man nach Hager und Kern (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **29**, 309; 1916) bei Anwendung von Caros Verfahren zu niedrige Werte. Sie empfehlen (ebenda **30**, 53; 1917) folgenden Gang: 5 g Substanz werden mit 100 ccm 95%igen Alkohol mehrere Stunden lang geschüttelt und darauf filtriert. Man gibt in zwei größere Bechergläser je 40 ccm des Filtrats und verdünnt mit 150 ccm Wasser. Im ersten Becherglas fällt man das Cyanamid mit Ammoniak und Silbernitrat unter Zusatz von 2–3 Tropfen Natriumphosphatlösung und bestimmt im Niederschlag den Stickstoff nach Kjeldahl. Im zweiten Becherglas werden durch Zusatz von Phenolphthalein Cyanamid und Dicyandiamid zusammen mit Silbernitrat unter Eintropfen von 5–10%iger Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion ausgefällt. Nach gutem Umrühren filtriert und wäscht man den Niederschlag und verbrennt ihn noch feucht nach Kjeldahl. Stutzers Verfahren gibt nach ihren Untersuchungen zu niedrige Werte. Kappen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **31**, 31; 1918) hat aber gefunden, daß das Verfahren von Hager und Kern bei Gegenwart von Harnstoff viel zu hohe Werte liefert, auch nach Caro soll man etwas zu hohe Zahlen erhalten. Nach Kappens Ansicht ist zur Zeit noch kein brauchbares Verfahren bekannt.

Hene und van Haaren (Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 129; 1918) geben dagegen einen Untersuchungsgang an, der auch bei Gegenwart von Harnstoff anwendbar sein soll. Man stellt 200 ccm Lösung her, die 0,2 g N enthält und fällt mit 20 ccm 10%iger Silberlösung und 30 ccm 10%iger Kalilauge. Der Niederschlag enthält sämtliches Cyanamid und Dicyandiamid neben etwas Harnstoff. Er wird ausgewaschen, in 150 ccm Wasser verteilt, mit möglichst wenig Salpetersäure in Lösung gebracht und auf 200 aufgefüllt. 100 ccm fällt man mit 2 ccm Silberlösung und 15 ccm Kalilauge. Der Niederschlag enthält nur Cyanamid und Dicyanamid und wird nach Kjeldahl verbrannt. In den restlichen 100 ccm fällt man mit Silberlösung und Ammoniak das Cyanamid und bestimmt im Niederschlag den Stickstoff.

Zur Bestimmung von Cyanamid, Dicyanamid und Harnstoff schütteln Caro und Schück (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 2410; 1910) 7 g Substanz mit 400 g Wasser $2\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 20° und füllen auf 500 auf. 250 ccm des Filtrats werden mit Ammoniak und Silberacetatlösung versetzt, auf 400 ccm aufgefüllt, filtriert und im Niederschlag der Stickstoff bestimmt (Cyanamid). 300 ccm des Filtrats versetzt man mit Kalilauge, kocht und füllt nach dem Abkühlen auf 400 auf. Nach dem Filtrieren verbrennt man den Niederschlag nach Kjeldahl (Dicyandiamid). 300 ccm des Filtrats dampft man ein, entfernt überschüssiges Silber mit Schwefelwasserstoff und letzteren mit Kohlensäure. Dann füllt man auf 400 auf, dampft 100 ccm davon ein und bestimmt darin den Stickstoff (Harnstoff).

Die Bestimmung von Cyaniden in Kalkstickstoff führt man nach Felds Verfahren (Journ. f. Gasbel. 564, 1903) aus, indem man 1–2 g Substanz mit Bleinitratlösung destilliert, das Destillat in Natronlauge auffängt und es nach Liebig-Denigés titriert. Enthält die Substanz Calciumcarbid, so muß das Destillat vor dem Titrieren mit Dampf von Acetylen befreit werden (Caro).

Boden¹⁾.

Von

Prof. Dr. E. Haselhoff,

Vorsteher der landwirtsch. Versuchsstation in Harleshausen (Cassel).

Nach der Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirtschaftlichen Bearbeitung unterscheiden wir zwei Hauptarten von Böden, nämlich Mineral- und Moorböden; die ersteren zeichnen sich vorwiegend durch einen hohen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, die letzteren durch einen hohen Gehalt an organischen Stoffen aus.

Bei der großen Verschiedenheit dieser beiden Bodenarten in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit ist es erklärlich, daß auch die Art und Weise der Untersuchung eine verschiedene sein muß. Die Untersuchung der Mineralböden ist in neuerer Zeit wenig, diejenige der Moorböden dagegen besonders von der Moorversuchsstation Bremen eifrigst gefördert worden. Die früheren Untersuchungen beschäftigen sich fast ausschließlich mit Mineralböden. Auf Grund der von Liebig ausgesprochenen Ansicht, daß die Pflanze ihre Nahrung aus der Atmosphäre und dem Boden entnehme, und daß eine Vegetation nur dann auf einem Boden möglich sei, wenn dieser die Aschenbestandteile der Pflanze enthalte, glaubte man aus dem durch die chemische Untersuchung festgestellten Gehalt an Pflanzennährstoffen Schlüsse auf die Fruchtbarkeit des Bodens ziehen zu können. Die Folge davon war, daß der chemischen Analyse des Bodens besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Man

¹⁾ J. König, Die Untersuchungen landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, Berlin, Paul Parey, 1911. — E. Haselhoff, E. Wolffs Anleitung zur chemischen Untersuchung landw. wichtiger Stoffe, Berlin, Paul Parey, 1899. — E. Haselhoff, Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden, Leipzig, G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung, 1920. — F. Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, Berlin, Paul Parey, 1914. — H. W. Wiley, Official and provisional methods of Analysis, Washington, Government printing office, 1918. — A. D. Hall, Englische Übersetzung dieses Kapitels der letzten Ausgabe. — Ruyter de Wildt, Privatmitteilung über holländische Untersuchungsmethoden und Gecodificeerde Voorschriften voor Groondondezoeck, Buitenzorg, 1913. — Methodenbuch des Verbandes landw. Versuchsstationen in Österreich, Wien, 1913. — K. Gedroiz, Arbeitsmethoden der chemischen Bodenanalyse am landw. chemischen Laboratorium in St. Petersburg. Földtani Közlöny, 42. 604; 1912. — C. A. Mitscherlich, Bodenkunde für Land- und Forstwirte, Berlin, Paul Parey, 1913. — E. Ramann, Bodenkunde, Berlin, J. Springer, 1911. — P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf, 1918.

sah jedoch bald ein, daß man den Wert der chemischen Untersuchung eines Bodens für die Beurteilung der Fruchtbarkeit desselben überschätzt hatte, daß neben dem Gehalt an Pflanzennährstoffen auch noch andere Faktoren bei der Fruchtbarkeit des Bodens mitsprachen, und dieses führte zu der mechanischen und physikalischen Untersuchung der Böden. Immerhin kann uns aber die chemische Bodenanalyse, besonders in Verbindung mit dem Vegetationsversuche, wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Bodens geben.

Da die im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in einem sehr verschiedenen Löslichkeitszustande befinden, so ist es einleuchtend, daß das Resultat der Analyse in hohem Grade von der Art des Lösungsmittels, welches man in Anwendung bringt, abhängig sein muß. Ein gleichmäßiges Verfahren bei der Bodenanalyse ist daher zur Erlangung allgemein vergleichbarer Resultate unbedingt notwendig. Ich werde im nachfolgenden die vom Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche getroffenen Vereinbarungen zugrunde legen. Ferner ist es selbstverständlich, daß die nachher angegebenen Untersuchungsmethoden nicht immer sämtlich Anwendung finden müssen; um hierfür einen Anhalt zu gewähren, will ich nachfolgend die Fragen, welche bei der Bodenuntersuchung vorzugsweise beachtet werden müssen, nach F. Wahnschaffe kurz angeben:

1. Das gesamte Bodenprofil, soweit es für die Pflanzenernährung von Wichtigkeit ist (zumeist die Ackerkrume, der flachere und tiefere Untergrund), ist bei der Untersuchung zu berücksichtigen.
2. Alle drei Bodenschichten (die Ackerkrume stets, sofern sie nicht dem Moorboden entstammt) sind möglichst der mechanischen Analyse (Körnung mit dem Siebe und Schlämmanalyse) zu unterwerfen, da hierdurch Aufschluß über die physikalischen Eigenschaften und die mechanische Mischung des Bodens erhalten wird.
3. Für die Beurteilung des Untergrundes ist die Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäurem Kalk und an Ton von Wichtigkeit.
4. Sollen die Schichten des Untergrundes zu Meliorationszwecken verwertet werden, so sind sie auf die für das Pflanzenwachstum nützlichen und schädlichen Stoffe zu untersuchen; erstere sind vornehmlich kohlensaurer Kalk und Phosphorsäure, letztere schwefelsaures Eisenoxydul, freie Schwefelsäure und Schwefeleisen.
5. Bei allen chemischen und physikalischen Untersuchungen der Ackerkrume ist stets der bei 105° getrocknete Feinboden (unter 2 mm Durchmesser) anzuwenden, und die Resultate sind darauf zu beziehen.
6. Was die Abscheidung der Bodenkonstituenten betrifft, so ist in dem bei 105° getrockneten Feinboden der Ackerkrume der Gehalt an Kalk, Ton, Humus und Sand festzustellen.
7. Die Bestimmung des Stickstoffs ist, abgesehen von den Moorböden, nur in der Ackerkrume auszuführen.
8. Für die Bestimmung der Pflanzennährstoffe sind den zu stellenden Fragen entsprechend Auszüge herzustellen: 1. mit kochender konzentrierter Salzsäure, 2. mit verdünnter Salzsäure, 3. mit Kohlen-

säure gesättigtem Wasser, 4. mit Citronensäure, 5. mit destilliertem Wasser. Es sind in erster Linie Kalk, Magnesia, Kali, Phosphorsäure und Schwefelsäure zu bestimmen; erst in zweiter Linie sind Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Natron zu berücksichtigen.

9. Zur Bestimmung der unmittelbar zur Verfügung stehenden Pflanzennährstoffe ermittelt man für Kali nach Rümpler (Landw. Versuchsst. 55, 1; 1901) den in Kalkwasser löslichen Anteil daran und für Phosphorsäure diejenige Menge, welche in Citronensäure oder Essigsäure löslich ist.

10. Die Bestimmung des Knopschen Absorptionskoeffizienten erfolgt nur bei Oberkrumen in dem lufttrockenen Feinboden.

11. Von den physikalischen Untersuchungen sind in erster Linie die Wasserkapazität (wenn möglich auf freiem Felde), die Capillarität und Hygroskopizität, mit dieser der Gehalt an Kolloiden zu berücksichtigen.

A. Mineralboden.

I. Probenahme.

Die Aufnahme der Bodenproben geschieht je nach der Größe der Fläche (eine möglichst gleichmäßige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung voneinander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleich tiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bzw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswertes handelt, sorgfältig gemischt und von der Mischung ein geeignetes Quantum zur Untersuchung verwendet. Wenn es sich um Bodenprofile handelt, wird man stets typische Einzelproben und keine gemischten Durchschnittsproben untersuchen.

In England werden die Bodenproben stets bis zu 9 Zoll Tiefe entnommen, wenn sich nicht schon früher eine scharfe Abgrenzung von Ober- und Untergrund zeigt. In Amerika geht man bis zu 6 Zoll Tiefe oder bei gleichmäßiger Beschaffenheit des Bodens bis zu 12 Zoll Tiefe; in größerer Tiefe wird auch bei unveränderter Beschaffenheit eine besondere Probe entnommen.

Bei der Probenahme bedient man sich zweckmäßig des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers.

Behufs vollständiger Untersuchung des Bodens müssen wenigstens 4–5 kg Boden zur Verfügung stehen, welche an der Luft oder in einem mäßig erwärmten Trockenschrank bei 30–40°, stets gegen Staub usw. sorgfältig geschützt, ausgetrocknet werden.

Es empfiehlt sich auch, das Gewicht eines bestimmten Bodenvolumens in natürlicher Lagerung zu bestimmen, um eine Umrechnung des prozentigen Gehaltes auf die Bodenfläche zu ermöglichen.

Bei der Probenahme sind zugleich sorgfältige Notizen zu sammeln über:

a) den geologischen Ursprung und die petrographische Beschaffenheit des Bodens,

b) die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes sowie womöglich über die Beschaffenheit der tieferen Schichten, wobei die Art der Bodenbildung zu berücksichtigen ist,

c) die klimatischen Verhältnisse, namentlich auch über die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel,

d) die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren,

e) die Art und Menge der stattgehabten Düngung,

f) die in den vorhergehenden Jahren wirklich erzielten Erträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen,

g) die Beurteilung des Bodens durch den praktischen Landwirt (Beschaffenheit, Ertragsfähigkeit usw.),

h) Grundwasserstand, Neigung des Bodens usw.

Aus dem lufttrockenen Boden werden die größeren Steine und Steinen gesammelt und von demselben abgeseibt, mit Wasser abgospült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Größe ermittelt.

II. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Bodenanalyse bezweckt die quantitative Ermittlung der Mengenverhältnisse der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile. Diese Kenntnis ist aus folgendem Grunde wichtig. Die Feinerde (Ton) ist zwar in chemischer Hinsicht als die Trägerin der Fruchtbarkeit anzusprechen, da sie alle Pflanzennährstoffe in reichlicher und in einer den Pflanzenwurzeln zugänglichen Form enthält, dagegen ist sie von ungünstiger physikalischer Beschaffenheit, denn sie ist undurchlassend für Wasser und nach dem Eintrocknen auch undurchdringlich für Luft; auch besitzt sie ein sehr hohes Wasserfassungsvermögen und verändert durch Aufnahme und Abgabe von Wasser ihr Volumen sehr bedeutend. Alle diese für die Fruchtbarkeit eines Bodens ungünstigen Eigenschaften der Feinerde können durch Beimengung der gröberen skelettartigen Teile vermindert oder vollkommen beseitigt werden.

Die Korngröße von mehr als 2—3 mm Durchmesser ermittelt man durch Absieben mittels Siebe von 2—3 mm Lochweite, die anderen Körnungsprodukte durch die Schlämmanalyse.

Nach J. Kühn (Landw. Versuchsst. 42, 153; 1893) verfährt man bei der Untersuchung zweckmäßig in folgender Weise:

Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande so weit zerkleinert, daß bei dem späteren Sieben auf einem 5-mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmäßig an einem vor

Staub geschützten Ort ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5-mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe verbleibenden Steine (> 5 mm) werden durch aufgegebenes Wasser von anhängenden Erdteilen gereinigt und in lufttrockenem Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Prozenten des Gesamtbodens ausgedrückt.

Der durch das 5-mm-Sieb gefallene Boden besteht nur aus größeren Gesteinstrümmern und aus der Feinerde (< 2 mm). Die ersteren werden bei Schwemmlandböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet, und zwar:

Korngröße:		Bezeichnung:
Durchmesser in mm		
	Über 5	Steine (Grus, Kies),
	„ 5—2	Grand,
Feinerde	$\left\{ \begin{array}{l} \text{„ } 2-1 \\ \text{„ } 1-0,5 \\ \text{„ } 0,5-0,2 \\ \text{Unter } 0,2 \\ \text{Abschlümbare Teile (sehr feiner Sand, Mineralstaub,} \\ \text{Ton usw.)} \end{array} \right.$	sehr grober Sand,
		grober Sand,
		mittelkörniger Sand,
		feiner Sand,

Die abschlümbaren Teile sind durch das Mikroskop auf ihren Gehalt an größeren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Tonteilchen usw. zu untersuchen.

Diese Einteilung ist nicht überall anerkannt; so teilt Williams die Bodenkörner in 4 Hauptgruppen, nämlich: grober Sand: 3—0,25 mm; feiner Sand: 0,25—0,01 mm; Staub 0,01—0,0015 mm; Schlamm, feiner als 0,0015 mm; Atterberg (Intern. Mitt. f. Bodenk. 4, 1; 1914) schlägt folgende Gruppeneinteilung der Bodenkörner vor und findet dabei die Zustimmung der internationalen Kommission: Stein und Geröll: größer als 20 mm, Kies: 20—2 mm, Grobsand: 2—0,2 mm, Feinsand: 0,2 bis 0,02 mm; Schluff: 0,02—0,002 mm, kolloidale Teilchen oder Rohton: feiner als 0,002 mm. Nach Hall unterscheidet man in England bei der mechanischen Analyse: 1. durch Siebe getrennt, und zwar: a) feiner Kies von 3—1 mm Durchmesser, b) grober Sand von 1—0,2 mm Durchmesser; 2. durch Schlämmen (Sedimentierung) getrennt; und zwar: a) feiner Sand von 0,2—0,04 mm Durchmesser, b) Schlamm von 0,02—0,01 mm Durchmesser, c) feiner Schlamm von 0,01—0,002 mm Durchmesser und d) Ton unter 0,002 mm Durchmesser.

Zur Ausführung der Untersuchung nach J. Kühn werden von dem durch das 5-mm-Sieb gefallenen staubfreien Boden bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben 50 g, bei kies- oder grusreicheren Böden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit einem halben Liter Wasser unter häufigem Umrühren mittels eines Spatels so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alle Bodenteilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten gibt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2-mm-Sieb in einen Kühnschen Schlämmzylinder. Der auf dem Siebe verbleibende Rückstand wird über dem Zylinder sorgfältig mit der

Spritzflasche ab gespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3-mm-Sieb wird er in groben Kies und Grus (5–3 mm) und in feinen Kies oder Grus (3–2 mm) getrennt und jeder Teil für sich gewogen.

Leider herrscht über die Bezeichnung „Feinerde“ keine Übereinstimmung; der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche bezeichnet den das 2-mm-Sieb passierenden Boden als Feinerde; in Österreich haben die Versuchsstationen vereinbart, daß der Boden unter 1 mm Korngröße als Feinerde gilt, welche als Ausgangsmaterial bei der Schlämmanalyse, den chemischen und physikalischen Untersuchungen dienen soll; in England benutzt man das 3-mm-Sieb, in Rußland das 1 mm-Sieb zur Trennung. Es ist deshalb für alle Fälle angezeigt, bei jeder Bodenanalyse anzugeben, auf welche Korngröße sich die Bezeichnung der zur Untersuchung verwendeten Feinerde bezieht.

Die Feinerde wird durch Schlämmen in weitere Körnungsprodukte zerlegt. Die bei der Schlämmanalyse verwendeten Apparate beruhen entweder auf dem Prinzip, die gröberen Teile von den feineren durch ihre verschiedene Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken; zu den Apparaten der ersteren Art gehört der Kühnsche Schlämmzylinder, ferner derjenige von Atterberg, zu denjenigen der zweiten Art die Schlämmaparate von Nöbel, Hilgard, Kopacky, Schweine (S. 599). Die letzteren sind nach Atterberg nur für die Trennung von hauptsächlich sandigen Bodenbestandteilen zu benutzen; die ersteren lassen eine Trennung bis zu 0,002 mm Teilchengröße zu. Ich führe hier nur den Kühnschen Schlämmzylinder eingehender an; derselbe zeichnet sich durch eine leichte und sichere Handhabung aus und gibt gute Resultate.

Der Kühnsche Schlämmzylinder besteht aus einem 30 cm hohen Glaszylinder von 8,5 cm lichter Weite, an dessen unterem Ende, 5 cm vom Boden, ein Tubus von 1,5 cm Weite angebracht ist, welcher mittels eines Gummistopfens geschlossen wird.

Zur Ausführung des Schlämmversuches bringt man die Feinerde in den Schlämmzylinder, gibt so viel Wasser zu, daß dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande des Zylinders angebrachten Marke reicht, und rührt mit einem glatten Holzstab ca. 1 Minute lang gründlich um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und läßt das von ihm abfließende Wasser in den Zylinder tropfen. Diesen läßt man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und läßt das trübe Wasser ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagensglas auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleich großen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung der Schlämmoperation wird der Inhalt des Becherglases abfiltriert, die auf dem Filter bleibende Masse innig gemischt und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet.

Nach jedem Abschlämmen schließt man den Tubus wieder, wobei man stets darauf zu achten hat, daß der Stopfen genau mit der inneren Wand des Zylinders abschneidet. Dann füllt man bis zur Marke, rührt um und läßt auch bei jedem folgenden Abschlämmen 10 Minuten lang ruhig stehen, um dann ablaufen zu lassen, wieder aufzufüllen und so lange damit fortzufahren, bis nach 10 Minuten langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenpartikelchen mehr wahrzunehmen sind.

Der im Schlämmzylinder zurückbleibende Sand wird mit Hilfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zur völligen

Trockne eingedampft. Damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anzieht, läßt man die Schale etwa 24 Stunden an einem vor Staub geschützten Ort stehen und wiegt zunächst den gesamten Sand. Hierauf sibt man erst durch das 1-mm-Sieb, dann durch das 0,5-mm-Sieb und das 0,25-mm-Sieb, um so das Gewicht des sehr groben Sandes oder Grandes (2—1 mm), des groben Sandes (1—0,5 mm), des feinen Sandes (0,5—0,25 mm) und des sehr feinen Sandes (< 0,25 mm) zu erhalten. Eine bei dem Vergleiche mit dem Gesamtgewichte des Sandes durch Verstäuben beim Sieben sich ergebende Differenz ist dem „sehr feinen Sande“ zuzurechnen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Prozenten des steinfreien, lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Teile ergibt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des zur Untersuchung verwendeten steinfreien, lufttrockenen Bodens (50 oder 100 g) und dem Gewichte von Kies oder Grus und Sand.

Dem Ergebnis der Schlämmanalyse ist immer das Resultat der mikroskopischen Untersuchung hinzuzufügen. Findet eine eingehendere Feststellung der mineralogischen Beschaffenheit der Feinerde nicht statt, so ist doch stets schätzungsweise anzugeben, in welchem Verhältnis größere Quarzstaubkörnerchen im Vergleich zu den feineren Gemengteilen in den abschlämmbaren Teilen der untersuchten Bodenprobe vorhanden sind.

Osborne kommt auf Grund seiner vergleichenden Untersuchungen (Conn. Agric. Experim. Ltd. Rep. 1886 und 1887, ferner Forsch. a. d. Geb. d. Agr.-Physik 10, 196; 1888) zu dem Schluß, daß durch wiederholtes Dekantieren in Bechergläsern eine Trennung der Bodenbestandteile leichter und einfacher zu erreichen ist. Diese Methode hat nach Hall (Journ. Chem. Soc. 88, 950; 1904) unter Berücksichtigung der Feststellungen von Schlösing (Compt. rend. 78, 1276; 1874), wonach durch nacheinanderfolgendes Behandeln des Bodens mit schwacher Säure ($n/5$ -Salzsäure) und Ammoniak der für die feineren Bodenteilchen als Bindemittel wirkende Humus vor dem Schlämmen zu entfernen ist, in England allgemein Anwendung gefunden. Hall hat festgestellt, daß in dem nicht in dieser Weise vorbehandelten Boden weniger an feinsten Teilchen gefunden wurden, als in dem humusarmen oder von Humus befreiten Boden. Nach Atterberg sind in Amerika Zentrifugierapparate eingeführt, um die Schlämm-Operationen zu beschleunigen; sie eignen sich für Massenuntersuchungen, geben aber keine ganz scharfen Resultate.

Die obige Beobachtung Schlösings hat auch Arntz (Landw. Versuchsst. 70, 269; 1909) bei seinen an der Moorversuchsstation in Bremen ausgeführten Versuchen über die Ermittlung des Tongehaltes im Boden berücksichtigt; diese Untersuchungen mögen wegen ihrer Beziehung zu der mechanischen Bodenanalyse an dieser Stelle Erwähnung finden. Arntz empfiehlt für die Tonbestimmung im Boden folgendes Verfahren: 5 g Feinerde werden mit etwa 50 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure (10⁰/₀) erwärmt. (Bei stärker kalkhaltigem Boden nimmt man entsprechend mehr Salzsäure.) Die Flüssigkeit wird filtriert und der ausgewaschene Boden in ein Becherglas von ungefähr 300 ccm Inhalt (12 cm Höhe und 6 cm Durchmesser) gespült. Nach Zusatz von 30 ccm Ammoniak (18—20⁰/₀) kocht man eine halbe Stunde gelinde, wobei man das Becherglas mit einem Uhrgläse bedeckt. Nach dem Erkalten wird bis zu einer 11 cm über dem Boden des Becherglases befindlichen Marke aufgefüllt und nach 24 Stunden mit einem am unteren

Ende kurz umgebogenen Heber die trübe Flüssigkeit bis 1 cm über dem Boden des Gefäßes abgehebert. Der in eine Porzellanschale gespülte Rückstand wird mit wenig Wasser so oft verrieben, bis dasselbe klar bleibt. Der Rückstand und die abgegossene Flüssigkeit wird in dasselbe Becherglas zurückgespült und mit 20 ccm Ammoniak $\frac{1}{4}$ Stunde gelinde gekocht. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt und nach 24 Stunden abgehebert. Nachdem man noch dreimal aufgefüllt und abgehebert hat, wird die trübe Flüssigkeit mit Chlorammonium versetzt, wodurch der Ton sich flockig zu Boden setzt und von der klaren Flüssigkeit getrennt werden kann. Der Ton wird mit dem aus der anfänglich erhaltenen salzsauren Lösung ausgefällten Eisen und der Tonerde vereinigt auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Bei Boden mit einem Tongehalt von 1–15% dividiert man das erhaltene Resultat durch 0,99, bei solchen mit 15–30% durch 0,98 und bei solchen mit 30–50% durch 0,97. Arntz hält selbst diese Art der Tonbestimmung nicht für eine exakte, glaubt aber, daß sie für die Praxis genügend genaue Resultate gibt; sie hat den Vorzug, daß sie in relativ kurzer Zeit eine beliebig große Anzahl Analysen ermöglicht.

III. Physikalische Untersuchung.

Die physikalische Untersuchung des Bodens wird dadurch erschwert, daß es unmöglich ist, die Bodenarten zur Untersuchung im Laboratorium in derselben Art der Zusammenlagerung zu verwenden, welche sie in der Natur zeigen. Hierdurch verlieren die durch die Untersuchung gewonnenen Resultate an Wert für die Praxis, und infolgedessen gehört die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Bodens zu den Seltenheiten im chemischen Laboratorium. Ich kann mich deshalb hier auch auf die Angabe der Bestimmung folgender physikalischer Eigenschaften beschränken:

a) Bestimmung der Capillarität oder des Aufsaugungsvermögens des Bodens. Die Capillarität steht in engster Beziehung zu der mechanischen Zusammensetzung des Bodens; je feiner die Gemengteile sind, desto mehr capillare Hohlräume sind vorhanden, und desto größer ist das Aufsaugungsvermögen. Das capillar festgehaltene Wasser bestimmt im wesentlichen den Kulturwert des Bodens, während jeder Überschuß an Grundwasser die Vegetation benachteiligt und durch Entwässerungsanlagen beseitigt werden muß. Zur Bestimmung der Capillarität werden 100 cm lange, in Zentimeter eingeteilte Glasröhren von 2 cm lichtigem Durchmesser am unteren Ende mit feinem Mull oder dünner Leinwand verschlossen — zweckmäßig mit einem Kautschukring befestigt —, darauf diese Röhren unter gelindem Aufklopfen mit lufttrockenem Feinboden gefüllt und in senkrechter Stellung, 1–2 cm tief, in eine mit Wasser gefüllte Glaswanne eingesenkt. Man stellt nunmehr die Zeit fest, welche die Flüssigkeit gebraucht, um von unten her 20 bis 30–40–50–60–70 cm hoch aufzusteigen, und in welcher Zeit dieselbe das Maximum des Aufsteigens erreicht hat. Das aus der Wanne von dem Boden aufgenommene Wasser ist stets zu ersetzen.

b) Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder Wasserkapazität des Bodens. Die wasserfassende oder wasserhaltende Kraft eines Bodens ist die Fähigkeit desselben, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen. Zur Bestimmung derselben verfährt man wie folgt: Ein Zylinder aus Zinkblech oder Glas von 4 cm lichtem Durchmesser und genau 200 ccm Rauminhalt ist am Boden mit einem feinen Nickeldrahtnetz versehen. Vor dem Versuch legt man auf den Drahtnetzboden des Zylinders feine, angefeuchtete Leinwand, darauf füllt man die lufttrockene Erde in kleinen Portionen in den Zylinder, indem man zugleich durch gelindes Aufklopfen des Zylinders auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensetzen der Bodenteilchen bewirkt. Man wägt nun den mit Boden gefüllten Zylinder, stellt dann denselben so tief in einer Glaswanne in Wasser, daß der Siebboden 5–10 mm in das Wasser hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten, und läßt die Erde von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit an der Oberfläche desselben. Man läßt den Apparat in Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesamte Gewichtszunahme ergibt die Menge des absorbierten Wassers.

Hall empfiehlt eine von Hilgard angegebene Methode zur Bestimmung der Wasserkapazität des Bodens (Unit. Stat. Dep. of Agriculture; Bull. 38, 1893 und Hall, The Soil; 64, 76).

c) Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen $n/_{10}$ bzw. $n/_{100}$ -Lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe. Man verwendet zweckmäßig Lösungen von Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat, welche $1/_{10}$ bzw. $1/_{100}$ des Molekulargewichtes, in Grammen ausgedrückt, in 1 l enthalten. Zur Prüfung der Absorptionsgröße eines Bodens gegen eine vollständige Nährstofflösung benutzt man eine Lösung, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und saures phosphorsaures Calcium, und zwar von jedem Salze die einer $n/_{50}$ -Lösung desselben entsprechende Menge, enthält.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrockenem Boden, welcher durch ein 0,5-mm-Sieb gesiebt ist, ausgeführt. 50 g dieses Bodens werden mit 200 ccm der betreffenden Normallösung 48 Stunden in einem dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann wird möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtriert und im Filtrat derjenige Bestandteil bestimmt, dessen absorbierte Menge man erfahren will.

Mehr den natürlichen Verhältnissen entspricht die Filtriermethode von Pillitz und Zalomanoff (Ber. d. landw. Inst. Halle von J. Kühn 1880, 40). Der hierbei verwendete Apparat besteht aus zwei senkrecht aufeinander gestellten Zylindern, welche durch Glasröhren und Gummischlauch, welcher letzterer einen Quetschhahn trägt, verbunden sind. Der untere Zylinder ist in Kubikzentimeter eingeteilt. Das Verbindungsröhrchen ist in dem oberen Zylinder mit Fließpapier bedeckt.

Bei der Ausführung des Versuches gibt man in den oberen Zylinder zunächst den Boden und darauf die anzuwendende Lösung. Man öffnet nun den Quetschhahn, läßt ein bestimmtes Volumen Lösung tropfenweise durch den Boden filtrieren und schließt den Quetschhahn wieder. Man rührt die durchfiltrierte und die im oberen Zylinder verbliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge der vorhandenen Bestandteile und erhält aus der Differenz die Menge der absorbierten Nährstoffe.

Nach dem Vorschlage von Fesca gibt man die Menge des absorbierten Bestandteiles in Milligramm an, bezogen auf die Einheit 100 g Boden, und bezeichnet diese Zahl als Absorptionskoeffizient.

Für die Zwecke der Bodenbonitierung soll es nach Knop (Landw. Versuchsst. 17, 85) genügen, das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Ammoniak zu bestimmen. F. Wahnschaffe weist aber mit Recht darauf hin, daß es falsch sein würde, den Boden allein nach der Absorption zu beurteilen, denn eine einzelne für den Boden günstige Eigenschaft kann durch andere ungünstig wirkende Eigenschaften hinsichtlich ihres Wertes völlig aufgehoben werden. Knop verfährt bei der Bestimmung des Absorptionsvermögens wie folgt: 50 g der durch ein $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ -mm-Sieb hindurchgegangenen Erde werden mit 5 g Kreidepulver gemischt. Dieser Zusatz von Kreide ist besonders bei kalkarmen Böden notwendig und hat nach Knop den Zweck, die bei der Absorption des Ammoniaks aus dem Chlorammonium frei werdende Salzsäure zu binden. Die Mischung von Boden und Kreide wird alsdann mit 100 ccm einer Salmiaklösung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in Berührung gelassen. Die Salmiaklösung wird so bereitet, daß sie in 208 ccm 1 g Salmiak = 0,2619 g Stickstoff enthält, welche bei der Zersetzung in Knops Azotometer genau den Raum von 208 ccm (bei 0° und 760 mm Barometerstand) einnehmen, so daß also 1 ccm dieser Lösung auch 1 ccm Stickstoffgas entspricht. Nach der Digestion mit dieser Lösung wird durch ein trocknes Filter filtriert und in 20 oder 40 ccm des Filtrates der Stickstoff mittels des Knopschen Azotometers bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge Stickstoff, welche aus 100 ccm der Lösung durch 50 g Erde absorbiert wurde, und daraus die Menge, welche 100 g Erde absorbieren. Die Zahl, welche diese Menge Stickstoff in Kubikzentimeter ausdrückt, wird als Absorptionsgröße bezeichnet und dient als Maßstab für das Absorptionsvermögen verschiedener Erden.

In Holland wird in einer dieser ähnlichen Weise verfahren, indem 100 g Boden, mit $\frac{1}{10}$ Kreidepulver vermischt, mit 250 ccm einer Chlorammoniumlösung, welche 4—8 g Chlorammonium in 1 l enthält, 24 Stunden in Berührung gelassen, dann und wann geschüttelt werden, und danach in dem Filtrat das Ammoniak bestimmt wird. R. Gans verwendet bei den Absorptionsbestimmungen nach der Methode von Knop den durch das 2-mm-Sieb gegangenen Feinboden, einmal, weil dieser als Ausgangsmaterial für alle übrigen Bodenuntersuchungen dient, und weiter, weil sich größere Mengen Feinerde unter 0,5 mm Durchmesser wegen der Feinheit des Siebes nur mühsam herstellen lassen. Ferner hält Gans den Zusatz von kohlensaurem Kalk bei der

Stickstoffabsorption für unnötig, da keine freie Salzsäure entsteht, dann aber auch für unzulässig, weil durch Kalkzusatz die Bildung zeolithartiger Körper aus tonigen Substanzen und ferner von humussaurem Kalk gefördert wird, diese Verbindungen an der Absorption aber hauptsächlich beteiligt sind.

d) Bestimmung der Bodenkolloide. Die Kolloide des Bodens beeinflussen sein chemisches und physikalisches Verhalten. Zur Bestimmung der Bodenkolloide benützt man ihre verschiedene Absorptionsfähigkeit gegen Farbstoffe, indem man den Boden mit einer Farbstofflösung von bekannter Stärke schüttelt und nach weiterem, längerem Stehen den in der Lösung verbliebenen Farbstoff colorimetrisch bestimmt (vgl. Bd. I, S. 268). Als Farbstoffe sind je nach der Art der Kolloide Methylviolett, Naphtholgelb, Malachitgrün, Methylenblau u. a. m. verwendet worden. Diese Methode gibt keine genauen Resultate, weil auch nichtkolloidale Bodenbestandteile Farbstoffe absorbieren. Nach Ehrenberg soll die Hygroskopizitätsbestimmung besser wie die Färbemethode Aufschluß über die Bodenkolloide geben.

e) Auf weitere Eigenschaften des Bodens, deren Ermittlung zur Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens von Bedeutung ist, kann hier nur hingewiesen werden; es sind folgende Eigenschaften: Verdunstungsfähigkeit, Filtrationsfähigkeit, Absorptionsvermögen für Wasserdampf und Sauerstoff, Durchlüftungsfähigkeit, Verhalten gegen Wärme u. a. m. In der Benetzungswärme des Bodens glaubt A. Mitscherlich (Journ. f. Landw. 46, 255; 1898 und Landw. Jahrb. 30, 361; 1901) alle aus der mechanisch-chemischen Bodenanalyse erhaltenen Resultate in einer Größe darstellen zu können; man versteht darunter die Wärme, welche der Boden bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt. Die Benetzungswärme ist nach Wilhelmy von der Größe und Form der Oberfläche sowie von den spezifischen Adhäsionskonstanten der einzelnen Bodenteilchen abhängig. Zu ihrer Bestimmung benützt Mitscherlich das Bunsensche, von Schuller und Wartha verbesserte Eiscalorimeter. Auf die nähere Ausführung der Methode kann hier nicht im einzelnen eingegangen werden; es sei auf die Literatur verwiesen. Hall hebt hervor, daß die Ausführung dieser Methoden keine Schwierigkeiten bereitet, daß es aber schwer fällt, die Untersuchungsergebnisse für die praktische Bodenbeurteilung richtig zu deuten, weil die Unterlagen für einen Vergleich mit Bodenprüfungen im freien Felde fehlen.

König will zur Bestimmung des Löslichkeitsgrades der Bodenbestandteile den osmotischen Druck des Bodens verwenden. Auch soll nach ihm die elektrolytische Leitfähigkeit des Bodens hierfür gute Anhaltspunkte liefern. Die Verfahren bedürfen aber noch weiterer Prüfung und sei deshalb hier darauf verwiesen.

IV. Chemische Untersuchung.

Zur chemischen Untersuchung nimmt man den durch trockenes Absieben mittels des 2-mm-Siebes erhaltenen Feinboden, und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Bei

gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenanalyse wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und außerdem das durch 3 Stunden langes Erwärmen des Bodens mit 10%iger Salzsäure — auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumenteile 10%iger Säure unter Berücksichtigung der Carbonate des Bodens — auf dem Wasserbade erhaltene Extrakt auf seine Bestandteile untersucht; letztere Untersuchung wird zumeist auf Kalk, Magnesia, Kali und Phosphorsäure beschränkt, deren Bestimmung nach den unten näher angegebenen Methoden erfolgt.

In England verwendet man die durch das 3-mm-Sieb erhaltene Feinerde, welche mit heißer konzentrierter Salzsäure (50 g Boden + 100 ccm Salzsäure) 5–10 Minuten lang gekocht und darauf 48 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Außerdem wird der Boden mit 1%iger Citronensäure behandelt — vgl. weiter unten. — In Nordamerika werden 10 g Boden mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,115 auf einem Wasserbade 10 Stunden lang unter Umschütteln erwärmt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die überstehende Flüssigkeit in eine Porzellanschale abgegossen, der Rückstand auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist, sodann Filtrat und ursprüngliche Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, unter Zusatz von etwas Salzsäure wieder zur Trockne eingedampft, um die Kieselsäure abzuscheiden und das schließlich kiesel säurefreie Filtrat zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

Um die chemische Konstitution eines Bodens besser beurteilen zu können, behandelt man den Boden nacheinander mit a) kaltem destilliertem Wasser, b) kohlen säurehaltigem Wasser, c) kalter konzentrierter Salzsäure, d) heißer konzentrierter Salzsäure, e) konzentrierter Schwefelsäure, f) Flußsäure. Allerdings bezweifelt J. M. van Bemmelen (*Zeitschrift f. anorg. Chem.* 42, 265; 1905 und *Zeitschr. f. anal. Chem.* 45, 65; 1906), daß durch das Auskochen des Bodens mit Säure verschiedener Stärke ein klares Bild von der Zusammensetzung der einzelnen Verwitterungssilicate, welche im Boden enthalten sind, gewonnen wird, weil die Kieselsäure des durch die Säuren aufgeschlossenen Silicates nicht vollständig von denselben aufgenommen wird. Man kann diese jedoch in Lösung bringen, wenn man im Anschluß an jede einzelne Auskochung die Bodenprobe wenige Minuten unter Erwärmung auf etwa 50° mit verdünnter Kali- oder Natronlauge schüttelt.

Wenn es sich nur um die Gesamtmenge der nach längerer oder kürzerer Zeit wirkenden Pflanzennährstoffe handelt, wird man sich auf die Behandlung mit kochender Salzsäure beschränken.

a) Durch die Behandlung des Bodens mit kaltem Wasser wird man neben einigen humosen Substanzen hauptsächlich Chloride, Sulfate und Nitrate von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium lösen. 500 g lufttrockener Boden bleiben mit 1000 ccm Wasser (abzüglich der bei 105° entweichenden Wassermenge) 2 Tage unter häufigem Um-

schütteln stehen; nach dem Absetzen wird die überstehende Flüssigkeit abgehebert und darauf durch ein trockenes Filter filtriert.

In dem Filtrat werden die einzelnen Bestandteile zum Teil nach Eindampfen desselben bestimmt.

b) Behandlung des Bodens mit kohlenensäurehaltigem Wasser. 1500 g Boden werden mit 6000 ccm des mit Kohlensäure zu $\frac{1}{4}$ gesättigten Wassers in einer gut verschließbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das kohlenensäurehaltige Wasser erhält man in der Weise, daß man 1500 ccm destillierten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 ccm Wasser verdünnt. Unter häufigem Umschütteln läßt man die Mischung 3 Tage lang stehen, läßt dann absetzen, gießt $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit = 4000 ccm = 1000 g Boden möglichst klar ab und filtriert sie darauf durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des Trichters. Ein Teil des Filtrates wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Substanzen. Um auch die Menge der gelösten Mineralstoffe kennen zu lernen, glüht man den Rückstand gelinde unter wiederholter Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und wägt. Dieser Rückstand kann auch zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile dienen.

c) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure. 750 g Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 ccm 25%iger Salzsäure¹⁾ übergossen und unter häufigem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei müssen die im Boden enthaltenen Carbonate berücksichtigt werden, d. h. man muß eine um so stärkere Salzsäure verwenden, je reicher der Boden an Carbonaten ist, so daß nach Sättigung der Carbonate auf 1 Gewichtsteil des lufttrockenen Bodens stets 2 Volumteile 25%iger Salzsäure einwirken. Nach beendeter Einwirkung dekantiert man 1000 ccm = 500 g Boden ab, verdampft im Wasserbade unter Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure — zur Oxydation des Eisenoxyduls und zur Zerstörung der organischen Substanz — zur Trockne, scheidet die Kieselsäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Trocknen bei $100-105^{\circ}$ C in bekannter Weise ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, füllt mit der abgeschiedenen Kieselsäure zu 1000 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in dem Filtrat in drei Portionen 1. Eisenoxyd, Tonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, 2. Schwefelsäure und Alkalien, 3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung dieser Bestandteile erfolgt nach den bekannten Methoden. Man fällt Eisenoxyd und Tonerde durch Natriumacetat als basisch essigsäure Salze bzw. Phosphate, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, teilt die Lösung in 2 Teile, fällt in der einen Hälfte $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ und bestimmt in der anderen Hälfte das Eisen nach der Reduktion titrimetrisch mit Permanganatlösung. Aus der Differenz des obigen Befundes an Eisenoxyd + Tonerde + Phosphor-

¹⁾ Die Salzsäure muß frei sein von Arsen, da letzteres die Bestimmung der Phosphorsäure beeinträchtigen würde.

säure und dem zuletzt gefundenen Eisen + Phosphorsäure, welche besonders zu ermitteln ist, erhält man den Gehalt an Tonerde. Das Mangan wird zweckmäßig in dem essigsäuren Filtrat durch Chlor als Superoxyd abgeschieden; letzteres wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlen-säurem Ammon übersättigt, das Mangancarbonat abfiltriert, durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen. Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, um das Chlor zu verjagen, neutralisiert mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsäurem Ammon, filtriert nach mehrstündigem Stehen, glüht den Niederschlag und wägt ihn als Calciumoxyd. Das Filtrat von dem oxalsäuren Kalk wird zur Fällung der Magnesia mit Ammoniak und phosphorsäurem Natrium versetzt, der Niederschlag nach 12stündigem Stehen filtriert, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Die Schwefelsäure wird durch Zusatz von Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und als solches gewogen. Das erhaltene Filtrat versetzt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlen-säurem Ammon, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion aus und verdampft das Filtrat in einer großen Platinschale oder in einer glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Die trockenen Ammonsalze werden in letzterem Falle mittels eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig verjagt; nach dem Erkalten spült man die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in die Platinschale, setzt Oxalsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade und glüht vorsichtig. Dabei gehen die oxalsäuren Salze in Carbonate über und werden die Alkalien von den noch vorhandenen Resten von Magnesia, Kalk, Baryt, Mangan, Tonerde usw. getrennt. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft; der Rückstand wird schwach geglüht und als Gesamt-Chloralkalien gewogen. Darauf wird der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Platinchlorid zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, durch ein gewogenes Filter filtriert und als Kaliumplatinchlorid gewogen. Besser wird jetzt die Fällung als Kaliumperchlorat (vgl. Bd. I, S. 1030) vorgenommen. Die Differenz aus dem aus letzterem berechneten Chlorkalium und den Gesamt-chloralkalien ergibt den Gehalt an Chlornatrium.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man die ursprüngliche Lösung mehrmals mit Salpetersäure ein, nimmt dann den Rückstand mit dieser Säure auf und fällt mit molybdänsäurem Ammon. Wenn der Boden Titan enthält, so ist nach Hornbergers Feststellungen der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag nicht völlig in Ammoniak löslich, und zwar enthält der Rückstand neben Titan auch Phosphorsäure, so daß nicht die im Boden im ganzen vorhandene Menge Phosphorsäure gefunden wird. In solchen Fällen empfiehlt L. G. den Berger (Intern. Mitt. f. Bodenk. 4, 46; 1914) wie folgt zu verfahren: Ein aliquoter Teil des salzsauren Bodenaus-zuges wird verdünnt, zum Kochen erhitzt und

mit einem geringen Überschuß Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit heißem Wasser ausgewaschen und mit dem Filter getrocknet. Danach werden Filter samt Inhalt in einem geräumigen Platintiegel verascht, geglüht und dann mit der 2—4fachen Menge Soda 20 Minuten geschmolzen. Die Schmelze wird mit kaltem destillierten Wasser ausgelaugt, bis 20 Tropfen des Filtrates auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, bis der zuerst entstandene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd sich gerade wieder gelöst hat. Nach dem Eindampfen auf ein geeignetes Volumen wird dann die Phosphorsäure in gewohnter Weise gefällt.

d) Behandlung des Bodens mit heißer konzentrierter Salzsäure. 150 g Boden werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 spez. Gewicht übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde im Kochen erhalten und darauf nach Verdünnen mit Wasser und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtriert. Das Filtrat wird wie unter b) untersucht.

Die Untersuchung des salzsauren Bodenausguges bereitet wegen der meistens vorhandenen großen Mengen von Eisen- und Aluminiumsalzen und gelösten organischen Stoffen Schwierigkeiten. Deshalb hat Neubauer (Landw. Versuchszt. 63, 141) ein Verfahren hierfür vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, daß Eisen- und Aluminiumchlorid schon bei mäßigem Erhitzen an der Luft in die in Wasser unlöslichen Oxyde übergehen und dabei zugleich die Phosphorsäure als unlösliches Eisenphosphat abgeschieden wird, während Calcium- und Magnesiumchlorid nur teilweise, die Alkalichloride gar nicht verändert werden. Bei der Untersuchung wird ein 25 g Boden entsprechendes Volumen der sauren Bodenlösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft (falls beim Behandeln des Bodens mit Säure kein Aufbrausen eingetreten ist, unter Zusatz von Calciumcarbonat) und der Rückstand schwach geglüht, so daß eine Verflüchtigung der Alkalichloride nicht stattfindet; die verbleibende krümelige Masse wird mit einem Glaspistill fein zerrieben und weiter erhitzt; nach etwa einer Stunde ist die Zersetzung beendet und die organische Substanz zerstört. Der Rückstand wird in ein 125 ccm fassendes Meßkölbchen gespült, nach Zusatz von Wasser eine halbe Stunde lang über einer kleinen Flamme gekocht, darauf bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat muß vollkommen klar und wenigstens schwach alkalisch sein, dann ist es frei von Eisen, Phosphorsäure und Kieselsäure. 100 ccm des Filtrates (= 20 g Boden) werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure und Platinchlorid versetzt und das Kalium nach der Neubauer-Finkenerschen Methode (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 981; 1900) oder auch nach einer der sonstigen Methoden bestimmt. Die Bestimmung des Natriums erfolgt ebenfalls in der üblichen Weise oder nach einer von Neubauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 43, 14; 1904) angegebenen Methode.

In ähnlicher Weise wird in den holländischen Versuchsstationen bei der Bestimmung des Kaliums verfahren; hier werden 88 g Boden 2 Stunden lang mit 200 ccm 5%iger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht; danach wird filtriert. 50 ccm des Filtrates werden in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft, dann mit kleiner Flamme erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, der Rückstand nach dem Verreiben mit Wasser in ein Kölbchen von 110 ccm gespült, eine halbe Stunde lang auf kleiner Flamme gekocht, darauf bis zur Marke aufgefüllt, die Lösung filtriert und in 100 ccm des Filtrates das Kalium nach der Methode von Fresenius bestimmt. Die österreichischen Versuchsstationen schreiben folgendes Verfahren vor: 25 g Boden werden mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,12) $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht; die Lösung wird auf 500 ccm gebracht und filtriert. In 200 ccm des Filtrates = 5 g Boden wird in einem 250-ccm-Kolben die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt; danach wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrates = 4 g Boden werden in einer Platinschale auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, getrocknet und der Rückstand, nachdem die Ammonsalze abgeglüht sind, mit heißem Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird filtriert, auf etwa 10 ccm in einer Glasschale eingedampft, dann mit 1–2 ccm Perchlorsäure versetzt, bis zum Auftreten weißer Nebel weiter abgedampft und nun die Bestimmung des Kalis in üblicher Weise (s. Bd. I, S. 1030) beendet. Die Bestimmung des Kaliums erfolgt in England entweder als Platindoppelsalz oder nach der Reduktion mit Ameisensäure aus dem erhaltenen Platin.

Zur Feststellung der Phosphorsäure verwendet Neubauer den bei der Kaliumbestimmung verbliebenen unlöslichen Rückstand, welcher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. In dem Filtrat erfolgt die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode; hierbei empfiehlt Neubauer besonders das Verfahren von Lorenz (Landw. Versuchsst. 53, 183). In England wird die Phosphorsäure ebenfalls mit Ammoniummolybdat gefällt; der Niederschlag wird entweder 1. in Ammoniak gelöst und als Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt oder 2. nach dem Auswaschen mit Ammonnitratlösung in Ammoniak gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand erhitzt und aus dem Glührückstand (mit 3,794% Phosphorsäure) die Phosphorsäure berechnet, oder 3. mit 3%iger Natriumnitratlösung ausgewaschen, der Rückstand in einer abgemessenen Menge $n_{/2}$ - oder $n_{/10}$ -Alkali gelöst und der Überschuß an Alkali mit Normalsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert; 1 ccm Normalalkali = 0,03552 ($\log = 0,55047 - 2$) g P_2O_5 . Letztere Modifikation findet auch in Nordamerika Anwendung. Grete (Ber. 42, 3106; 1909) empfiehlt die von ihm ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung mit alkalischer Molybdatlösung und Leim, welche in der Schweiz mit gutem Erfolge angewendet wird.

Nach den Vereinbarungen der holländischen Versuchsstationen werden zur Bestimmung der Phosphorsäure 50 g Boden in einer Platin-

schale leicht erhitzt, um die organischen Stoffe zu zersetzen; der gegläute Boden wird mit 100 ccm 11%iger Salpetersäure eine Stunde lang gekocht; danach wird dekantiert und schließlich der Bodenrückstand auf einem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Die gesamte Flüssigkeitsmenge wird zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand noch weitere 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit sehr wenig konzentrierter Salzsäure 15 Minuten stehen gelassen, etwas kochendes Wasser zugesetzt und dann von der abgeschiedenen Kieselsäure filtriert. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, danach mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure darin nach der Molybdänmethode gefällt.

Die Versuchsstationen in Österreich schreiben vor, daß 25 g Boden mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht werden sollen; sodann wird ein Teil der Lösung = 5 g Substanz mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Molybdänlösung kalt gefällt. Nach 24 Stunden wird mittels Gooch- Porzellantiegel filtriert, mit 2%iger Salpetersäurelösung gewaschen, schwach gegläut und als Phosphormolybdänsäureanhydrid gewogen.

Zur schnellen Bestimmung der Phosphorsäure kann man auch nach M. Märcker in folgender Weise verfahren: 25 g Boden werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 100 ccm zur Fällung verwendet. Letztere werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach angesäuert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Märckerscher Citratlösung — 1100 g reine Citronensäure in 4000 g 24%igen Ammoniaks gelöst und mit Wasser auf 10 l gefüllt — und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde mittels Rührapparates umgerührt und erst nach 24- bis 48stündigem Stehen abfiltriert.

Für die Bestimmung von Kalk und Magnesia dampft Neubauer einen weiteren Teil des sauren Bodenauszuges (= 25 g Boden) ein, erhitzt den Rückstand, übergießt ihn sodann mit etwas Wasser, versetzt die Lösung, welche nicht sauer sein darf, da sonst die Zersetzung der Chloride eine ungenügende gewesen ist, mit 2–5 g Ammoniumchlorid, erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrnehmbar ist, kocht dann noch einige Minuten nach Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak, füllt nach dem Abkühlen auf 125 ccm auf und filtriert. In 100 ccm des Filtrats werden Kalk und Magnesia in der üblichen Weise bestimmt. Die holländischen Versuchsstationen verfahren nach dieser Methode. D. J. Hissing gibt (Chem. Weekblad 1906, Nr. 6) die Methode von van Romburgh an, nach welcher die salzsaure Bodenlösung mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in Salzsäure wieder gelöst, nochmals mit Ammoniak gefällt und wieder abfiltriert wird. Die Filtrate werden auf etwa 25 ccm eingedampft; die Lösung wird durch ein kleines Filter filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und in dieser essigsauren Lösung der Kalk mit Ammonoxalat in der Kochhitze gefällt. Wenn der Kalk in der

ammoniakalischen Lösung gefällt wird, dann ist der Kalkniederschlag manganhaltig; in diesem Falle kann der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst und wieder gefällt werden.

Die Versuchsstationen Österreichs schreiben für die Bestimmung von Kalk und Magnesia im Boden folgendes Verfahren vor: Die salzsaure Lösung (vgl. unter Bestimmung des Kalis S. 1101) wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, erhitzt, mit einer heißen Lösung von oxalsaurem Ammon im Überschuß versetzt und noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf kleiner Flamme stehen gelassen. Nach 24 Stunden wird filtriert und der Kalkgehalt entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch bestimmt. In letzterem Falle wird der Niederschlag auf dem Filter mit heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, erhitzt und mit Permanganatlösung titriert.

Auch für die Bestimmung der Magnesia wird die salzsaure Lösung zunächst mit Ammoniak neutralisiert, erhitzt und mit Natriumacetat heiß Eisen und Tonerde gefällt; nach dem Abkühlen wird filtriert, ein Teil des Filtrates in alkalischer Lösung mit oxalsaurem Ammon heiß gefällt, der Kalkniederschlag abfiltriert, das Filtrat eingengt, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und in der Kälte tropfenweise mit Ammonphosphat versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird filtriert und der Niederschlag in üblicher Weise behandelt. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Kalk ist eine zweite Fällung desselben zu empfehlen.

e) Behandlung des Bodens mit konzentrierter Schwefelsäure. Der von d) verbleibende Rückstand wird nach dem Trocknen an der Luft gewogen und hiervon ein Teil zur Aufschließung mit Schwefelsäure verwendet. Zu dem Zwecke wird der Boden in einer Platinschale mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und dann die Schwefelsäure auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt; die Operation wird 2—3 mal wiederholt. Der Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert. In dem Filtrat werden Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und die Alkalien nach den oben angegebenen Methoden bestimmt. Im Rückstande befinden sich Kieselsäure, Sand und Silicate; durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird die aufgeschlossene Kieselsäure entfernt so daß noch Quarzsand und Silicate verbleiben, welche nach dem Trocknen und Einäschern des Filters gewogen und im Achatmörser fein zerrieben werden. Ein Teil dieses Rückstandes dient zur

f) Behandlung mit Flußsäure. Man verwendet hierbei zweckmäßig wässrige Flußsäure — A. D. Hall empfiehlt Fluorammonium — und verfährt dabei wie folgt: Man bringt obigen Rückstand in eine Platinschale, feuchtet ihn mit Wasser an und übergießt mit starker Flußsäure; die Schale wird unter Bedecken und öfterem Umrühren des Inhaltes mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen gelassen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen der Schale verjagt. Der Rück-

stand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und gekocht; wenn sich nicht alles löst, wird filtriert und der Rückstand von neuem mit Flußsäure behandelt. In den vereinigten Filtraten werden Tonerde, Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach den obigen Methoden bestimmt.

Zur Feststellung der leichtlöslichen Mengen Phosphorsäure und Kali verwendet man in England nach einem Vorschlage von Dyer (*Journ. Chem. Soc.* 65, 115; 1894) 1%ige Citronensäure. Nach den Angaben von A. D. Hall werden hierbei 200 g Boden mit 20 g Citronensäure und 2 l Wasser versetzt und eine Woche stehen gelassen, indem dabei gelegentlich umgeschüttelt wird; durch Ausschütteln in einem Schüttelapparat kann die Extraktion in einem Tage beendet sein. 500 ccm der Lösung werden eingedampft, der Rückstand wird gegläht und schließlich in Säure gelöst; die filtrierte Lösung dient zur Bestimmung von Kali und Phosphorsäure. In Nordamerika werden zur Lösung der wirksamen Phosphorsäure 10 g Boden mit 100 ccm n/5-Salzsäure 5 Stunden lang unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade auf 40° erwärmt. Schlösing hat zur Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure stark verdünnte Salpetersäure als Lösungsmittel benützt, Déherain und Pagarul 1%ige Essigsäure, Gerlach 1%ige Oxalsäure und 2%ige Citronensäure. Rümpler bestimmte das leicht lösliche Kali, indem er 50 g Boden mit Kalkwasser anrieb, auf einen mit Watte verstopften Trichter brachte, nun nach und nach 1200 ccm Kalkwasser hindurchfiltrieren ließ und in dem Filtrat das Kali bestimmte.

König hat wie früher Dietrich versucht, die leichtlöslichen Bodennährstoffe durch Dämpfen des Bodens zu gewinnen; das Verfahren bedarf noch weiterer Prüfung.

a) Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens.

1. Hygroskopisches Wasser. 5—10 g lufttrockenen Bodens werden im Trockenkölbchen im Luftbade bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nach Albert und Bogs (*Intern. Mitt. f. Bodenk.* 4, 195; 1914) gibt diese Methode nur bei Sandboden ausreichend genaue Werte, nicht aber für Lehm-, Ton- und Moorböden, für die das Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei Wasserbadtemperatur nach Mitscherlich oder das Destillationsverfahren nach G. C. Schwalbe (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 21, 400 u. 2311; 1908), worauf hier nur verwiesen werden kann, empfohlen wird.

2. Chemisch gebundenes Wasser bzw. Glühverlust. Außer dem hygroskopischen, mechanisch absorbierten Wasser ist im Boden in den Hydroxyden, Gips, Ton usw. noch chemisch gebundenes Wasser vorhanden, welches durch Trocknen bei 100° nicht entfernt wird. Zur Bestimmung des letzteren werden 100 g Boden schwach gegläht, bis alle organische Substanz zerstört ist; darauf behandelt man den Glührückstand mit kohlen-saurem Ammon, glüht wieder und wiederholt diese Operation so lange, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert. Bringt man von dem so ermittelten Glühverlust die vorhandene Menge or-

ganischer Substanz (s. S. 1105) und die Menge des hygroskopischen Wassers in Abzug, so ergibt die Differenz die Menge des chemisch gebundenen Wassers. Dieses Resultat ist aber nur annähernd richtig, denn einmal wird bei größeren Mengen kohlenaurer Erden ein Teil der Kohlensäure durch das Glühen verflüchtigt, ferner geht vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd über, und schließlich bilden auch größere Mengen von Ammoniak- und salpetersauren Salzen Fehlerquellen. Deshalb würde richtiger der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser aus der Differenz von 100 und der Summe aus hygroskopischem Wasser, Stickstoff, Humus, Glührückstand und bei Carbonatböden der Kohlensäure gefunden.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen wird zur Bestimmung des Glühverlustes der Boden bei 140° C getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder schwach geglüht. Wenn, wie angenommen wird, das chemisch gebundene Wasser bei 140° C fortgeht, so gibt der Glühverlust hier die organische Substanz an. Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dieses Verfahren nicht zulässig, da schon bei 120° C starke Zersetzungen der Humusstoffe eintreten.

Die holländischen Versuchsstationen schreiben ein Trocknen des ursprünglichen wie auch nachher des geglühten Bodens bei 110° vor.

3. Humus. Der Humusgehalt des Bodens ist nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen nach der von Loges (Landw. Versuchsst. 28, 229; 1883) vorgeschlagenen Methode zu bestimmen. Die Ausführung ist folgende: 5–10 g des zu untersuchenden Bodens werden zur Austreibung der fertiggebildeten Kohlensäure im Hoffmeisterschen Glasschälchen mit verdünnter Phosphorsäure — Albert und Bogs (Intern. Mitt. f. Bodenk. 4, 187; 1914) empfehlen an Stelle der Phosphorsäure eine wässrige Lösung von schweflicher Säure — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Glasschälchen wird zusammen mit dem eingetrockneten Boden zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene, 60 cm lange Verbrennungsröhre gebracht; an die mit dem Boden vermischte feinpulverige Kupferoxydschicht schließt sich, durch Asbestpfropfen getrennt, eine 20 cm lange Schicht von körnigem Kupferoxyd, hieran zur Reduktion der entstandenen Stickoxyde eine 10–12 cm lange Kupferdrahtspirale oder auch eine ebenso lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduktion der Stickoxyde auch Chlor zurückhält. Man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparates ergibt die aus dem Humus gebildete Kohlensäure. Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muß man die erstere für sich bestimmen und von der Gesamtmenge Kohlensäure abziehen.

Die österreichischen Versuchsstationen schreiben die Bestimmung durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure vor.

Die Verbrennung nach Dennstedt hat sich nach diesseitigen Erfahrungen sehr gut für die Humusbestimmung in Boden bewährt. Albert und Bogs (Intern. Mitt. f. Bodenk. 4, 185; 1914) beschreiben sie wie folgt: Zur Aufnahme der Bodenprobe dient ein Porzellanschiffchen. Da man bei humusarmen Böden bis zu 5 g lufttrockene Substanz anwenden muß, so müssen die Porzellanschiffchen dementsprechend groß sein (145 : 14 mm). Das Verbrennungsrohr muß eine lichte Weite von 16–18 mm haben. Hinter dem Schiffchen mit der Bodenprobe, in einer Entfernung von 10–12 cm, befindet sich der sog. Platinkontaktstern und in etwa gleichem Abstände hinter diesem das nach dem Platinstern zu offene Porzellanschiffchen mit dem vorgeschriebenen Gemenge von Bleisuperoxyd und Mennige, das zur Absorption der bei der Verbrennung entstehenden Oxyde des Stickstoffs, Schwefels usw. dient. Ist der Platinstern zur Rotglut erhitzt und das dahinter liegende Bleisuperoxydgemenge durch Einstellen des Heizrohres auf die vorgeschriebene Temperatur von 320° gebracht, so wird die Bodenprobe eingeführt und sofort im Sauerstoffstrom unter langsam fortschreitender Erwärmung des vorderen Teiles des Ofens verbrannt. Auf diese Weise ist eine Humusbestimmung in 30–40 Minuten beendet. — Näheres über die Methode ergibt die: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von Prof. Dr. Dennstedt, Hamburg. Verlag Otto Meißner.

Warington und Peake (Mitt. a. d. Laborat. zu Rothamsted; vgl. Hoffmanns Jahresber. 23, 392 und Ber. 13, 2096; 1880) schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs vor: 10 g Boden werden zunächst zur Entfernung der Kohlensäure der Carbonate mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure gelinde erwärmt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Verbrennungsrohr geschoben, dessen vorderer Teil mit Kupferoxyd gefüllt ist, und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die vielfach in Vorschlag gebrachten Methoden der Oxydation auf nassem Wege mittels Chromsäure oder Schwefelsäure und Permanganat liefern durchweg zu niedrige Resultate — nach Versuchen von Loges 64–96%, nach Warington und Peake Chromsäure 72–80%, Permanganat 89–95% des Gesamtkohlenstoffs — und sind daher für die Bodenanalyse zu verwerfen.

Aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt kann man die Menge der wasserfreien und stickstofffreien Humussubstanz durch Rechnung finden, wobei man nach Wolff in dieser Substanz 58% Kohlenstoff annimmt. Man findet demnach den Gehalt an Humussubstanz, indem man die erhaltene Menge Kohlenstoff mit 1,724 oder die gefundene Menge Kohlensäure mit 0,471 multipliziert. Nach Albert und Bogs scheint dieser Faktor für die Humussubstanz im Moorboden nicht richtig zu sein.

In Amerika werden zur Bestimmung des Humus 10 g Boden in einem Goochtiegel mit 1%iger Salzsäure ausgewaschen, bis das Filtrat mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag mehr gibt. Der Rückstand wird durch Auswaschen mit Wasser von der Säure befreit und danach der ganze Tiegelinhalt mit 500 ccm 4%igen Am-

moniake 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird darauf filtriert; 100 ccm des klaren Filtrates werden eingedampft; der Trockenrückstand wird gewogen, verascht und der verbliebene Rest wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen (Glühverlust) wird als Humus berechnet. Hall bezeichnet den so gefundenen Humus als löslichen Humus.

Zur Bestimmung des Humusstickstoffes wird in Amerika Boden mit 2%iger Salzsäure gekocht, die Säure mit Wasser ausgewaschen, der Humus mit 3%iger Natronlauge extrahiert und in dem Auszug der Stickstoff in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Über die Beschaffenheit der Humussubstanz können wir uns in folgender Weise einigen Aufschluß verschaffen:

Zunächst bietet uns das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff einen Anhalt; je enger bei mittlerem Humusgehalt (3—4%) dieses Verhältnis ist, desto günstiger ist es. Das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zu Kohlenstoff schwankt von 1 : 5 bis 1 : 40.

Durch die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Schlammprodukte und durch die Ermittlung des Glühverlustes der letzteren vergewissert man sich über den Grad der Zersetzung und Vermoderung des Humus.

Man beobachtet die Reaktion des Bodens, indem man ihn in mäßig feuchtem Zustande auf empfindliches Lackmuspapier legt. Reagiert der Boden bleibend sauer — eine vorübergehende, beim Trocknen des Papiers verschwindende Rötung rührt von der Kohlensäure her —, dann kann man die Menge der freien Säure annähernd bestimmen, indem man 50 g Boden mit Wasser kocht und diese Mischung mit verdünntem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion titriert. In Österreich bestimmt man die Reaktion des Bodens durch Prüfung einer wässerigen Lösung mit Methylrot; eine Rosafärbung zeigt saure, eine Gelbfärbung alkalische Reaktion an. In Amerika bestimmt man die Bodensäure in der Weise, daß 100 g Boden mit 250 ccm Normal-Kaliumnitratlösung 3 Stunden im Schüttelapparat oder alle 5 Minuten mit der Hand geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, sodann 125 ccm der überstehenden Flüssigkeit abgehebert, zum Austreiben der Kohlensäure 10 Minuten gekocht und schließlich mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein titriert werden. Daikusara (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 2, 27; 1914) empfiehlt zur Bestimmung der Bodenacidität folgende Methode als genau und praktisch leicht durchführbar: 5 g Boden werden in einem Reagensglase tropfenweise mit 10%iger Kaliumnitritlösung versetzt, so daß der Boden nur mäßig feucht ist; Kaliumnitrit muß chemisch rein und vor allem frei von Kaliumcarbonat sein. Das Reagensrohr wird mit Watte verschlossen, aus deren Mitte ein Streifen Jodkalium-Stärkepapier herabhängt. Nach kurzer Zeit kann man an der Intensität der blauen Färbung die Stärke der Bodenacidität erkennen. — Weiter vgl. unter Moorboden, S. 1117. —

Man ermittelt nach K n o p (Landw. Versuchszt. 8, 40) das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Kalk, welches fast ausschließlich den Humusstoffen zuzuschreiben ist. Zu dem Zwecke läßt man 100 g Boden mit

200 ccm einer ammoniakalischen Calciumnitratlösung, welche in 200 ccm 1 g CaO und eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält, 24 Stunden unter Umschütteln in Berührung, filtriert und bestimmt in einem Teile des Filtrates den Kalk. Hall hält diese Bestimmung für wertlos.

Auf die nach den Angaben von Schreiner und Lathrop (U. S. Dep. of Agric. Bull. 89; 1 u. Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 43, 92; 1914) in Gebrauch befindlichen Verfahren kann hier nur verwiesen werden.

4. Kohlensäure. Die gebundene Kohlensäure kann entweder durch den Gewichtsverlust oder durch direkte Wägung nach den bekannten Methoden oder gasanalytisch nach der Methode Lunge-Rittener (Bd. I, S. 213) bestimmt werden.

Nach Immendorff (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 1177; 1900) erhält man aber bei humosen Böden mit geringem Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden ungenaue Resultate, weil die Humusstoffe beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff (ja selbst in einer Wasserstoffatmosphäre) Kohlensäure in Mengen abspalten können, die für die Bestimmung der Kohlensäure nicht belanglos sind. Deshalb empfiehlt Immendorff, von einer Erhitzung ganz abzusehen und die Bestimmung der Kohlensäure bei Zimmertemperatur zu Ende zu führen; wird die Einwirkung der Salzsäure genügend lange (etwa 3 Stunden) fortgesetzt, so ist selbst eine Zerlegung etwa vorhandenen dolomitischen Materiales bei der feinen Verteilung im Erdboden zu erreichen.

Hall und Russell (Journ. Chem. Soc. 81, 18; 1902) zersetzen beim Vorhandensein kleiner Mengen Kohlensäure (weniger als 1%) die vorhandenen Carbonate mit Salzsäure, erwärmen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, fangen die entwickelte Kohlensäure in Normalnatronlauge auf und titrieren den Überschuß an Natronlauge mit n_{10} -Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurück.

Zur Feststellung des Verhältnisses der Carbonate von Kalk und Magnesia kochen Laufer und Wahnschaffe 1–2 g des feingepulverten, bei 100° getrockneten Bodens mit 20 ccm konzentrierter Ammonnitratlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang, wobei Kalk und Magnesia lösliche Nitrate bilden, während das entstehende Ammoniumcarbonat zersetzt wird. Nach dem Absetzen des Bodens wird die darüber stehende heiße Flüssigkeit durch ein Filter in einem Heißwassertrichter abgossen, um ein Ausscheiden des Ammonnitrats und damit ein Verstopfen des Filters zu vermeiden. Das Auskochen wird noch zweimal wiederholt. Danach wird der rückständige Boden mit verdünnter heißer Ammonnitratlösung ausgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls durch das Filter gegeben. Wenn ein aus dem Trichter ablaufender Tropfen beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen merklichen Rückstand hinterläßt, ist die Auswaschung beendet. Das mit Wasser stark verdünnte Filtrat wird gekocht und nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zum Ausfällen des Kalkes mit oxalsaurem Ammon versetzt. Die Bestimmung der Magnesia erfolgt in dem Filtrate des Kalkniederschlages in der üblichen Weise.

Wenn es sich um die Ermittlung der in der Bodenluft gasförmig vorhandenen Kohlensäure, welche einen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Intensität der Zersetzungsprozesse abgibt, handelt, so treibt man in den Boden ein größeres zylindrisches Loch, versenkt darin mehrere Gas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe und läßt das Loch sich von selbst wieder zuziehen oder füllt es mit der ausgehobenen Erde wieder an. Nach einigen Tagen verbindet man das Ende der ca. 15 cm über der Bodenoberfläche befindlichen Röhre (bzw. Röhren) mit einer Gasreinigungsf Flasche, worin sich konzentrierte Schwefelsäure befindet, und letztere weiter mit einem Pettenkoferschen Absorptionsrohr, in welches man ein abgemessenes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt gebracht hat, saugt die Bodenluft hindurch, und bestimmt den nicht mit Kohlensäure gesättigten Teil durch Zurücktitrieren mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Will man die Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmen, so saugt man die Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat, welcher zum Abhalten von Wasser an beiden Seiten durch Chlorcalciumrohre abgeschlossen ist. Vor Beginn des Versuches ist stets ca. 1 l Luft mittels Aspirators abzusaugen und dann erst die Absorptionsflüssigkeit einzuschalten.

5. Stickstoff. a) Gesamtstickstoff. Der Gesamtstickstoff wird nach der Methode von Kjeldahl bestimmt; ist Salpetersäure vorhanden, so verfährt man nach der Methode von Jodlbaur (S. 1122). In jedem Falle verwendet man von Humus- und Moorboden 1–2 g, von humosem Sandboden 2–5 g und von gewöhnlichem Ackerboden 5–10 g Substanz in lufttrockenem, fein gepulvertem Zustande. Um ein Stoßen bei der Destillation zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser, gießt die Lösung von dem zurückbleibenden Sande ab, gibt wiederum Wasser in den Kolben, schüttelt den Sand damit gehörig und gießt die Lösung wieder ab; diese Operation wiederholt man noch etwa dreimal und destilliert darauf aus den vereinigten Lösungen das Ammoniak in gewohnter Weise ab.

b) Ammoniakstickstoff. Ammoniak findet sich in der Regel nur in sehr geringer Menge im Boden. Zur Bestimmung desselben verfährt man nach Wolff folgendermaßen: 100 g Feinerde werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 5 g ausgeglühte, gebrannte Magnesia aufgeschlämmt sind, übergossen, gut umgeschüttelt und 200 ccm bei gleichmäßiger Kochhitze (zweckmäßig im Sandbade, da die Mischung über freiem Feuer sich schlecht kocht) abdestilliert; das übergehende Ammoniak wird in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß stickstoffhaltige organische Substanzen bei der Einwirkung der Magnesia zersetzt werden, so daß die Resultate zu hoch ausfallen müssen.

Man kann auch in folgender Weise verfahren: 100 g Feinerde werden in einen gewogenen, 1–2 l fassenden Kolben gebracht; dazu setzt man zunächst 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4) und nach dem Entweichen der Kohlensäure noch so viel dieser Salzsäure, bis die Salzsäure auch nach öfterem Umschütteln unverkennbar vorwaltet. Darauf setzt man

ammoniakfreies Wasser zu, bis die Flüssigkeitsmenge etwa 400 ccm beträgt, mischt gehörig, wägt den Kolben, läßt den Boden absetzen und hebert die überstehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab; durch Zurückwägen des Kolbens erfährt man die Menge der dekantierten Flüssigkeit. Um zu erfahren, welchen Teil der im ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtriert man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gehalts der Kochflasche ab. In der dekantierten salzsauren Bodenlösung bestimmt man das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia. Bei der Behandlung des Bodens mit Salzsäure unterliegen die organischen stickstoffhaltigen Verbindungen der Hydrolyse; dabei gehen Ammoniak oder organische Substanzen, die beim Erhitzen mit Magnesia flüchtige Basen abspalten, in Lösung, so daß auch hier zu hohe Resultate zu erwarten sind.

c) Salpetersäurestickstoff. Man übergießt 1000 g des lufttrockenen Feinbodens mit so viel Wasser, daß die Menge des Wassers einschließlich der im Boden vorhandenen Feuchtigkeit zusammen 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 48 Stunden stehen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter und konzentriert 1000 ccm des Filtrats unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat durch Eindampfen am Wasserbade auf ein kleines Volumen. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch und nach dem Filtrieren der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt; darauf wird filtriert und in dem Filtrat die Salpetersäure nach der Methode von Ulsch, Arnd, Schlösing, Böttcher usw. bestimmt (vgl. Bd. I, S. 776 ff.). Buhlert und Finkendey (Landw. Versuchsst. 63, 239) ziehen die Methode von Schlösing vor; sie haben nach der Methode von Ulsch bei Gegenwart löslicher Humussubstanzen zu geringe Werte gefunden. Demgegenüber weist Gutzeit (Landw. Versuchsst. 65, 217) auf seine günstigen Erfahrungen mit der Methode von Ulsch hin; nach dem Ausfällen der Humusverbindungen hat er erheblich niedrigere Resultate erhalten, weil ein Teil der Salpetersäure sich mit den Humussubstanzen und Kalk in schwerlösliche Verbindungen umgesetzt hat.

Hall empfiehlt zur Lösung der Nitrate und Chloride 300–500 g Boden in einem Trichter mit Wasser zu sättigen und nun, indem gleichzeitig kleine Mengen Wasser auf den Boden gegeben werden, abzusaugen, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt; letzteres enthält die Gesamtmenge der Nitrate und Chloride.

Nach den Vereinbarungen der holländischen Versuchsstationen werden zur Bestimmung des leicht zersetzlichen organischen Stickstoffs, des Ammoniak- und Nitratstickstoffs 50 g Boden mit 50 ccm 5%iger Natronlauge, 50 ccm Alkohol, 20 g Zinkpulver und 10 g Ferrum reductum vermischt, am Wasserbade destilliert und das Ammoniak bestimmt. Der Gesamtstickstoff wird nach Jodlbaur (S. 1122) bestimmt.

Wenn neben Nitrat- auch Nitritstickstoff vorhanden ist, empfiehlt sich die Anwendung des folgenden Verfahrens von Arnd (Zeitschr.

f. angew. Chem. 30 I, 169; 1917; 33, 296; 1920; vgl. Bd. I, S. 779). Der in einem Destillationskolben befindlichen, ein Volumen von 250–300 ccm einnehmenden Lösung des salpeter- oder salpetrigsauren Salzes, dessen Menge so gewählt wird, daß bis zu etwa 50 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff vorliegen, werden 50 ccm einer Lösung von 200 g krystallisiertem Magnesiumchlorid in 1000 ccm Wasser und etwa 3 g der zu feinem Pulver zerriebenen, aus 60 Teilen Kupfer und 40 Teilen Magnesium bestehenden Reduktionslegierung zugesetzt. Durch sofortiges Erhitzen mit voller Flamme werden 200–250 ccm der Lösung abdestilliert; das übergetriebene Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt. Ist aus besonderen Gründen Anwendung einer größeren, bis zu etwa 100 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff entsprechenden Substanzmenge erwünscht, so ist die Menge der Reduktionslegierung auf 5 g zu erhöhen. Wenn organisch gebundener Stickstoff vorhanden ist, so kann durch Destillation mit Kupfer-Magnesiumlegierung zunächst unter Reduktion der vorhandenen Salpeter- oder salpetrigen Säure der Gehalt an Ammoniak-, bzw. mit Magnesiumhydroxyd abspaltbarem Stickstoff gleichzeitig mit dem Stickstoff der Nitrate oder Nitrite ermittelt und im Destillationsrückstand der Reststickstoff in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt werden. Dieses Verfahren hat sich für Boden gut bewährt.

d) Der Stickstoff in Form von organischen Verbindungen wird durch Differenzrechnung gefunden, indem man von dem Gesamtstickstoff diejenige Menge Stickstoff in Abzug bringt, welche als Ammoniak und Salpetersäure vorhanden ist.

6. Chloride. Man übergießt 300 g lufttrockener Feinerde mit so viel destilliertem Wasser, daß einschließlich der im Boden enthaltenen Feuchtigkeit die Gesamtmenge 900 ccm beträgt, läßt unter Umschütteln 48 Stunden stehen, filtriert 450 ccm (entsprechend 150 g Feinboden) ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron bis auf etwa 200 ccm ein, filtriert nochmals und bestimmt in dem Filtrat das Chlorion entweder maß- oder gewichtsanalytisch.

7. Schwefel. Nicht selten enthält der Boden Schwefel in Form von Schwefelmetallen oder organischen Verbindungen. In diesem Falle wird man in dem geglühten Boden mehr Schwefelsäure finden als in dem ungeglühten Boden. Da gerade manche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelcalcium) von Nachteil für die Pflanzen sind, auch andere an sich nicht schädliche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefeleisen) durch Oxydation in lösliche schädliche Verbindungen (schwefelsaures Eisenoxydul) übergehen, da endlich auch die Gegenwart solcher Verbindungen auf eine ungünstige physikalische Beschaffenheit des Bodens hindeutet, so kann die Bestimmung desjenigen Schwefels, welcher nicht als Schwefelsäure im Boden vorhanden ist, oft von Wichtigkeit sein. Bei der Bestimmung des Schwefels übergießt man 25 g der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Kali und Kalilauge und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft zur Abscheidung der

Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Bariumchlorid. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heißer Salzsäure bereiteten Auszuge gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

Fleischer¹⁾ verfährt wie folgt: 20 g der mit Wasser extrahierten und getrockneten Feinerde werden in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luftstrome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schweflige Säure übergeführt wird. Die Substanz wird in dem Verbrennungsrohr zwischen Glaswollepfropfen lose eingeschlossen; das eine Ende des Rohres ist mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche verbunden, um den durchzusaugenden Luftstrom kontrollieren zu können, das andere Ende ist umgebogen und etwas ausgezogen und endet in einer Peligotschen U-Röhre, welche schwefelsäurefreie Kalilauge enthält. Das andere Ende der Peligotschen Röhre trägt ein Rohr, welches mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält und vermittels eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres, das an dem horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, zum Aspirator führt; in diese Kugel bringt man neutralisierte Lackmuslösung, welche während des Versuches ihre Farbe nicht ändern darf. Während des Erhitzens der Substanz in dem so beschickten Rohre wird beständig Luft durchgeleitet; das Erhitzen geschieht von hinten nach vorn fortschreitend bis zur Rotglut. Auch die im vorderen Teile des Verbrennungsrohres sich verdichtenden Destillationsprodukte werden durch vorsichtiges Erhitzen in die Vorlage hinübergetrieben. Nach dem Erhitzen wird die Kalilauge mit Salpetersäure übersättigt, zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure mit Brom versetzt und darauf das Brom durch Kochen entfernt. Sodann fällt man die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in der üblichen Weise.

Für Moorboden empfiehlt es sich, die Substanz im Sauerstoffstrom zu glühen.

Wahnschaffe schmilzt 5–10 g des mit Wasser extrahierten Bodens mit 20 ccm Wasser und 5 ccm Brom in einem Rohr aus böhmischem Glase ein, erhitzt im Wasserbade allmählich unter häufigem Umschütteln bis auf 70° C, gibt den Rohrinhalt in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser und kocht so lange, bis kein Brom mehr wahrnehmbar ist, filtriert und fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Bei Anwesenheit großer Mengen Gips ist diese Methode nicht anwendbar, da dann nicht alle Sulfate durch Wasser extrahiert werden.

8. Eisenoxydul. Die Schädlichkeit der Eisenoxydulsalze, besonders wenn sie in löslichem Zustande vorhanden sind, ist bekannt;

¹⁾ Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure wie folgt: 1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasseraus-zuges übrig bleibt); 2. Schwefelsäure, in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasseraus-zuges); 3. Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser extrahierten Bodens erhalten).

oft kann die Gegenwart derselben der alleinige Grund der Unfruchtbarkeit eines Bodens sein. Leider macht die Gegenwart von organischen Substanzen die genaue Ermittlung der Menge des Eisenoxyduls oft zur Unmöglichkeit. Es genügt in vielen Fällen aber auch schon der qualitative Nachweis desselben, besonders wenn man Rücksicht auf die Löslichkeit nimmt, indem man den Boden in einer Kohlensäureatmosphäre mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnter Essigsäure, kalter und heißer Salzsäure, Schwefelsäure, neutralen weinsauren Salzen usw.) behandelt und diese Lösungen qualitativ mittels Ferricyankaliums auf Eisenoxydul prüft.

Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g des lufttrockenen Bodens in einen 250 oder 500 ccm fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bzw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann durch ein Bunsensches oder besser Contatsches Ventil (Bd. I, S. 152) verschlossen. Man digeriert jetzt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, läßt erkalten, füllt mit ausgekochtem destillierten Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, bis zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man läßt den Kolben verstopft stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit ab und titriert diese mit n_{10} -Permanganatlösung, indem man dabei die erste, einige Sekunden anhaltende Rötung der Lösung als Endreaktion annimmt. Bei humusreichem Boden kann diese Methode leicht zu hohe Resultate geben, weil die gelöste organische Substanz schon in der Kälte auf Permanganat wirkt.

9. Kupfer und Blei. Diese Metalle finden sich zuweilen im natürlichen Boden, sie können aber auch durch Fabrikabgänge oder durch die Düngung mit Straßenkehricht bzw. Hausabfällen in den Boden gelangen. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muß man stärker mit Salzsäure ansäuern, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink teilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von Grundmann setzt man auf etwa 250 ccm Lösung 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 zu und leitet bei etwa 70° C Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten ein, filtriert, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuß entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn, löst ihn wieder in Königswasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der auf diese Weise zinkfreie Niederschlag wird wieder abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht geringem Überschuß, verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen, läßt erkalten, fügt Wasser und $\frac{1}{3}$ des Volumens Alkohol hinzu und filtriert sofort das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthalten,

so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Alkohol, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als Bleisulfat.

Im Filtrate vom Bleisulfat wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

10. Zink. In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink in folgender Weise bestimmt. Zunächst scheidet man das Eisen durch essigsäures Natron ab, filtriert, und fällt das Zink in dem Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung. Nach 12 stündigem Stehen an einem warmen Orte wird filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzinkniederschlag enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kali mit Ammoniak übersättigt; das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Lösung gelöst bleibt. Man filtriert das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die warme essigsäure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydiert wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedhitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisiert hat, das Zink mit Natriumcarbonat als Zinkcarbonat, kocht so lange, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist (da diese Zinkcarbonat in Lösung hält), filtriert sodann, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd.

11. Die katalytische Kraft. Der Boden besitzt die Eigenschaft, aus Wasserstoffsperoxyd Sauerstoff frei zu machen. Diese katalytische Kraft wird durch Fermente bzw. Enzyme verursacht. Nach König steigt und fällt sie mit dem Gehalt des Bodens an Humus bzw. organischen Substanzen. Zur Bestimmung derselben läßt man auf 5 g Boden 20 ccm 3%iges Wasserstoffsperoxyd 1—2 Stunden einwirken und mißt den entwickelten Sauerstoff in bekannter Weise.

B. Moorboden.

I. Probenahme.

Bei der Entnahme von Proben ist auch bei Moorboden vor allem darauf zu achten, daß die entnommenen Proben wirkliche Durchschnittsproben darstellen. Zu dem Zwecke verfährt man nach den von der Moorversuchsstation in Bremen aufgestellten Grundsätzen in folgender Weise:

Man stellt zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses und der äußeren Bodenbeschaffenheit fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

a) einen einheitlichen Charakter tragen oder b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a) verteilt man die Probenahme gleichmäßig über die ganze Fläche in der Weise, daß man an möglichst vielen Stellen

1. Proben von ca. 1—2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,
2. Proben von ca. 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.
3. Für den Fall, daß die Gräben schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, hält man den mineralischen Teil (Probe 3) von dem moorigen Teil der Probe 2 gesondert.

Im Falle b) behandelt man jede einzelne der untereinander verschiedenen Flächen für sich und entnimmt somit weitere Proben: 1a, 2a usw., 1b usw.

Sämtliche Proben unter 1. werden auf das Sorgfältigste durcheinander gemischt, daraus ein Durchschnittsmuster von 2—3 kg entnommen und in einen vorher mit unauslöschlicher Farbe nummerierten Beutel verpackt. In derselben Weise wird mit den anderen Proben verfahren. Es ist wünschenswert, daß den Proben ein unverletztes charakteristisches Stück der ursprünglichen Bodennarbe (Gras-, Heide-, Moornarbe) beigelegt wird.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesen- kalk u. dgl., welche möglicherweise für die Melioration des Moor- bodens Bedeutung gewinnen können, so sind auch hiervon Durch- schnittsproben von 1—1½ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungsverhältnisse, des räumlichen Umfanges usw. zu versehen.

Bei der Probenahme ist besonders auch der Grad der Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste festzustellen, insbesondere ob die Struktur der Pflanzen noch zu erkennen ist, ob der Boden erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint. Je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist, desto besser ist der Boden für die Kultivierung geeignet.

Wenn es sich um Proben für Torfstreugewinnung, für die nur die wenig zersetzten, faserigen Moorschichten brauchbar sind, handelt, so sind möglichst viele Einzelproben zu entnehmen, diese aus den ihrer äußeren Beschaffenheit nach gleichartigen Schichten zu vereinigen und Muster von 2 kg unter Vermeiden des Zerdrückens der Moormasse zur Untersuchung einzusenden.

Für die Untersuchung auf Brauchbarkeit für Brenntorfbereitung sind ebenfalls an möglichst vielen Stellen Proben zu entnehmen, so daß ein Bild der durchschnittlichen Zusammensetzung erhalten wird. Bei fertigem Material sind kleinere Stückchen aus einer größeren Anzahl von Soden von verschiedenen Stellen des Haufens zu entnehmen.

II. Die Untersuchung des Moorbodens.

Im allgemeinen gelten für die Untersuchung des Moorbodens die- selben Regeln wie für diejenige der Mineralböden; es kann deshalb im

großen und ganzen auf die früher unter „A. Mineralboden“ mitgeteilten Methoden verwiesen werden. Nur folgende Ergänzungen seien hier angegeben:

a) Bestimmung des Volumgewichtes. Diese ist bei Moorboden besonders wichtig; denn infolge des schwankenden Mineralstoffgehaltes, des verschiedenen Zersetzungsgrades und der Verschiedenheiten in der Dichtigkeit der Lagerung können nicht die gewichtsprozentischen Zahlen der vorhandenen Nährstoffe, sondern nur die in einer bestimmten Schicht den Pflanzen zugänglichen Nährstoffe uns den wirklichen Nährstoffgehalt des betreffenden Bodens erkennen lassen. Deshalb ist es das Beste, man gibt an, wieviel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolumen, z. B. auf einer Fläche von 1 ha, in der Oberflächenschicht von 0,20 m oder in einer gleichmächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist.

Zur Bestimmung des Volumgewichtes wird die gut gemischte Moorprobe mit den Händen möglichst dicht zusammengepreßt, die Masse sodann geebnet und aus derselben mit Hilfe einer vorher tarierten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe, entsprechend 1000 bzw. 3375 ccm Inhalt, ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse wird dann zerkleinert und zur chemischen Untersuchung verwendet.

b) Bestimmung der Trockensubstanz. Eine absolut genaue Bestimmung derselben im Moorboden erscheint kaum möglich, da selbst ohne Anwendung von Wärme die organischen Substanzen unter Abgabe von Wasser zerfallen, bevor noch das hygroskopische Wasser entfernt ist. Man erhält hinreichend genaue Resultate, wenn man 2–3 g Substanz im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid stehen läßt. Die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und muß daher schnell gewogen werden.

c) Bestimmung der Mineralstoffe. Zur Bestimmung der mineralischen Bestandteile des Moores ist die Probe stets zu veraschen. Die Veraschung geschieht am besten in einer flachen, geräumigen Platinschale; dabei soll die Hitze dunkle Rotglut nicht übersteigen. Gegen das Ende der Veraschung muß häufig mit einem Platindraht umgerührt werden, weil die Kohleschicht auf der Oberfläche der Asche sonst schwer verbrennt. Da die Moorasche sehr hygroskopisch ist, so muß sie sehr bald gewogen werden. Wenn es sich um die Bestimmung von Bestandteilen handelt, welche bei der Veraschung sich leicht verflüchtigen (Chloride, Schwefel und der in organischen Verbindungen — Nucleinen — vorhandene Phosphor), so durchfeuchtet man die Substanz mit Natriumcarbonatlösung, trocknet im Wasserbade vollständig ein und verkohlt auf kleiner Flamme oder bei Schwefelbestimmungen auf einer Spiritusflamme. Die verkohlte Masse wird in der Platinschale mit einem Pistill zerdrückt, mit Wasser durchfeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann weiter verbrannt.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt nach den bekannten Methoden (S. 1104); es ist hierbei in erster Linie auf Stickstoff,

Schwefel, Gesamtphosphor, Kalk, pflanzenschädliche Stoffe sowie auf die Absorption wichtiger Pflanzennährstoffe und auf die freien Humussäuren Rücksicht zu nehmen. Bei der Absorption der Pflanzennährstoffe ist darauf zu achten, daß man nicht mit zu geringen Mengen der Nährlösungen arbeitet, da man sonst wegen der großen wasserhaltenden Kraft des Moorbodens nach Beendigung der Absorption eine für die Untersuchung ungenügende Menge von Flüssigkeit erhält.

d) Bestimmung der freien Humussäure. Hierfür gibt Tacke (Chem. Ztg. **21**, 74; 1897) ein Verfahren an, welchem die Bestimmung der Kohlensäure, die durch die Bodensäuren aus dem dem Boden zugesetzten Calciumcarbonat frei gemacht wird, zugrunde liegt. Das Verfahren gibt in der von Tacke zuerst vorgeschlagenen Art der Ausführung, wie Versuche von Tacke selbst und anderen ergeben haben, zu hohe Resultate, weil eine Abspaltung von Kohlensäure durch Zersetzung der organischen Stoffe in einer je nach der Bodenart wechselnden Menge einsetzt, sobald der Boden mit dem Calciumcarbonat in Berührung kommt. Auf Grund weiterer Versuche an der Moorversuchsstation hat deshalb Süchting (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 151; 1908 und Landw. Versuchsst. **70**, 13; 1909) das Verfahren von Tacke modifiziert und empfiehlt folgende Art der Ausführung: Der zur Aufnahme der Untersuchungssubstanz bestimmte Kolben von 300 ccm Inhalt wird mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen, durch den ein bis auf den Boden gehendes Zuleitungsrohr für Wasserstoff, an dem ein Einfülltrichter mit Glashahn sitzt, und ein Ableitungsrohr in die Vorlage, eine Pettenkofersche Absorptionsröhre, gehen. Außerdem führt durch diesen Gummistopfen der mit Quecksilberdichtung versehene Rührer, der unten zwei in der Ruhe zusammenklappende Glasflügel besitzt, so daß er auch in einen engen Kolbenhals eingeführt werden kann. Das Einleitungsrohr für Wasserstoff ist unten etwas zur Seite gebogen, damit es den Rührer nicht hindert. Der ganze Apparat ist an einem Stativ befestigt. 10–30 g, bei mineralreicheren Böden 30–50 g Boden werden in den Kolben gefüllt und bis zur Hälfte des Kolbens mit Wasser sowie mit einem nach Maßgabe der Lauge in der Vorlage nicht zu großen Überschuß an kohlensaurem Kalk versetzt. Man verbindet dann das Ableitungsrohr des Kolbens mit der Vorlage durch einen Gummischlauch und leitet unter kräftigem Rühren einen nicht zu langsamen Strom Wasserstoff (schätzungsweise 6–10 Blasen per Sekunde bei einer 1 m langen Vorlage) durch das ganze System, um die durch die freien Säuren des Bodens freigemachte Kohlensäure zu entfernen. Nach zwei Stunden unterbricht man das Durchleiten und verschließt den Kolben am Zu- und Ableitungsrohr. Die gleichfalls vorn und hinten durch Gummischlauch in bekannter Weise verschlossene Vorlage füllt man nun, möglichst ohne sie lange offen zu halten, mit 100 ccm Natronlauge, welche gegen Salzsäure eingestellt ist. Nach erneutem Zusammensetzen des Apparates gibt man durch den Einfülltrichter 50 ccm 20% iger Salzsäure in den Kolben und entfernt die dadurch frei gewordene Kohlensäure des von den Bodensäuren noch nicht zersetzten Calciumcarbonates durch einstündiges Durchleiten von Wasserstoff unter dauerndem Rühren.

Danach titriert man den Inhalt der Vorlage, subtrahiert den hierdurch festgestellten Gehalt an Kohlensäure von der in dem zugesetzten Calciumcarbonat enthaltenen Menge Kohlensäure und erhält in der Differenz die durch die Bodensäuren entbundene Kohlensäure. Süchting weist noch besonders darauf hin, daß das verwendete Wasser ausgekocht sein muß und stets auf neutrale Reaktion zu kontrollieren ist.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Bodenacidität gibt Albert (Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 533; 1909) in folgender Weise an: 20–50 g lufttrockener Boden werden in einem etwa 1 l fassenden Erlenmeyer-Kolben (von Jenenser Glas) mit 200 ccm Wasser übergossen, dazu aus einer vor direktem Luftzutritt geschützten und mit der Vorratsflasche direkt verbundenen Bürette eine bestimmte Menge Barytlauge (50–100 ccm) von bekanntem Gehalt gegeben und weiter ca. 10 g festes Chlorammonium hinzugefügt. Darauf wird destilliert und das nach 20–25 Minuten langem Kochen übergehende Ammoniak in $n/10$ -Schwefelsäure aufgefangen; der Säureüberschuß wird mit $n/10$ -Natronlauge unter Anwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator zurückeritriert; dieser Indicator ist deshalb gewählt, weil er auch in heißer Lösung sehr empfindlich ist und eine Titration sogleich nach beendeter Destillation gestattet, ferner auch das Herannahen des Sättigungspunktes (in saurer Lösung) durch einen Farbenumschlag von Gelb in Braun anzeigt, während der Endpunkt erst durch Übergang in Violetrot erkannt wird, so daß ein Übertitrieren kaum möglich ist.

Auf die Beurteilung dieser Methode durch Süchting und Arend sei verwiesen (Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 103; 1910).

III. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens.

Zur Bedeckung für den Moorboden verwendet man den Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. Dabei handelt es sich meistens um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne kohlen-sauren Kalk, um kalkfreie und kalkhaltige Tonböden oder um Wiesenmergel. Bei der Untersuchung, ob diese Materialien für die Bedeckung geeignet sind, begnügt man sich in der Regel mit einer qualitativen Prüfung auf pflanzenschädliche Stoffe. Als solche kommen Schwefelkies und seine Oxydationsprodukte, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure in Frage.

Zum Nachweis von Eisenoxydul wird die Substanz mit Wasser übergossen und nach Zusatz von rotem Blutlaugensalz unter Umrühren 24 Stunden stehen gelassen; Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Eisenoxydul an. Bei Anwesenheit von kohlen-sauren Salzen wird, wenn aus Schwefel-eisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und, wenn die Carbonate ausreichen, alles Eisensulfat in Carbonat zu verwandeln, kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

Schwefeleisen gibt bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure ab, man wird deshalb aus dem Geruch nach schwefliger Säure auf das Vorhandensein von Schwefeleisen schließen können. Sind kohlen-säure oder humus-säure Salze vorhanden, so wird ein Teil der Säure von den Basen zurückgehalten werden; unter Umständen wird selbst bei einem großen Überschuß an Calciumcarbonat beim Glühen schweflige Säure frei, vielleicht weil die Mischung keine so innige ist, daß alle schweflige Säure von dem Kalk gebunden wird. Wässrige Auszüge geben dann keine Reaktion auf Eisenoxydul. Derartige kalkreiche Materialien können unbedenklich zur Bedeckung des Moorbodens verwendet werden. Es empfiehlt sich daher, außer auf wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen auch auf Kohlensäure zu prüfen.

Künstliche Düngemittel.

Von

Prof. Dr. O. Böttcher †.

Neubearbeitet von Prof. Dr. Barnstein.

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel.

I. Die Stickstoffbestimmung.

Bei den Düngemitteln, die den Stickstoff ganz oder teilweise in Form organischer Substanz enthalten, wird derselbe am besten nach der Kjeldahl-Methode (Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 366; 1883) bestimmt. Das Prinzip dieser Methode, die inzwischen eine wesentliche Verbesserung erfahren hat, beruht darauf, daß die Stickstoffverbindungen durch Kochen mit Schwefelsäure unter Zugabe eines Sauerstoffüberträgers in schwefelsaures Ammoniak verwandelt werden, aus welchem das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge leicht abgeschieden und sodann durch Titration bestimmt werden kann.

1. In salpetersäurefreien Substanzen organischen Ursprungs.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersäurefreier Substanz ist die Modifikation der Kjeldahlschen Methode von Wilfarth - Böttcher (Chem. Ztg. **9**, 286, 502; 1885; Landw. Vers.-Stat. **41**, 170) am gebräuchlichsten.

Hiernach bringt man 1 g der fein zerkleinerten Substanz in ein Kölbchen von böhmischem Glase (von ca. 150 ccm Inhalt), gibt 1 Tropfen Quecksilber (ca. 1 g) und 25 ccm einer Schwefelsäure zu, welche man erhält, indem man in ein Liter konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) 200 g Phosphorsäureanhydrid einträgt, und erhitzt nun das Kölbchen über dem Drahtnetz anfangs mit kleiner Flamme, später bis zum lebhaften Sieden¹⁾. Bei Substanzen, welche bei der Zersetzung stark schäumen, setzt man etwas Paraffin hinzu. Um ein Verspritzen von

¹⁾ Die Aufschließkölbchen stellt man zweckmäßig schief auf das Drahtnetz, damit nicht die untere oft ungleichmäßig starke Fläche derselben erhitzt wird, sondern mehr die gleichmäßig starke Seitenfläche; man hat hierzu verschiedene Apparate konstruiert, welche 15—20 Kölbchen aufnehmen können und so das

Schwefelsäure zu vermeiden, verschließt man das Kőlbchen lose mit dem zuerst von Kreuzler empfohlenen, aus einer weiten Glasrőhre herzustellenden Glasstopfen, welcher in eine lange, nach unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Das Kőlbchen lăßt man solange auf der Flamme, bis der Inhalt vollstăndig klar geworden ist. Die Zeit, welche erforderlich ist, um dieses zu erreichen, ist sehr verschieden und hăngt von der Beschaffenheit der Substanz ab; oft genőgt schon ein $\frac{1}{2}$ stőndiges Kochen, bei Fleischmehl, Blutmehl usw. gebraucht man dagegen 2—3 Stunden, weshalb man bei allen schwerer zersetzbaaren Substanzen der Sicherheit wegen mindestens 3 Stunden kochen soll. Nach dem Erkalten wird der gesamte Inhalt des Kőlbchens mit etwa 200 ccm Wasser quantitativ in einen ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben¹⁾ gespőlt und aus dem gebildeten Mercuriammoniumsulfat das Ammoniak nach Zusatz von 100 ccm Natronlauge von 32° Bé (stickstofffrei) und 1—1,5 g Zinkstaub abdestilliert²⁾ und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

Bei Substanzen, welche sich schlecht zerkleinern lassen, wăgt man, um richtige Durchschnittsproben zu erhalten, 3—5 g ab, kocht mit 50—60 ccm Schwefelsäure und 2—3 g Quecksilber, spőlt nach dem

Aufschließen von 15—20 Proben zu gleicher Zeit gestatten. Das Aufschließen mu in einem gut ziehenden Abzuge und in ammoniakfreier Atmosphăre stattfinden. Sehr empfehlenswert ist es, den ganzen Apparat zum Aufschließen auf eine Bleiplatte mit umgebogenen Răndern zu stellen und diese dick mit Sand zu bestreuen, damit bei etwaigem Springen eines Kőlbchens wăhrend des Erhitzens die siedende Schwefelsäure in den Sand fliet und mit Ausnahme der Verunreinigung des Brenners keine sonstigen Beschădigungen anrichten kann.

¹⁾ Vielfach nimmt man das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen gleich in grőeren Kolben vor, aus denen dann direkt abdestilliert werden kann; das Aufschließen in solchen grőeren Kolben (ca. 500 ccm fassend) dauert zwar etwas lănger als in den oben angegebenen kleinen Kőlbchen und erfordert mehr Gas, erspart aber das Umspőlen aus dem Aufschliekőlbchen in den Destillationskolben, wobei namentlich auch eine Verlustquelle vermieden wird.

²⁾ Die Destillation kann mit oder ohne Kőhlung erfolgen; bei letzterer mu das untere Ende des Destillationsrohres in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen. Empfehlenswert ist es, das Ammoniak durch gekőhlte Zinnrőhren von so engem Lumen (5—6 mm lichter Weite) zu destillieren, da in denselben durch die aufeinander folgenden Portionen des Destillats eine ununterbrochene Ausspőlung stattfindet; das Ende des Kőhlrohres wird durch ein Glasrohr mit einem Erlenmeyerschen Kolben (von 3—400 ccm) verbunden, der mit 20 ccm titrierter Schwefelsäure beschickt und noch mit einer kleinen Will-Varrentrappschen Vorlage versehen ist. Um bei der Destillation ein Ubergelien geringer Mengen von Natronhydrat in das Destillationsrohr zu vermeiden, ist es notwendig, da zwischen dieses und den Destillationskolben wenigstens ein grőeres Kugelrohr mit nach unten umgebogenem Rohr eingeschaltet wird. Bei Anwendung von Zinkstaub genőgt selbst dieses nicht, vielmehr mu man in solchen Făllen die von Kjeldahl selbst empfohlenen Vorlagen anwenden, welche im hiesigen Laboratorium bereits seit zirka 35 Jahren im Gebrauch sind und zu gleicher Zeit als Fang- und Waschvorrichtung dienen; man mu hierbei die Destillation einmal unterbrechen, damit das sich in den Vorlagen ansammelnde Wasser in den Destillationskolben zurőckfliet (Fig. 1).



Fig. 1.
Destillationsaufsatz.

Erkalten in einen geeichten 300 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um und destilliert 100 ccm mit Natronlauge und Zinkstaub ab.

Die überschüssige, vorgelegte Schwefelsäure wird mit verdünnter Natronlauge unter Anwendung von Methylorange oder ca. 2 ccm Kongorotlösung als Indicator zurücktitriert und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet¹⁾.

Zur Herstellung der Kongorotlösung schüttelt man 2 g Kongorot mit 500 ccm 50%igen Alkohol, bis alles gelöst ist, und fügt dann 500 ccm Wasser zu.

O. Förster (Chem. Ztg. 23, 197; 1899) hat Vorlagen empfohlen, welche ein beständiges Zurückfließen des sich ansammelnden Überschusses an Kondensationswasser in den Destillationskolben gestatten, wodurch die sonst notwendige zeitweise Unterbrechung der Destillation vermieden wird.

Das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure wird ganz erheblich beschleunigt und dadurch ganz wesentlich an Zeit und Gas gespart, wenn man nach Gunning (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 188; 1899) der Schwefelsäure 15–18 g Kaliumsulfat zusetzt.

Bei Substanzen, welche nicht schäumen, setzt man das Kaliumsulfat gleich anfangs mit 20 ccm Schwefelsäure zu, sonst erfolgt der Zusatz am zweckmäßigsten erst nach kurzem Aufkochen und erfolgter Auflösung der Substanz. Beim weiteren Kochen wird die Flüssigkeit meist nach 30 Minuten farblos, und damit ist die Aufschließung beendet; nach 5–10 Minuten langem Stehen kann man mit Wasser verdünnen und den Kälbcheninhalt in den Destillationskolben überspülen, um das Ammoniak wie oben abzudestillieren.

2. In Düngemitteln, die organischen Stickstoff und Salpeter enthalten.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln, die gleichzeitig organischen Stickstoff (Peruguano!) enthalten, kam früher besonders das Jodlbaursche Verfahren (Landw. Vers.-Stat. 35, 447; 1888) in Anwendung. Die Substanz wird hierbei zunächst mit Phenolschwefelsäure behandelt, um den Nitratstickstoff in Nitrophenol überzuführen, welches sodann durch Zinkstaub zu Amidophenol reduziert und durch darauf folgendes Kochen mit Schwefelsäure in Ammonsulfat verwandelt wird.

Weniger umständlich und vor allem auch zuverlässiger als die Jodlbaursche Methode ist das Förstersche Verfahren (Chem. Ztg. 13, 229; 1889 und 14, 1673; 1890).

Da Förster bei einer großen Reihe von Versuchen, welche er mit Phenolschwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von reduzierenden Sub-

¹⁾ Neumann hat festgestellt (Chem. Ztg. 66, 613; 1912), daß bei Ammoniakdestillationen, bei denen mit Kühlung gearbeitet wird, eine Vorlage von titrierter Schwefelsäure überflüssig ist, da meßbare Verluste von NH_3 auch bei Weglassung der Säure nicht entstehen; man kann das Destillat danach direkt mit Schwefelsäure titrieren.

stanzen, angestellt hatte, stets Verluste von 0,3—0,5% Stickstoff erlitt, die sich nicht anders erklären ließen als dadurch, daß kleine Mengen von Salpetersäure, welche der Einwirkung der Phenolsulfosäuren entgingen, bei dem darauffolgenden Erhitzen sich verflüchtigten, so suchte er diese Verluste durch Zusatz von Natriumthiosulfat zu vermeiden.

Von dem salpeterhaltigen Düngemittel bringt man 1 g in einen Aufschließkolben, setzt dann 15 ccm Phenolsulfonsäure¹⁾ zu und, nachdem der Salpeter durch Schütteln hierin vollkommen gelöst ist, 1—2 g Natriumthiosulfat, sowie nach Zersetzung desselben noch 10 ccm reine Schwefelsäure und ca. 1 g Quecksilber. Hierauf kocht man wie gewöhnlich, bis die Flüssigkeit farblos ist, und destilliert das Ammoniak in oben angegebener Weise ab.

Das Natriumthiosulfat darf nicht vor der Phenolsulfonsäure zugegeben werden, weil durch die dann sehr lebhaftere Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen. Eine Kühlung wie bei dem Jodlbaurschen Verfahren ist weder bei der Lösung des Nitrates in der Phenolsulfonsäure noch bei dem Zusatz des Natriumthiosulfats erforderlich.

Die Oxydation der organischen Körper ist meist schon nach 1½ Stunden beendet.

3. Ammoniakstickstoff.

Der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff der Ammonsalze des Handels und der ammoniakalischen Düngemittel wird durch Destillation mit frisch gebrannter, möglichst kohlenstofffreier Magnesia²⁾ (ca. 3 g auf 1 g Ammoniak) bestimmt. Enthält die zu untersuchende Substanz neben dem Ammoniakstickstoff keine leicht zersetzbaren organischen Stickstoffverbindungen, so kann die Destillation auch mit Natronlauge vorgenommen werden (Landw. Versuchsst. 97, 13; 1920).

Man löst 20 g der zu untersuchenden Substanz in einem Liter Wasser, pipettiert von dieser Lösung 25 ccm = 1/2 g Substanz in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser und gibt ca. 3 g Magnesia usta oder 10—20 ccm Natronlauge zu³⁾. Hierauf verbindet man den Kolben schnell mit dem Destillationsrohr, schüttelt um und destilliert die Flüssigkeit so weit ab, als es ohne Gefährdung des Apparates geschehen kann; das übergelassene Ammoniak wird wie gewöhnlich in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und die überschüssige Säure dann mit Natronlauge zurücktitriert.

¹⁾ Die Phenolschwefelsäure enthält in 1 l konzentrierter Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol; man stellt sie am vorteilhaftesten in der Weise her, daß man die angegebene Menge Phosphorsäureanhydrid in einem Teile der reinen Schwefelsäure löst, ebenso die verlangte Menge Phenol in dem anderen Teile, und erst nach dem Erkalten beide Lösungen zusammengießt.

²⁾ Verwendet man zum Zurücktitrieren der Schwefelsäure Natronlauge und Kongorot oder Methylorange als Indicator, so werden die Resultate von dem Kohlenstoffgehalte der Magnesia usta nicht beeinflusst.

³⁾ Sehr bequem und empfehlenswert sind die von Theod. Schuchard-Görlitz hergestellten Magnesiapillen, von denen zwei zur Destillation genügen; eine Pille wiegt ca. 1,5 g.

Der Ammoniakstickstoff kann auch mittels des Knopschen Azotometers volumetrisch bestimmt werden; die Resultate sind bei guter Ausführung zuverlässig (siehe Bd. I, S. 184 ds. Werkes); eine weitere sehr elegante Methode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs ist S. 1167 dieses Bandes angeführt.

4. Salpeterstickstoff.

Neben zahlreichen anderen Methoden, die bereits in Bd. I, S. 774 dieses Werkes erwähnt und zum Teil näher beschrieben worden sind, eignet sich zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs in künstlichen Düngemitteln das von Raab angegebene, von Böttcher mitgeteilte Verfahren (Landw. Vers.-Stat. 41, 370; 1892), bei welchem die Salpetersäure in alkalischer Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi zu Ammoniak reduziert wird.

10 g Salpeter oder salpeterhaltiger Mischdünger werden in 500 ccm Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 25 ccm (bei Mischdüngern 50 ccm) entsprechend 0,5 (bzw. 1 g) Substanz in dem ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben mit ca. 120 ccm Wasser, ca. 5 g stickstofffreiem Zinkstaub, ca. 5 g Eisenpulver (Ferrum hydrogenio reductum) und 80 ccm Natronlauge von 32^o Bé (25^o/₁₀₀ig) versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat hergestellt, nachdem vorher 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt worden sind. Nach 1–2-tündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man ca. 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück.

Beim Destillieren darf man anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzen, damit eine zu heftige Wasserstoffentwicklung, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte, vermieden wird. Bei Anwendung der Kjeldahlschen Vorstöße (siehe S. 1121) ist übrigens ein Übergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten.

Die Methode liefert sowohl bei reinem Salpeter als auch bei Mischdüngern gleich gute Resultate und empfiehlt sich ihrer Einfachheit und Billigkeit wegen für alle Laboratorien, in denen vielfach Bestimmungen des Salpeterstickstoffs in Salpetern und Salpetermischungen verlangt werden.

Als eine sehr zuverlässige Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten hat sich auch das Verfahren von Arnd (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 169; 1917 und 33, 296; 1920) erwiesen, wonach der Nitrat- (und Nitrit-) Stickstoff durch eine Magnesiumkupferlegierung bei Gegenwart von Magnesiumchlorid zu Ammoniak reduziert und sodann überdestilliert wird.

Das Verfahren wird in folgender Weise beschrieben:

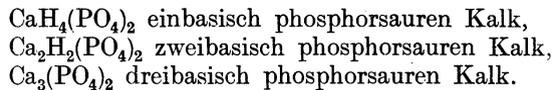
Der in einem Destillationskolben befindlichen, ein Volumen von 250 bis 300 ccm einnehmenden Lösung des salpeter- oder salpetrigsauren Salzes, dessen Menge so gewählt wird, daß bis zu 50 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff vorliegen, werden 50 ccm einer Lösung von 200 g krystallisiertem Magnesiumchlorid in 1000 ccm Wasser und etwa 3 g der zu feinem Pulver zerriebenen, aus 60 Teilen Kupfer und 40 Teilen Mag-

nesium bestehenden Reduktionslegierung¹⁾ zugesetzt. Durch sofortiges Erhitzen mit voller Flamme werden 200–250 ccm der Lösung abdestilliert; das übergetriebene Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt. Ist aus besonderen Gründen Anwendung einer größeren, bis zu etwa 100 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff entsprechende Substanzmenge erwünscht, so ist die Menge der Reduktionslegierung auf 5 g zu erhöhen²⁾. Bei Gegenwart von freiem Alkali versagt die Methode.

II. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure tritt uns in den künstlichen Düngemitteln in vier verschiedenen Formen entgegen, so zwar, daß in dem einen Düngemittel nur eine Form, in anderen zwei und in manchen Fällen sogar drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen sind.

Früher nahm man an, daß die Phosphorsäure als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 nur drei Reihen von Salzen bilde:



Hilgenstock und Stutzer (Repert. f. anal. Chem. 6, 425) haben gefunden, daß die Phosphorsäure in dem Thomasmehl in Form von vierbasisch phosphorsauerm Kalk ($Ca_3(PO_4)_2CaO$) vorhanden ist.

Der einbasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich; sein Phosphorsäuregehalt wird in den Düngemitteln als wasserlösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasich phosphorsauren Salze können in den Düngemitteln, wenn nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Tonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen. Dieser Prozeß wird als „Zurückgehen“ der Phosphorsäure bezeichnet; man bestimmt bei der Analyse also den zweibasich phosphorsauren Kalk bzw. die zurückgegangene Phosphorsäure. Der zweibasich phosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser, dagegen löst er sich in citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Tonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen. Diese kommen in den natürlichen Phosphaten (Phosphorit, Apatit, Knochenmehl usw.) vor und werden durch starke Säuren in Lösung gebracht.

Den vierbasischen phosphorsauren Kalk treffen wir nur im Thomasmehl. Verdünnte Ammoncitratlösung sowie verdünnte Citronen-

¹⁾ Die Legierung kann von der Aluminium-Magnesium-Fabrik A. G. Hemelingen bei Bremen bezogen werden.

²⁾ Enthält die zu untersuchende Lösung freie Säure, so ist dieselbe durch Zugabe von gebrannter Magnesia abzustumpfen. Da bei Gegenwart von Sulfaten die Reduktion träge verläuft, wird in solchen Fällen der Zusatz von Chlormagnesium erhöht.

säure lösen fast die ganze Menge der Phosphorsäure des vierbasischen Kalkphosphates ebenso leicht wie gefällttes Dicalciumphosphat.

Der Wert der aufgeschlossenen Phosphate wird jetzt nach dem Gehalt an Phosphorsäure bemessen, die im Wasser und in Ammonicitrat löslich ist; bei anderen Düngemitteln, wie bei präcipitiertem, phosphorsaurem Kalk, ist der zweibasisch phosphorsaure Kalk, der citratlösliche Kalk, wertbestimmend, bei wieder anderen, wie Phosphoritmehl usw., der dreibasisch phosphorsaure Kalk, beim Thomasmehl der vierbasisch phosphorsaure Kalk bzw. die citronensäurelösliche Phosphorsäure, und endlich enthalten die Superphosphate bei Gegenwart von Eisen und Tonerde und nicht ganz vollständiger Aufschließung, sowie andere unvollkommen aufgeschlossene Düngemittel wasserlösliche und citratlösliche Phosphorsäure und außerdem auch Phosphate, die nur in starken Mineralsäuren löslich sind.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maÑanalytischem Wege erfolgen. Bei der Gewichtsanalyse wird die Phosphorsäure aus ihren Lösungen entweder nach der Citratmethode durch Magnesiamixtur als Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt, wobei durch einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak dafür zu sorgen ist, daß Eisen-, Tonerde- und Kalkverbindungen in Lösung gehalten werden, und die Phosphorsäure darauf als Magnesiumpyrophosphat gewogen, oder es wird nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure durch Molybdänlösung niedergeschlagen. Hierbei wird der Niederschlag entweder als Ammoniumphosphormolybdat gewogen (Methode von N. von Lorenz) oder es wird der phosphormolybdänhaltige Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Phosphorsäure aus dieser Lösung durch Magnesiamixtur ausgefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wage gebracht (allgemeine Molybdänmethode). Letztere Art der Phosphorsäurebestimmung findet nur noch wenig Anwendung.

Nach der Citratmethode kann die Phosphorsäure aus allen Lösungen niedergeschlagen werden, die nicht zuviel Kieselsäure enthalten; die Molybdänmethode, insbesondere die Lorenzsche Methode, ist überall anwendbar, wird aber in der Regel nur bei der Untersuchung solcher Düngemittel benutzt, die reich an Kieselsäure sind oder nur wenig Phosphorsäure enthalten. Die maÑanalytische Bestimmung der Phosphorsäure findet in den Untersuchungsanstalten kaum noch Anwendung; in der Fabrikpraxis wird sie indessen noch zur Bestimmung der wasserlöslichen und der Gesamtposphorsäure hier und da benutzt.

Bevor mit der Beschreibung der erwähnten Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure begonnen werden kann, ist noch der

Auflösung der Düngemittel

zu gedenken, die der besonderen Form, in welcher die Phosphorsäure darin vorhanden ist, angepaßt werden muß. Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure werden 20 g des Düngemittels (Superphosphat) in einen Stohmannschen Literkolben oder 10 g in

einen Halbliterkolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Kolben in einer Drehvorrichtung (Fig. 2) bei 30–40 Umdrehungen in der Minute eine halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur bewegt; die Flüssigkeit wird hiernach sogleich filtriert. Von Doppelsuperphosphat¹⁾ (mit Phosphorsäure aufgeschlossenes Phosphat) wird dieselbe Menge in die Maßflasche gebracht, darauf mit Wasser bis fast zum Halse übergossen und die Flasche 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen; dann wird aufgefüllt, umgeschüttelt und filtriert.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure 10 Minuten gekocht werden, um

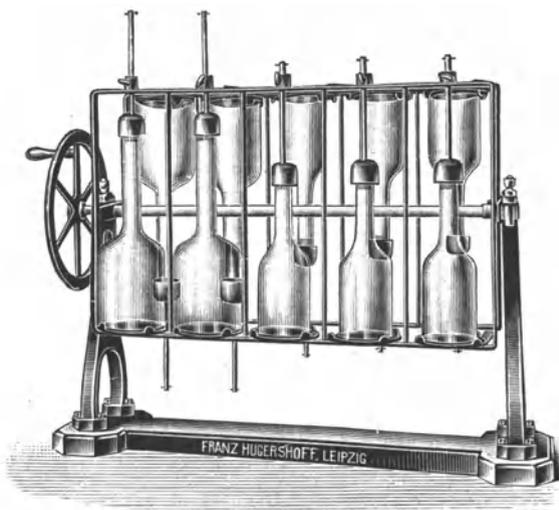


Fig. 2. Drehvorrichtung.

die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung sind 10 ccm konzentrierte HNO_3 zu verwenden, die darauf mit Ammoniak annähernd zu neutralisieren sind.

Für die Auflösung der Düngemittel zwecks Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure (in Thomasmehl, Rhenaniaphosphat, Martinschlacke, „Kalkasche“, ein Abfallprodukt der Stahlproduktion) ist eine 2^o/_oige Citronensäure erforderlich.

Darunter ist die wässrige Lösung zu verstehen, die zwei Gewichtsteile Citronensäure in 100 Volumteilen enthält. Man stellt sich zunächst eine fünfmal so starke, also in dem genannten Sinne 10^o/_oige Vorratslösung her, indem man 1 kg chemisch reine, krystallisierte, unverwitterte Citronensäure in Wasser löst und die Lösung auf 10 l verdünnt. Die Lösung kann durch Zugabe von 5 g Salicylsäure haltbarer gemacht werden.

¹⁾ Zur Zeit kommt Doppelsuperphosphat nicht mehr in den Handel.

Zur Prüfung dieser Lösung verdünnt man 50 ccm auf 500 ccm und nimmt davon 50 ccm, entsprechend 0,5 g Citronensäure. Diese werden mit der Stickstofflauge unter Anwendung von Phenolphthalein titriert. Da die Citronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$ das Molekulargewicht 210,11 hat, 42,03 Stickstoff bindet und beide Zahlen zufällig fast genau im Verhältnis von 5:1 stehen, so ist die Menge der in 1 l der Vorratslösung enthaltenen krystallisierten Citronensäure dieselbe Zahl wie die in Milligrammen ausgedrückte Menge Stickstoff, der die zur Neutralisation verbrauchte Titrierlauge entspricht.

Beispiel: Zur Neutralisation von 50 ccm verdünnter Citronensäure werden 39,5 ccm einer Lauge verbraucht, von welcher 1 ccm 2,532 mg Stickstoff entspricht; also enthält 1 l Vorratslösung $2,532 \times 39,5 = 100,0$ g krystallisierte Citronensäure.

1 Volumen der Vorratslösung wird nun mit Wasser auf 5 Volumina verdünnt und so die 2%ige Citronensäure erhalten.

Zur Auflösung werden 5 g des Düngemittels in eine trockene Stohmannsche Halbliterflasche gebracht. Der Flaschenhals soll wenigstens 2 cm lichte Weite und unter der Marke eine Länge von wenigstens 8 cm haben. Die Probe wird nun mit 2%iger Citronensäurelösung, deren Temperatur $17,5^\circ C$ beträgt, übergossen und die Flasche damit bis zur Marke aufgefüllt. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in eine Drehvorrichtung gebracht, die sich 30—40 mal in der Minute um ihre Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtriert.

Für die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure (unlöslichen Phosphorsäure) in Phosphaten oder anderen Stoffen ohne störende Mengen organischer Substanz werden 5 g mit etwas Wasser durchfeuchtet, dann mit nicht mehr als 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter häufigem Umschwenken bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Zulässig ist auch der Aufschluß mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, die wieder zum größten Teil zu verkochen ist. Nach dem Aufschluß wird mit Wasser verdünnt, nach dem Erkalten die trübe Flüssigkeit auf 500 ccm gebracht und filtriert. Das Volumen des Ungelösten wird nicht berücksichtigt.

Von Thomasmehl werden behufs Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 10 g mit etwas Wasser durchfeuchtet und mit 50 ccm Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Man fügt Wasser zu, noch ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, schwenkt zur Verteilung etwa vorhandener Krusten gehörig um, kühlt ab und verdünnt auf 1000 ccm ohne Berücksichtigung des Ungelösten. Mit dem Auffüllen und dem Mischen der Flüssigkeit darf man nicht unnötig warten, weil es sonst Schwierigkeiten machen kann, die von dem Niederschlag eingehüllte konzentriertere Lösung gleichmäßig zu verteilen.

Knochenmehl, Guano, Fischmehl und andere Stoffe mit größeren Mengen organischer Substanz können mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas starker Salpetersäure, die wieder zum größten Teil zu verkochen ist, aufgeschlossen werden. Ein großer Überschuß von Schwefelsäure ist zu vermeiden. Man kann das Düngemittel auch durch halb-

stündiges Kochen mit Königswasser (auf 10 g Substanz 50 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20) aufschließen.

Für die Auflösung der Phosphorsäure in Präcipitaten und Superphosphaten, die auf citratlösliche bzw. zurückgegangene Phosphorsäure untersucht werden sollen, bedarf es einer Lösung, die nach folgender Vorschrift des Verbandes der Landw. Versuchsstationen bereitet wird.

Auf jedes Liter der herzustellenden Lösung werden 173 g reine, unverwitterte, krystallisierte Citronensäure gelöst und so viel Ammoniakflüssigkeit, deren Gehalt durch Titration zu ermitteln ist, langsam und unter Kühlung zugesetzt, daß auf 1 l der fertigen Lösung 42,0 g Ammoniak-Stickstoff entfallen. Man braucht 536,9 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,960 bei 15°, da diese im Liter $\frac{15^0}{15^0}$ 78,22 g Ammoniak-

Stickstoff enthält. Man läßt auf 15° erkalten und füllt mit Wasser von 15° auf das herzustellende Volumen auf. Das spezifische Gewicht der Lösung ist 1,082—1,083. Zur Kontrolle der fertigen Lösung bestimmt man außer dem spezifischen Gewicht den Stickstoffgehalt. Man verdünnt 25 ccm auf 250 ccm und nimmt davon 25, entsprechend 2,5 ccm der ursprünglichen Lösung. Es müssen darin enthalten sein 0,1050 g Stickstoff.

Nach der ursprünglichen Vorschrift von A. Petermann, der die Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure angegeben hat (*Methodes suivies dans l'analyse des matières fertilisantes, publiées par A. Petermann, Gembloux 1897*) wird die Lösung der Phosphorsäure in folgender Weise herbeigeführt:

1 g Präcipitat wird nach Zerreiben in einer Reibschale mit 100 ccm obiger Lösung in einem 200-ccm-Kolben gespült, 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, dann bei 40° eine Stunde im Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = $\frac{1}{2}$ g mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten gekocht, dann mit Ammoniak annähernd neutralisiert und die Phosphorsäure nach der Citratmethode (siehe weiter unten) ausgefällt.

Vom Verband der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen wird zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Futterkalk folgendes Verfahren empfohlen (*Landw. Vers.-Stat. 89, 363; 1917*):

Von der fein zerriebenen Substanz werden 2,5 g in eine trockene Flasche mit ca. 400 ccm Inhalt gebracht, mit 250 ccm Petermannscher Citratlösung übergossen und bei 30—40 Umdrehungen in der Minute 3 Stunden im Rotierapparat geschüttelt. Die hierbei erhaltene Lösung wird ohne vorherige Verdünnung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß gegossen. Vom Filtrat werden 50 ccm = 0,5 g Substanz zuerst mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure, darauf mit 50 ccm Wasser versetzt und sodann 10 Minuten gekocht; hierauf wird mit Ammoniak annähernd neutralisiert und die Phosphorsäure mit Magnesiummischung nach der unten beschriebenen Citratmethode ausgefällt.

Die Verbandsvorschrift lehnt sich einem Vorschlage Kellners an (Landw. Vers.-Stat. 1909, 70, 470), der indessen nur $\frac{1}{2}$ stündiges Rotieren vorgeschrieben hatte.

Neubauer hat beobachtet (Landw. Vers.-Stat. 1917, 89, 197), daß das 3stündige Schütteln im Rotierapparat dadurch ersetzt werden kann, daß die mit Futterkalk und Citratlösung beschickte Flasche 7 Stunden lang in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad eingesetzt und wenigstens alle $\frac{1}{2}$ Stunde einmal umgeschüttelt wird.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure sind gebräuchlich:

A. Die Citratmethode.

Hierzu sind folgende Reagenzien erforderlich:

- a) Ammoncitratlösung. Von einer Citronensäurelösung, die in 1 l 800 g krystallisierte Citronensäure enthält, werden 1,25 l in einer 10-l-Flasche mit etwa 4 l Wasser übergossen und 3,5 l Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 ($25\%_{ig}$) langsam unter Schütteln oder Umrühren und möglichst unter Kühlung hinzugefügt. Ammoniakverluste sind tunlichst zu vermeiden, da zu geringer Ammoniakgehalt Fehler bedingt. Nach dem Abkühlen wird mit

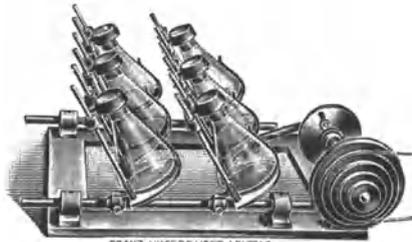


Fig. 3. Schüttelapparat.

Wasser auf 10 l aufgefüllt¹⁾.

- b) Magnesiämischung. 550 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 700 g Ammonchlorid werden mit 2,5 l Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 ($10\%_{ig}$) und Wasser auf 10 l gelöst.

Ausführung der Methode.

50 ccm der Lösung (= 1 g Substanz), bei Düngemitteln mit mehr als 20% Phosphorsäure nur 25 ccm (= $\frac{1}{2}$ g Substanz) werden mit 50 ccm Citratlösung²⁾ und darauf sofort mit 25 ccm Magnesiämischung versetzt³⁾; um die Fällung zu beschleunigen, schüttelt man eine $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Schüttelapparat (Fig. 3) oder rührt $\frac{1}{2}$ Stunde mittels eines Rührwerkes (Fig. 4) und filtriert. Nach den Angaben von Halenke genügt auch ein zweimaliges Herumfahren an der inneren Wand des

¹⁾ Zur Prüfung der Ammoncitratlösung verdünnt man 25 ccm auf 1 Liter und verwendet davon 50 ccm zur Ammoniakbestimmung nach Seite 1123. Diese 50 ccm, entsprechend 1,25 ccm der ursprünglichen Citratlösung, müssen bei Ausschluß aller Verluste 0,0818 Ammoniakstickstoff enthalten.

²⁾ Bei saurer Lösung 100 ccm! Entsteht auf Zusatz von Citratlösung ein Niederschlag, so ist das Gefäß umzuschütteln, bis derselbe sich gelöst hat. Opalisieren der Flüssigkeit beeinträchtigt das Resultat nicht.

³⁾ Setzt man die Magnesiämischung erst lange Zeit nach dem Zugeben der Citratlösung hinzu, so scheidet sich öfter phosphorsaurer Kalk krystallinisch aus.

Becherglases mit einem mit Gummi überzogenen Glasstabe, um die Phosphorsäure nach 10 Minuten langem Stehen vollständig auszufällen. Die Filtration wird am schnellsten durch den Gooch-Tiegel von Platin mit durchlöcherter Boden, welcher mit einer feinen Asbest-

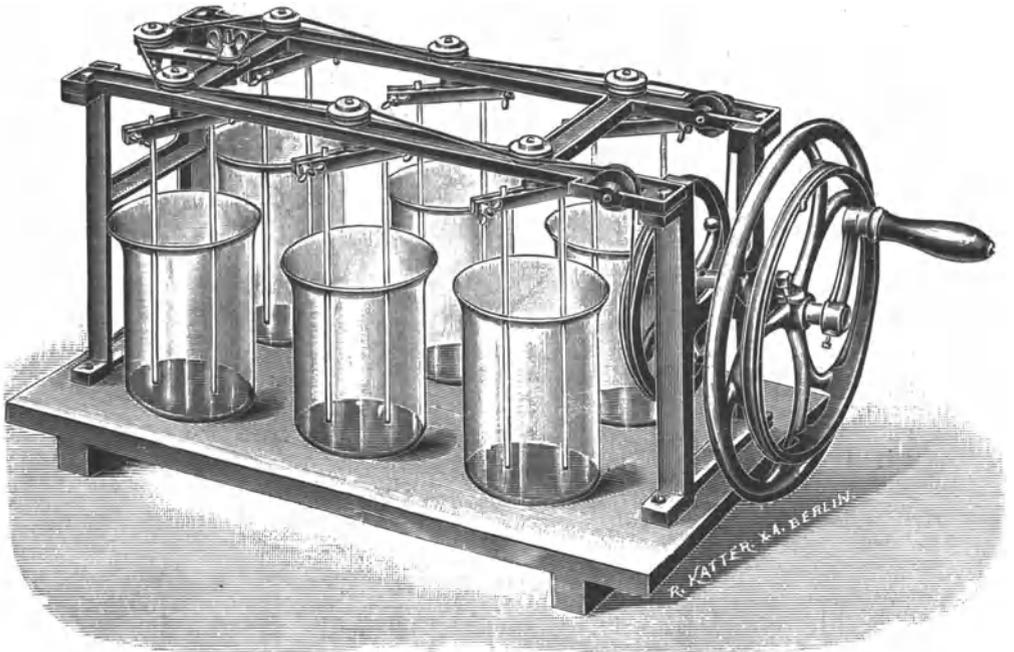


Fig. 4. Rührwerksapparat.

schicht¹⁾ bedeckt ist, unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und kann sofort nach dem Ausschütteln bzw. Ausrühren oder auch nach längerem Stehen vorgenommen werden.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird mittels 5%igem Ammoniak in den Tiegel gespült und der Niederschlag durch 5–6 maliges

¹⁾ Der Asbest zu den Filtern wird folgendermaßen bereitet:

Bester langfaseriger Asbest (von Bender & Martini, Turin) wird auf einer Glasplatte mit einem Messer fein zerschabt, ca. 10 g der zerschabten Masse werden mit konzentrierter Salzsäure 2 Stunden ausgekocht, die Salzsäure durch ein Drahtnetz abgossen und durch mehrmaliges Abschlämmen mit destilliertem Wasser in einem großen Becherglase die letzten Reste der Salzsäure sowie die ganz feinen Asbestfäserchen entfernt. Der zurückbleibende Asbest wird dann mit Wasser angeschlämmt, in eine Literflasche gebracht und ist nun zum Gebrauch fertig. Zu einem Filter verwendet man ca. 20 ccm der gut durchgeschüttelten Masse, welche in dem Tiegel mittels einer Saugpumpe mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen und mit einem Glaspistill festgestampft wird, so daß der Asbest auf dem Boden des Tiegels gleichmäßig verteilt ist und namentlich an den Rändern des Tiegels gut anliegt; der Tiegel mit Filter wird dann 10 Minuten lang im Rößlerschen Ofen geglüht, nach dem Erkalten gewogen und kann nun zum Filtrieren eines Niederschlages benutzt werden.

Füllen des Tiegels mit 5⁰/₁₀igem Ammoniak ausgewaschen. Der Tiegel wird durch Aufsetzen auf Filtrierpapier von außen trocken gemacht, auf einer erhitzten Eisen- oder Porzellanplatte weiter getrocknet, bis das Ammoniak ganz verschwunden ist, dann 3–5 Minuten am Teclu-Brenner geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Der Tiegel kann dann sofort zur Aufnahme eines anderen Niederschlages benutzt werden, so daß man hintereinander 50 und mehr Bestimmungen ausführen kann, ohne das Asbestfilter erneuern zu müssen.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,6379 (\log = 0,80477 - 1) = \text{P}_2\text{O}_5.$$

Bei der Citratmethode werden geringe Mengen von Phosphorsäure nicht mit niedergeschlagen, dafür gelangen wenig Tonerde und Kalk in den Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, so daß sich die Fehler ausgleichen (Kompensationsmethode).

B. Die von Lorenzsche Molybdänmethode.

Das Verfahren von N. von Lorenz, das von Neubauer noch vereinfacht und in der Zeitschr. f. anal. Chem. 51, 161; 1912 ausführlich beschrieben worden ist, erfordert folgende Reagenzien:

1. Sulfat-Molybdänsäurereagens. Man übergießt in einem reichlich 10 l fassenden, nicht zu engen Glaszylinder oder einer Flasche mit weiter Öffnung mit einer bei 10 l Fassungsraum angebrachten Marke 500 g Ammonsulfat mit 4500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und rührt mit einem kräftigen Glasstab etwas um. Vollständige Lösung des Salzes ist nicht nötig. Ferner übergießt man in einer Porzellanschale 1500 g zerkleinertes Ammonmolybdat mit etwa 4 l siedend heißem Wasser. Nach erfolgter Auflösung kühlt man auf Zimmertemperatur ab, gießt die Lösung unter Umrühren in dünnem Strahl in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, läßt erkalten, füllt auf 10 l auf, mischt, filtriert und hebt das fertige Reagens in einer Flasche aus braunem Glas mit eingeriebenem Glasstopfen an einem dunklen und kühlen Ort auf. Zur Abscheidung etwa in den Reagenzien vorhandener Phosphorsäure läßt man die Lösung vor der Benutzung etwa 2 Tage stehen.

2. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 bei 15° C.

3. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. — Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu 1 l Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 bei 15° C und mischt.

4. 2%ige wässrige Lösung von reinem Ammonnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit wenigen Tropfen reiner Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

5. Aceton. Es genügt das gewöhnliche Acetonum purissimum des Handels. Dasselbe ist in Flaschen aus braunem Glas aufzubewahren. Für den vorliegenden Zweck brauchbares Aceton muß sich mit dem gleichen Volumen Wasser klar mischen, neutral reagieren, keine über 60° siedenden Anteile enthalten und den folgenden Prüfungen auf die Abwesenheit beachtenswerter Mengen von Wasser, Ammoniak und Aldehyd genügen.

Das Aceton darf entwässertes Kupfervitriol beim Schütteln höchstens ganz blaßblau färben, sonst ist es mit Kaliumcarbonat zu schütteln und wieder zu destillieren.

Ein in den Stopfen der Acetonflasche eingeklemmter, in den Luft-raum über dem Aceton hängender, angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier darf sich auch im Verlauf einiger Zeit nicht bläuen, sonst muß das Aceton mit etwas fein gepulverter Oxalsäure geschüttelt und wieder destilliert werden. Zur Prüfung auf Aldehyd werden 10 ccm Aceton mit 5 ccm ammoniakalischer Silberlösung 15 Minuten lang im Dampfstrom erhitzt. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht bräunlich färben.

Zur leichteren Wiedergewinnung des Acetons muß es beim Filtrieren besonders aufgefangen werden. Das gebrauchte Aceton sammelt man in einer Flasche von braunem Glas und destilliert es unter Verwendung eines Destillationsaufsatzes ab, wegen seiner leichten Entzündlichkeit am besten nicht über freier Flamme. Die von 55–60° übergehenden Anteile sind wieder als Waschflüssigkeit verwendbar, wenn sie sich als genügend wasserfrei erweisen. Die unter 55° übergehenden Anteile sind zu verwerfen. Die nicht bei 60° übergegangenen Rückstände sammelt man in einer Flasche von braunem Glas. Man setzt Kaliumcarbonat zu, das dem Aceton das Wasser entzieht. Die wässrige Schicht trennt man ab und wiederholt das Verfahren, bis sich das Kaliumcarbonat nicht mehr ganz auflöst. Das nunmehr abgegossene Aceton schüttelt man zur Bindung des aus dem Ammonitrat entstandenen Ammoniaks mit gepulverter Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion, filtriert und destilliert das Filtrat wieder, wie oben angegeben. Der Rückstand dieser Destillation wird verworfen.

Herstellung der Dünger- und Düngermaterialienlösung, der Bodenlösungen und Abmessung der für die v. Lorenz'sche Methode anzuwendenden Volumina dieser Lösungen¹⁾.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure. a) Superphosphate (auch Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate usw.). — 20 g zu 1 l, wie üblich; für die Phosphorsäurebestimmung nach v. Lorenz werden 10 ccm Superphosphatlösung = 0,2 g Substanz abgemessen.

b) Doppelsuperphosphate. — 10 g zu 1 l, wie üblich; für die Analyse 10 ccm Lösung = 0,1 g Substanz.

Superphosphat, Präcipitat usw. — Herstellung des Auszuges nach Petermann usw., wie üblich; für die Untersuchung 10 ccm Lösung.

2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure, Thomasschlacke. — Herstellung des Auszuges mit 2%iger Citronensäure; für die Analyse 15 ccm Lösung = 0,15 g Substanz.

3. Gesamtposphorsäure. a) Superphosphat, Thomasschlacke.

¹⁾ Die Versuchsstation Bonn empfiehlt, bei Massenuntersuchungen mit besonderen Pipetten bei Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure nach v. Lorenz, 8,238 und bei der Untersuchung auf citronensäurelösliche und Gesamtposphorsäure 16,475 ccm abzumessen; die Multiplikation des in Gramm ausgedrückten Gewichtes des Niederschlages mit 20 ergibt alsdann den prozentischen Gehalt.

a) 5 g mit 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch β) 5 g mit 100 ccm Salpetersäure nach Belieben in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Analyse 15 ccm Lösung = 0,15 g Substanz.

b) Knochenmehl, Spodium, Mineralphosphat, Präcipitat, Doppelsuperphosphat, Guano und alle übrigen bis jetzt noch nicht genannten Dünger und Düngermaterialien, welche mehr als 10% Phosphorsäure enthalten. a) 5 g mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch β) 5 g mit 100 ccm Salpetersäure nach Belieben in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Analyse 10 ccm Lösung = 0,1 g Substanz. Es steht garnichts im Wege, die auf die angegebene Art bereiteten Lösungen der unter 4b genannten Substanzen auf 100 ccm zu bringen und dann 20 ccm Lösung = 0,1 g Substanz für die Untersuchung zu verwenden.

c) Hornmehl und andere Dünger, welche weniger als 10% Gesamtposphorsäure enthalten. — 10 g mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure oder, wenn keine sehr dunkel gefärbten Lösungen zu erwarten sind, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure oder auch mit 100 ccm Salpetersäure allein in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Analyse 15 ccm Lösung = 0,3 g Substanz.

d) Ackerböden usw. mit unter 1% Gesamtposphorsäure. — 25 g Boden werden mit nicht mehr als 200 ccm Salpetersäure von irgend einer vorgeschriebenen Konzentration wie üblich im Halbliterkolben behandelt, dann ca. 200 ccm Wasser zugegossen, abgekühlt, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure (oder entsprechend verdünnte Schwefelsäure) zugefügt, mit Wasser zur Marke gefüllt usw.; für die Analyse 50 ccm Lösung = 2,5 g Substanz. Die v. Lorenzsche Untersuchungsmethode läßt sich natürlich auch auf die Phosphorsäurebestimmung in Pflanzenaschen u. dgl. anwenden.

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung in den Düngerlösungen, Bodenlösungen usw. nach der Methode v. Lorenz.

Man mißt das oben vorgeschriebene Volumen der Phosphorsäurelösung mit einer entsprechend genauen, nicht zu rasch fließenden Pipette in ein reichlich 200—250 ccm fassendes Becherglas (bei Massenanalysen in einen Erlenmeyer-Kolben. Dieses Volumen beträgt 10, 15, 20 oder 50 ccm.

Liegt eine schwefelsaure Aufschließung eines Düngers oder Düngermaterialies vor, so wird das abgemessene Volumen der Phosphorsäurelösung mit der — schwefelsäurefreien — Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 (siehe Reagenzien, S. 1175) mit Hilfe eines nicht gar zu weiten und genauen Meßzylinders auf 50 ccm gebracht, d. h. es werden 40, 35 oder 30 ccm Salpetersäure zugefügt, je nachdem das Volumen der Phosphorsäurelösung 10, 15 oder 20 ccm beträgt.

In allen übrigen oben vorgesehenen Fällen (wasserlösliche, citratlösliche, citronensäurelösliche Phosphorsäure, dann Gesamtposphorsäure aus rein salpetersaurer Aufschließung) wird das abgemessene

Volum der Dünger- oder Düngermateriallösung mit der schwefelsäurehaltigen Salpetersäure (30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 auf 1000 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20, siehe Reagenzien, S. 1175) auf 50 ccm gebracht.

Bei Bodenlösungen erfolgt überhaupt kein Säurezusatz, da deren Volumen ohnehin 50 ccm beträgt. Man erhitzt nun die Phosphorsäurelösung, deren Volumen 50 ccm beträgt, über einem Drahtnetze, ohne Benutzung eines Glasstabes, bis die ersten Kochblasen erscheinen, entfernt vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so daß die Wände des Gefäßes nicht überhitzt sind, gießt sofort aus einem annähernd genauen Meßzylinder 50 ccm Sulfat-Molybdänreagens in die Mitte der Lösung und stellt sie bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach 5 Minuten, rührt man mit einem Glasstabe eine halbe Minute lang heftig um. Nach 2—18 Stunden (bei Bodenlösungen oder überhaupt, wenn weniger als 3 mg P_2O_5 zu erwarten sind, nach 12—18 Stunden) filtriert man durch einen Gooch-Tiegel aus Platin. Derselbe wird nicht mit Asbest beschickt, sondern es wird ein kreisrundes Scheibchen glattes, lufttrockenes, nicht zu dichtes, aber asche- und fettfreies Filtrierpapier auf den glatten Boden des Tiegels gebracht; dasselbe ist so zugeschnitten, daß es die Seitenwand des Tiegels nicht berührt, aber die Sieblöcher des Tiegels hinreichend bedeckt. Man setzt den Tiegel, dessen Gewicht mit Filterscheibchen man kennt, in üblicher Weise auf die mit einer Wasserluftpumpe verbundene und mit einem seitlichen Glashahne versehene Filtervorrichtung, läßt das Scheibchen erst trocken durch die Pumpe anziehen, gießt etwas Wasser darauf und filtriert dann die Molybdänfällung durch den Tiegel. Je kräftiger die Pumpe zieht (600—700 mm Quecksilber und noch mehr), desto besser. Man wäscht unverzüglich etwa viermal mit der 2%igen Ammonnitratlösung, indem man Sorge trägt, daß dabei an dem Fällungsglase anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines mit einem Gummischlauchstückchen überzogenen Glasstabes in den Tiegel gebracht werden. Man füllt nun sofort den Tiegel einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Aceton, indem man jedesmal absaugen läßt. Man wischt nun den Tiegel außen sorgfältig ab und bringt ihn sofort in einen luftverdünnten Raum¹⁾, in dem nicht mehr als 150 mm Luftdruck herrschen. Nach mindestens halbstündigem Verweilen in diesem Raum ist der Tiegel entweder sofort zu wägen oder bis unmittelbar vor der Wägung in einen Exsiccator zu stellen, der mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Wasser und konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Das Ammonphosphormolybdat enthält in diesem Zustande 3,295% P_2O_5 , also gibt sein Gewicht, multipliziert mit 0,03295 ($\log = (0,51786 - 2)$), die vorhandene Phosphorsäuremenge an.

An Stelle der von v. Lorenz in Anwendung gebrachten Gooch-Tiegel mit Papierscheibe empfiehlt Neubauer Tiegel mit Platinschwammfilter (vgl. Bd. I, S. 41).

¹⁾ Die nach Neubauers Angaben hergestellte Apparatur wird von C. Gerhardt in Bonn geliefert.

Der Kieselsäuregehalt der Phosphorsäurelösungen hat bei der sehr zuverlässigen v. Lorenz'schen Methode absolut keinen Einfluß auf das Resultat, wie auch Verfasser angibt; die Methode eignet sich deshalb besonders zur Ausfällung der Phosphorsäure aus kieselsäurehaltigen Lösungen und weiterhin zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackerböden, Pflanzenaschen und anderen Materialien von geringem Phosphorsäuregehalt.

C. Die Bestimmung der Phosphorsäure nach dem allgemeinen Molybdänverfahren.

Werden die von v. Lorenz angegebenen Bedingungen zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung nicht genau eingehalten, so ist der Niederschlag von Ammonphosphormolybdat nicht von gleichmäßiger Zusammensetzung und daher zur direkten Bestimmung der Phosphorsäure ungeeignet; derselbe muß vielmehr erst in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure nach dem Ausfällen mit Magnesiamixtur als Magnesiumpyrophosphat zur Wage gebracht werden. Ein Verfahren dieser Art, das vom Verein Deutscher Düngerefabrikanten für die Untersuchung von Rohphosphaten auf Gesamtphosphorsäure vorgeschrieben wird, ist folgendes. (Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Berlin, Paul Parey, 5. Aufl. 1916.)

Erforderliche Lösungen.

1. Königswasser. 3 Teile Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und 1 Teil Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. werden gemischt.

2. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammon werden fein gepulvert, allmählich in heißes Wasser (etwa 400 ccm) eingetragen; die Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. 400 g Ammonnitrat werden im Halbliterkolben gelöst, nach Temperaturnausgleich zur Marke aufgefüllt und mit der Ammonmolybdatlösung in dünnem Strahl im Literkolben vereinigt und gemischt, am vorteilhaftesten unter Durchblasen von Luft. Die Mischung setzt man allmählich unter Umschütteln zu 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., worauf die fertige Molybdänlösung nach 24stündigem Stehen bei etwa 50° abfiltriert wird.

3. MagnesiaLösung wie Seite 1130 dieses Abschnittes.

4. Waschflüssigkeit für den Molybdänniederschlag. 32 ccm Salpetersäure 1,2 spez. Gew. und 50 g Ammonnitrat auf 1 l aufgefüllt.

5. 2½%iges Ammoniak. 100 ccm 25%iges Ammoniak von 0,91 spez. Gew. werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. (Die Lösungen 2 und 3 müssen im Dunkeln aufbewahrt werden.)

Auflösung der Substanz. 5 g Phosphat werden im 500-ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser übergossen und annähernd zu Sirupdicke zwecks Abscheidung der Kieselsäure verdampft. Der Rückstand, der nach dem Erkalten annähernd erstarrt sein soll, wird mit 10 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und 50 ccm Wasser aufgenommen und aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert.

Ausführung der Analyse. 50 ccm des Filtrats = 0,5 g Substanz werden mit einer reichlichen Menge Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 ccm für 0,1 g P_2O_5) und am Wasserbade 1 Stunde lang bei 50° digeriert. Nach genügend langem Stehen wird durch ein kleines dichtes Filter filtriert. Das Filtrat ist durch Zusatz von neuer Molybdänlösung, Erwärmung auf $60^\circ C$ und 12stündiges Stehen auf Vollständigkeit der Ausfällung zu prüfen. Man wäscht den Niederschlag durch wiederholte Dekantation mit der Ammonnitratlösung (4) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist¹⁾. Ein mindestens 5 maliges Auswaschen mit je 20 ccm genügt fast stets.

Der Rückstand im Becherglas wird mit etwa 80–100 ccm $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gelöst und dann durch dasselbe Filter gegeben und mit heißem Wasser 5–6 mal nachgewaschen, so daß das Volumen 130–150 ccm beträgt. Alsdann wird die Lösung des gelben Niederschlages auf $60\text{--}80^\circ$ erwärmt und die Phosphorsäure unverzüglich mit 20 ccm MagnesiaLösung tropfenweise und unter stetem Umrühren ausgefällt. Nach mindestens 4stündigem Stehen oder $\frac{1}{2}$ stündigem Ausrühren und kurzem Stehenlassen wird filtriert und mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion ausgewaschen. Filter samt Niederschlag bringt man nach dem Trocknen in einen Platintiegel (bei Anwendung von Neubauer- oder Gooch-Tiegeln kann der Niederschlag ohne Vortrocknen gegläht werden), verascht vorsichtig und zwar so, daß das Filter ohne Flamme verkohlt, glüht dann den Tiegel im Gebläse oder 5 Minuten im Glühofen (oder Teclu-Brenner) und wägt nach dem Erkalten. Das Glühen muß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Man hat sich durch Zerdrücken des Glührückstandes zu überzeugen, ob derselbe vollständig weiß ist.

D. Die Eisencitratmethode.

Bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehl hat sich die Lorenzsche Molybdänmethode als besonders zuverlässig erwiesen; wegen verschiedener hauptsächlich durch den Krieg bedingter Schwierigkeiten hat sich indessen der Verband der Landw. Versuchsstationen veranlaßt gesehen, für die handelsübliche Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure bis auf weiteres die Eisencitratmethode in Anwendung zu bringen, eine Methode, die von Popp besonders empfohlen und vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten anerkannt worden ist. Ergeben sich bei diesem Verfahren Schwierigkeiten, die in der Methode begründet sind, so ist die Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure anzuwenden, und dann ist das hierbei erzielte Ergebnis maßgebend²⁾.

Für die Untersuchung sind folgende besonderen Reagenzien erforderlich:

¹⁾ Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 ccm des Waschwassers mit wenig Schwefelsäure und 2 ccm Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf.
²⁾ Vgl. Landw. Vers.-Stat. 95, 11; 1919.

Eisencitratlösung. Man verwendet eine Citronensäurelösung, die im Liter 800 g Citronensäure enthält. Von dieser Lösung werden 1,25 l in eine mit einer Marke für 5 l versehene Glasflasche gebracht, die gegen Temperaturwechsel nicht zu empfindlich ist. Man löst ferner 30 g Eisenchlorid (unzersetzt, leicht und klar löslich) unter schwachem Erwärmen in etwa 50 ccm Wasser, gießt die Lösung auf die Citronensäure und spült mit wenig Wasser nach. Nun gießt man sehr langsam unter fleißigem Umschütteln und unter Kühlung 3,5 l Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,91 zu. Die Eisencitratlösung enthält in dem halben Volumen dieselben Mengen Citronensäure und Ammoniak wie die Seite 1130 beschriebene Ammoncitratlösung. Zur Prüfung verfährt man deshalb genau so, wie dort angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, daß man von der verdünnten Lösung (25 ccm auf 1 l) nicht 50, sondern 25 ccm verwendet, die 0,625 ccm der ursprünglichen Eisencitratlösung entsprechen. Sie müssen bei Ausschluß aller Verluste dieselben Ammoniakmengen enthalten wie die auf Seite 1130 erwähnte Lösung.

Wasserstoffsuperoxyd. 100 ccm des 30%igen Perhydrols Merck werden auf 1 l verdünnt. Die Haltbarkeit der Lösung wird durch Zusatz von 5 ccm Alkohol verbessert.

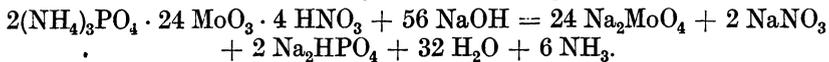
Ausführung der Untersuchung. Von der Lösung werden 50 ccm = 0,5 g Substanz mit 25 ccm Eisencitratlösung, 1 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 25 ccm Magnesiamischung in dieser Reihenfolge versetzt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang gerührt oder geschüttelt. Der Niederschlag wird durch einen Neubauer- oder Gooch-Tiegel filtriert, mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen und gegläht.

Titrimetrische Bestimmung der dreibasischen Phosphorsäure.

Neumann hat (Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**, 115; 1902/03; Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 792; 1903) eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure mitgeteilt, die nach Angabe der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron mit gutem Erfolg bei der Analyse von Phosphoriten Anwendung findet. Die Analyse kommt nach freundlicher Mitteilung der genannten Fabrik in folgender Weise zur Ausführung;

1,384 g Phosphorit werden in einem 250-ccm-Meßkolben mit ca. 30 ccm konzentrierter HCl und 0,5–1,0 g KClO₃ aufgeschlossen und so lange gekocht, bis ein in den Kolbenhals gehaltenes feuchtes Jodkaliumstärkepapier kein Chlor mehr anzeigt. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm und Filtrieren durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben werden 25 ccm der Lösung zur Analyse verwandt: 25 ccm werden in einen Rund- oder besser Bolton-Kolben von 500 ccm Inhalt mit 75 ccm einer 50%igen Ammonnitratlösung und mit 10 ccm konzentrierter H₂SO₄ versetzt, auf etwa 250 ccm verdünnt und bis etwa 70–80° (Beginn der Blasenentwicklung) erhitzt. Unter Umschütteln werden 40 ccm einer 10%igen Ammonmolybdatlösung zugegeben. Man läßt den Kolben ca. 15 Minuten in einem Stativring stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat.

Das Filtrieren und Auswaschen erfolgt durch Dekantieren. Das Auswaschen geschieht in der Weise, daß man zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag unter vollständiger Bespülung der Kolbenwandung etwa 150 ccm kaltes Wasser zusetzt, gut durchschüttelt, und in dem Stativring absitzen läßt, und wieder dekantiert. Währenddessen wird auch das Filter 1—2 mal mit kaltem Wasser gefüllt. Man wiederholt das Dekantieren, bis das Waschwasser gegen blaues Lackmuspapier nicht mehr reagiert, was nach dem 3. bis 4. Mal der Fall ist. Nun gibt man das ausgewaschene Filter in den Kolben zu dem übrigen Niederschlag, fügt 150 ccm destilliertes Wasser hinzu, zerteilt durch heftiges Umschütteln das Filter in der Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man aus einer Bürette eine gemessene Menge $n/2$ -Natronlauge unter Schütteln zufließen läßt. Nach Hinzufügen eines Überschusses von 5 bis 6 ccm Natronlauge wird die Flüssigkeit $1/4$ — $1/2$ Stunde gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. (Prüfung mit feuchtem roten Lackmuspapier.) Nach völligem Abkühlen und Auffüllen auf ca. 150 ccm wird der Überschuß von Alkali unter Hinzufügen von Phenolphthalein mit $n/2$ -Salzsäure oder Schwefelsäure zurücktitriert. Der Vorgang vollzieht sich nach Neumann nach folgender Gleichung:



Daraus ergibt sich die Berechnung:

Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $n/2$ -Natronlauge ergibt mit 1,268 ($\log = 0,10312-1$) multipliziert die Menge P_2O_5 in Milligramm, mit 2,768 ($\log = 0,44217-1$) die Menge $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Wiegt man wie vorliegend 1,384 g ab und bringt davon $1/10$ zur Analyse, so ergeben die Kubikzentimeter Natronlauge, mit 2 multipliziert, den Prozentgehalt an $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

III. Die Bestimmung des Kalis.

Überchlorsäure - Methode (vgl. Bd. I, S. 1030).

20 g der durch ein 1-mm-Sieb geschlagenen Substanz werden mit 800 ccm Wasser $1/4$ Stunde gekocht, nach dem Abkühlen auf 1000 ccm aufgefüllt, filtriert und 100 ccm des Filtrats in einen 500 ccm fassenden Kolben gebracht. Man fügt 5—10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser zu, bringt zum Kochen und fällt mit kalisalzfremem Bariumchlorid so lange als noch ein Niederschlag von Bariumsulfat entsteht, kocht noch einige Zeit weiter, kühlt ab, füllt auf und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm (= $1/2$ g der angewandten Substanz; bei hochprozentigen Kalisalzen ist $1/4$ g anzuwenden) in einer flachen Glasschale auf etwa 20 ccm eingedampft, sodann warm mit 5 ccm (erforderlich ist die $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ fache Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure, also bei größerem Überschuß an Bariumchlorid etwas mehr als 5 ccm, etwa 10 ccm) einer 20%igen Überchlorsäure (spez. Gew. 1,125) tropfenweise versetzt und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist und weiße Nebel von

Überchlorsäure entweichen. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 15 ccm 96^o/_oigen Alkohols übergossen und sorgfältig sehr fein verrieben. Nach kurzem Absetzenlassen wird die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch einen Gooch-Tiegel von Porzellan oder Neubauer-Tiegel filtriert. Sodann wird der Rückstand noch zweimal mit 96^o/_oigem Alkohol, der 0,2^o/_o Überchlorsäure enthält, zerrieben, dekantiert, und endlich wird das Perchlorat in den Tiegel gebracht und mit überchlorsäurehaltigem (0,2^o/_oig) Alkohol ausgewaschen. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure den Niederschlag mit möglichst wenig 96^o/_oigem Alkohol ab (das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen) und trocknet ihn bei 120–130° C $\frac{1}{2}$ Stunde lang.

Bei der Untersuchung kalihaltiger Superphosphate und Ammoniak-superphosphate sowie von Kaliammonsalpeter sind vorher die Phosphorsäure und das Ammoniak zu entfernen, worauf die Bestimmung des Kalis ebenfalls nach der Überchlorsäuremethode erfolgen kann. (Beschlüsse der XIX. Hauptversammlung des Verb. der landw. Versuchsstationen i. D. R. zu Cassel 1903. Landw. Vers.-Stat. 60, 231; 1904.)

Hiernach werden 250 ccm der in gewöhnlicher Weise hergestellten Lösung (20:1000) in einem 500-ccm-Kolben zunächst mit 5–10 ccm Salzsäure vermischt und zum Kochen gebracht, darauf fügt man eine zur Ausfällung der Schwefelsäure mehr als ausreichende Menge Bariumchloridlösung hinzu, neutralisiert mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumcarbonatlösung, wodurch sowohl die Phosphorsäure wie das überschüssige Barium niedergeschlagen werden, kocht, läßt erkalten, füllt auf und filtriert nach gründlichem Durchmischen durch ein trocknes Faltenfilter. Von dem Filtrat werden 100 ccm (= 1 g Substanz) in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand zuerst völlig getrocknet und darauf durch gelindes Gähnen von den Ammonsalzen befreit; hierauf löst man denselben in wenig Wasser, filtriert und verfährt zur Bestimmung des Kalis sodann weiter wie oben angegeben ist.

Die Bestimmungsmethoden mit Platinchlorwasserstoffsäure verbieten sich wegen des hohen Platinpreises. Ihre Beschreibung findet sich in der 6. Auflage dieses Werkes Bd. I, S. 609ff. und Bd. III, S. 38.

Außer den vorstehend beschriebenen Methoden sind seitens des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen für die Bestimmung des Kalis in Düngemitteln noch die von Neubauer abgeänderte Finkenersche Methode (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 461; 1900 und 46, 311; 1907) sowie die abgekürzte Methode nach der Beschreibung von Müller (Landw. Vers.-Stat. 49, 7; 1898) als brauchbar bezeichnet worden; in Differenzfällen entscheidet die ausführlich angegebene Methode (mit Abscheidung des Kalis als überchlorsäures Kali).

IV. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

In den Rohphosphaten ist die Bestimmung des Eisenoxyd- und Tonerdegehaltes von großer Wichtigkeit und bei der Superphosphatfabrikation unbedingt notwendig, weil man durch dieselbe feststellen kann, wieviel Phosphorsäure nach dem Aufschließen der Phosphate

wieder zurückgehen, d. h. in Wasser unlöslich bzw. citratlöslich werden kann. Von den vielen Methoden, welche in den letzten Jahren vorgeschlagen worden sind, hat der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche das Glasersche Verfahren (Landw. Ver.-Stat. 38, 305) für maßgebend erklärt.

5 g Phosphat werden in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und in etwa 12,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrates = 1 g Substanz werden in einem $\frac{1}{4}$ -l-Kolben mit 25 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und nach 5 Minuten langem Stehen und mehrmaligem Umschütteln mit etwa 100 ccm Alkohol (95%ig) versetzt. Darauf kühlt man ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, füllt nochmals mit Alkohol zur Marke auf, da eine starke Kontraktion stattfindet, und schüttelt von neuem um. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert; 100 ccm des Filtrates dampft man in einer Platinschale ein, bis der Alkohol verjagt ist, versetzt die alkoholfreie Lösung in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens. Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt als phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaure Tonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ bestehend an. Bei Phosphaten, die neben wenig Phosphorsäure viel Eisenoxyd und Tonerde enthalten, setze man der Lösung vor dem Fällen mit Ammoniak etwas phosphorsaures Natron (etwa 10 ccm 1:10) hinzu.

Die hier beschriebene einfache Glasersche Methode liefert zwar schon gute Resultate, in strittigen Fällen sind aber die von R. Jones angegebenen Verbesserungen zu berücksichtigen (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 3; 1891 und Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 742; 1891). Hiernach werden 10 g Substanz mit 50 ccm Salzsäure gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt; davon werden 50 ccm = 1 g Substanz in einem Becherglas zur Hälfte eingedampft, noch heiß mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, nach dem Umrühren und Abkühlen mit 150 ccm absolutem Alkohol versetzt und wieder umgerührt. Nach 3 Stunden wird der ausgeschiedene schwefelsaure Kalk abfiltriert und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Methylorangelösung keine Rotfärbung mehr zeigt. Von dem in einem Erlenmeyer-Kolben von 400–500 ccm Inhalt aufgefangenen Filtrat wird der Alkohol abdestilliert, der Destillationsrückstand in ein Becherglas gespült, bei Gegenwart von organischer Substanz mit Bromsalzsäure oxydiert und mit Ammoniak in geringem Überschuß Eisen- und Tonerdephosphat daraus niedergeschlagen. Hierauf wird das überschüssige Ammoniak weggekocht, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und mit kochendem Wasser, dem man etwas neutrales salpetersaures Ammoniak zugesetzt hat, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Der Niederschlag von FePO_4 und AlPO_4 wird geglüht und gewogen.

Da es in vielen Fällen wichtig ist, den Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde gesondert kennen zu lernen, besonders um den Einfluß beider Bestandteile bei der Fabrikation für sich studieren zu können, so hat von Grueber (Landw. Vers.-Stat. 49, 58) folgendes Verfahren zur Prüfung empfohlen.

10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Porzellanschale gelöst und zur Trockne gebracht. Nachdem mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen ist, wird der Schaleninhalt in einen 500 ccm fassenden Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Eisens und der Tonerde.

a) **Tonerde.** 50 ccm (= 1 g Substanz) der salzsauren Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 20%iger NaOH-Lösung annähernd neutralisiert und sodann 30 ccm derselben 20%igen NaOH-Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und unter öfterem Umschütteln etwa 10 Minuten an einem warmen Orte stehen gelassen; nach dem Erkalten wird sodann aufgefüllt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 0,5 g Substanz mit Salzsäure annähernd neutralisiert, sodann mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Die hierbei ausgefallene phosphorsaure Tonerde wird abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) AlPO_4 , mit 41,8 ($\log = 1,62118$) multipliziert, gibt die Al_2O_3 in Prozenten an.

b) **Eisenoxyd.** 100 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden in einem 250 ccm fassenden Kolben mit Zink unter Zusatz von Schwefelsäure reduziert, sodann zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

In einem größeren Becherglase, in welchem bereits eine Mischung von 200 ccm Wasser mit 50 ccm einer 20%igen Schwefelsäure enthalten ist, werden darauf 50 ccm dieser reduzierten Eisenlösung mit Permanganatlösung, die $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{10}$ normal oder empirisch auf metallisches Eisen eingestellt sein kann, austitriert, dann sofort zu dieser eben austitrierten Flüssigkeit wiederum 50 ccm Eisenlösung hinzugegeben und titriert, ebenso noch ein drittes und, wenn nötig, viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein, und diese Zahl ist dann maßgebend; durch entsprechende Rechnung wird dann der Eisengehalt leicht gefunden.

Wird diese von Fresenius schon angegebene Teilung der Titration in mehrere Teile befolgt, so gibt die Titration des Eisens auch in salzsaurer Lösung völlig genaue Resultate.

Gute Resultate erhält man auch nach dem Verfahren von Hauffe (Chem. Ztg. 21, 894; 1897), welches in allen Fällen, auch zur Bestimmung geringer Eisenmengen in Phosphaten und Superphosphaten, angewendet werden kann, und dem von Lichtschlag (Chem. Ztg. 21, 264; 1897), welcher die Gesamttonerde und das Gesamtisen getrennt bestimmt; nach der letzteren Methode kann die Menge der

Sesquioxyde getrennt auch beim Vorhandensein schwerlöslicher Tonerdesilicate und Pyrite in kürzester Zeit festgestellt werden; auch das Stutzersche Verfahren (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 615; 1890) wird noch vielfach angewendet.

Nach dem Beschluß des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903 soll die Bestimmung von Eisen und Tonerde nach der Methode von Eugen Glaser unter der Berücksichtigung der Verbesserungen von R. Jones oder, sofern es sich um die Bestimmung der Tonerde handelt, nach Henri Lasne (Bull. soc. chim. 1896, 146 und 237 und Chem. Ztg. 20, 47 und 65; 1896) erfolgen.

V. Die Bestimmung des Fluors.

(Siehe auch S. 576.)

Die Bestimmung des Fluors in Mineralien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, namentlich bei Gegenwart von Carbonaten, Chloriden und organischer Substanz; nach von Grueber (Methode zur Untersuchung der Kunstdüngemittel 1898, II) geschieht sie am sichersten nach der von Hauffe etwas modifizierten Methode von Offermann (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 615; 1890), welche sich gründet auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung.

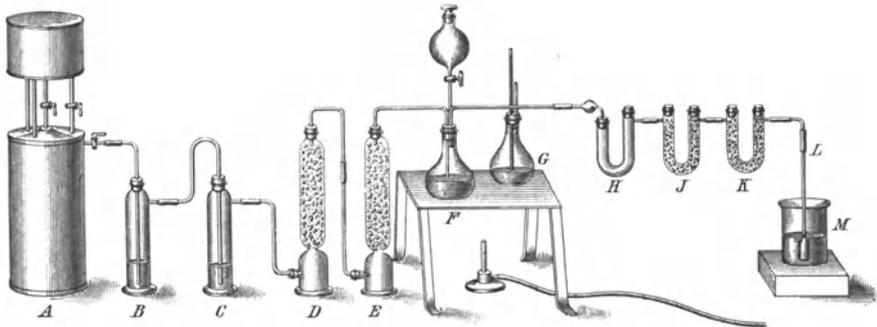


Fig. 5. Fluorbestimmungsapparat nach Offermann-Hauffe.

Um genaue Resultate zu erhalten, muß die zu untersuchende Substanz wasserfrei gemacht werden; Rohphosphate werden bei 150 bis 170° C getrocknet oder schwach geglüht; bei Superphosphaten fügt man zu der abgewogenen, in einem Platinschälchen befindlichen Substanzmenge so viel Kalkmilch, bis eine deutliche alkalische Reaktion eingetreten ist, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade, trocknet und glüht schwach. Nach dem Erkalten wird der Rückstand verrieben, mittels eines trockenen Trichters in den Zersetzungskolben gebracht und Trichter und Schale wiederholt mit feingeriebenem, geglühten Quarzpulver trocken nachgespült.

Die zu verwendende Schwefelsäure muß möglichst reines Monohydrat sein; alle zur Verwendung kommenden Teile des Apparates müssen absolut trocken sein, und Glasrohr muß an Glasrohr stoßen. Der Apparat (Fig. 5) ist der folgende: Ein Gasometer *A* führt Luft zur Waschflasche *B*, in welcher sich eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat befindet, von hier geht die Luft durch Waschflasche *C*, welche konzentrierte Schwefelsäure enthält; die folgende Absorptionsflasche *D* enthält gekörnten Natronkalk und Absorptionsflasche *E* ist mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stückchen gefüllt. Alle diese Apparate müssen reichlich groß genommen werden, damit sie für mehrere Fluorbestimmungen ausreichen, ohne frisch gefüllt zu werden. Der Kolben *F* (300—400 ccm fassend) dient zur Zersetzung des Fluorminerals; er ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die längere Röhre tritt der trockene Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben *G*, welcher nicht mit dem Apparate verbunden ist, enthält ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure, wie späterhin in den Kolben *F* gelassen wird, und in demselben befindet sich ein Thermometer; dieser Kolben ist lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt.

Beide Kolben *F* und *G* stehen auf einer mit Drahtnetz überzogenen Eisenplatte so, daß die Erhitzung beider gleichmäßig erfolgt; das U-förmige, leere, trockene Rohr *H* ist einerseits mit der Zersetzungsflasche *F* verbunden, andererseits mit dem Rohr *I*, welches mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem, Chlorcalcium gefüllt ist. Das Rohr *K* enthält entwässerten Kupfervitriol-Bimsstein, und in dem Becherglas *M* befindet sich etwas Quecksilber. Es empfiehlt sich, als Rohr *L* eine in der Mitte durchschnittene Pipette von 15—20 ccm zu benutzen und dasselbe sehr fest in ein Bunsensches Stativ einzuklemmen; den unteren erweiterten Rand schleift man möglichst glatt und taucht ihn 1—1½ mm in das Quecksilber ein.

Nachdem man den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft hat, bringt man die vorbereitete Substanz mit der 15—20fachen Gewichtsmenge ausgeglühten Quarzpulvers oder feingepulverten (mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Salzsäure gereinigten und ausgewaschenen und geglühten) Sandes in den Kolben *F*, mischt durch Umschwenken und bringt den Kolben wieder an seine Stelle; dann füllt man das Gefäß *M* mit Wasser, je nach der vermuteten Fluormenge mehr oder weniger (50—200 ccm), und fügt für je 100 ccm vorgelegtes Wasser 12—16 Tropfen einer Abkochung von 1 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser zu. Es bildet sich dann beim Durchleiten von Luft auf der Oberfläche des Wassers eine leichte Schaumdecke und selbst große Luftblasen geben ihren ganzen Gehalt an Fluorsilicium an die Wassermenge in *M* sicher ab, ehe sie zerplatzen.

Man leitet dann einen Luftstrom durch den Apparat und läßt aus dem Scheidetrichter 50—60 ccm reine, konzentrierte, kalte Schwefelsäure in den Kolben *F* fließen; hierauf erhitzt man langsam auf 150

bis 155° C, läßt, nachdem die Zersetzung beendet ist, erkalten und leitet noch 1 Stunde Luft durch den ganzen Apparat. Der Inhalt des Gefäßes *M* wird nun heiß mit $n/1$ - oder $n/2$ -Kalilauge titriert unter Anwendung von Lackmustinktur oder Phenolphthalein als Indicator.

Will man sich überzeugen, ob alles Fluorsilicium ausgetrieben ist, so kann man das Rohr *L* durch ein neues ersetzen, $1/2$ Stunde lang nochmals Luft durch den Apparat und frisches Wasser leiten und diese zweite Portion Wasser nochmals titrieren.

1 ccm $n/1$ -KOH = 0,019 (log = 0,27875—2) g Fl.

Von dem Österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig ist eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Fluor ausgearbeitet worden, die zur

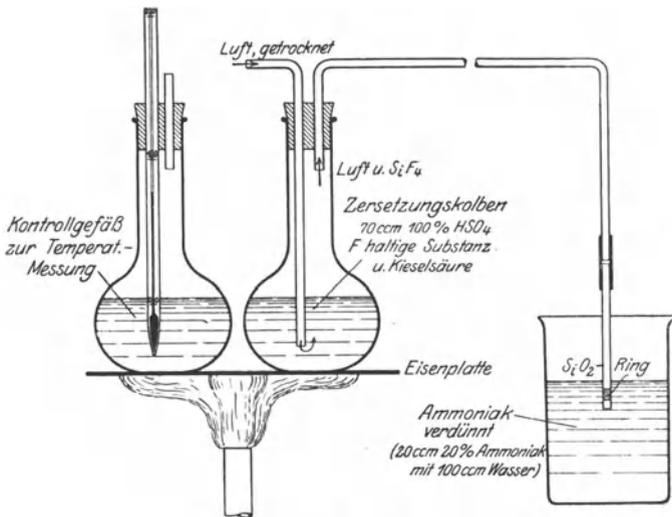


Fig. 6. Fluornachweis.

Unterscheidung von Knochen- und Mineral-Phosphaten dienen soll, aber auch für andere Fälle geeignet ist, wenn es sich um den Nachweis kleiner Mengen Fluor handelt.

Prinzip der Methode: Die fluorhaltige Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kieselsäure erhitzt, die Gase werden durch ein ziemlich enges Röhrchen in verdünnte Ammoniaklösung unter Zuhilfenahme eines Stromes getrockneter Luft eingeleitet. An der Austrittsstelle des Röhrchens, welches in die Ammoniakflüssigkeit taucht, scheidet sich ein selbst bei kleinsten Mengen Fluor sichtbarer Ring von Kieselsäure aus.

Wenn man Röhrchen wählt, welche einen lichten Durchmesser von 4 mm haben, so ist bei Gegenwart von 0,5 mg Fluor in der untersuchten Substanz der Ring noch außerordentlich scharf sichtbar, die Intensität des Ringes wächst von Milligramm zu Milligramm Fluor und es läßt

sich eine Skala anlegen, welche bei genannter Röhrenstärke bis 5 mg Fluor sehr charakteristische und voneinander wohl unterscheidbare Kieselsäureringe enthält. Bei Mengen über 5 mg Fluor versagt die Unterscheidung, da die Ringe einfach in der Dicke wachsen und opak weiß bleiben. Man kann auf diesem Wege durch Vergleich eines Röhrchens mit der Skala den Fluorgehalt sehr scharf bestimmen.

Ausführung: Dieselbe ist aus der beigegebenen Skizze (Fig. 6) ohne weiteres klar. Bedingung ist: absolut trockene Röhrchen und Kölbchen und sehr hochprozentige (100⁰/₀ige) Schwefelsäure. Der getrocknete Luftstrom geht langsam Blase für Blase durch den Zersetzungskolben, welcher mit der Substanz, amorpher Kieselsäure und ca. 70 ccm 100⁰/₀iger Schwefelsäure beschickt ist. Die Temperatur im Kontrollkolben wird langsam auf 200⁰ C gebracht und mindestens eine Stunde bei dieser Temperatur bei fortwährendem Luftdurchleiten gehalten.

B. Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Im folgenden sind hauptsächlich diejenigen Methoden und Vorschriften angegeben, welche von dem Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche vereinbart worden sind.

I. Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden. Dieselben sind nur ausnahmsweise abzusieben, und zwar nur in den Fällen, in welchen die Natur des Materials eine gründliche Durchmischung nicht zuläßt.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei der Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die einzelnen Proben sind sorgfältig zu teilen; die eine Hälfte jeder Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schließenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, falls nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bei 105–110⁰ C bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses außerdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, daß, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schließende Glasgefäße verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesandten Proben ist in den Untersuchungs-attesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

8. Die wasserlösliche und Gesamtphosphorsäure kann in den einzelnen Düngemitteln nach der Molybdänmethode oder nach der einfachen direkten Citratmethode oder v. Lorenzschen bestimmt werden. Für die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomas-mehl ist die Eisencitrat- und die v. Lorenzsche Methode zulässig; als entscheidende Verbandsmethode gilt die Citratmethode mit Abscheidung der Kieselsäure.

9. Die Lieferungsspielräume sind auf 0,50% bei Phosphorsäure, 0,25% bei Stickstoff und 0,50% bei Kali festgesetzt; die Analysenspielräume dagegen für Phosphorsäure auf 0,3% in allen Formen, für Stickstoff in allen Formen auf 0,2%, für Kali in Mischdüngemitteln auf 0,3%.

II. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in den Superphosphaten (Landw. Vers.-Stat. 38, 306; 1890) werden 10 g Substanz drei Stunden lang im Trockenschrank auf 100° C erwärmt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit. Von anderen Substanzen werden 10 g abgewogen und bei 105 bis 110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

III. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Osteolithe usw.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Die Substanz wird in einer Achatreibschale möglichst fein zerrieben und 5 g davon in einem Halbliterkolben mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8, eine halbe Stunde gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, füllt nach dem völligen Erkalten bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm (= 0,5 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citrat-, Molybdän- oder v. Lorenzschen Methode.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des klaren Filtrats mit 100 ccm Citratlösung (S. 1130), kühlt, fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 1130)

hinzu und filtriert nach halbstündigem Schütteln oder Rühren durch den Gooch-Tiegel usw.

3. Kohlensäure. In 4–5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure im Scheiblerschen Apparate oder gewichtsanalytisch nach Geißler oder Bunsen. Sehr vorteilhaft bedient man sich des in



Fig. 7. Kohlensäurebestimmungsapparat.

ausgekochtem Wasser in den Kolben *A*, ca. 300 ccm fassend, verschließt denselben und läßt durch den Trichter *B*, nachdem man alle Verbindungen des Apparates auf Dichtigkeit geprüft, ca. 30 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3) einfließen, worauf man den Quetschhahn *Q* sofort wieder schließt. Man erhitzt nun den Kolben *A* zunächst mit kleiner Flamme und kocht

dann, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf öffnet man den Quetschhahn *Q* und saugt mittels eines Saugapparates, der bei *E* angebracht wird, längere Zeit Luft (2–3 Liter) durch den Apparat, welche erst ein vorgelegtes, mit Kalihydrat gefülltes Rohr passiert hat. Nachdem man den Apparat auseinander genommen hat, wägt man den bereits vor dem Versuch gewogenen Kaliapparat *D* und berechnet aus der Gewichtszunahme den prozentischen Kohlensäuregehalt der Substanz.

Auch nach der Methode von Lunge und Rittener (Bd. I, S. 213) kann die Kohlensäure genau und schnell ermittelt werden.

4. Eisenoxyd und Tonerde, wie S. 1140 angegeben.

b) Guanophosphate.

(Baker- und Maldenguano sowie ähnliche Phosphate.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105–110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Gesamtphosphorsäure. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches aus 3 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 besteht, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und in 50 ccm (= 1 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citratmethode oder v. Lorenzschen Methode bestimmt.

Fig. 7 abgebildeten Apparates, welcher keiner weiteren Erklärung bedarf und verfährt folgendermaßen: Je nach dem geringeren oder größeren Kohlensäuregehalte wägt man 1–3 g Substanz ab, spült sie mit wenig

3. Stickstoff. In diesem Düngemittel ist nur sehr wenig Stickstoff enthalten; falls die Bestimmung des Stickstoffs verlangt wird, behandelt man 1 g Substanz nach der Försterschen Methode (S. 1123).

4. Kohlensäure. Dieselbe wird bei den Mineralphosphaten (S. 1148) bestimmt.

5. Asche und Sand. 5 g werden im Platintiegel verascht und gewogen. Darauf wird die Asche in ein Becherglas oder Erlenmeyersches Kölbchen gespült, mit Salzsäure oder Salpetersäure (20 ccm) $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert, das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Diese wird wie in Guanophosphaten bestimmt (siehe oben).

3. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach der Kjeldahlschen Methode (S. 1120) behandelt.

4. Kohlensäure bestimmt man wie in Mineralphosphaten (S. 1148).

5. Unlösliche Bestandteile. 5 g Substanz löst man in ca. 20 ccm Königswasser, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, verdünnt hierauf in Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion aus, glüht und wägt den Rückstand.

6. Freier Kalk (CaO). In gebrannten Knochen kommt oft Ätzkalk vor, den man am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die erste in der ursprünglichen Substanz, die zweite in einer Probe ausgeführt wird, welche man mehrere Male mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks — nicht bis zum Glühen — erhitzt hat. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen berechnet man die Menge des vorhandenen Ätzkalkes.

d) Präcipitierte Phosphate.

Die präcipitierten Phosphate können aus Thomasschlacken¹⁾, Knochenmehlen und Knochenaschen, auch aus Mineralphosphaten gewonnen werden. Die Substanzen werden in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung wird Kalkmilch zugesetzt; der Niederschlag wird durch Filtrierpressen abgeschieden und getrocknet. Wenn das Trocknen bei nicht zu hoher Temperatur stattfindet, so wird die Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurem Kalk verbleiben. Der Wert

¹⁾ Präcipitate, welche aus Schlackenmehl hergestellt sind, kann man leicht an dem Gehalt an Mangan erkennen.

der Präcipitate richtet sich nach ihrem Gehalte an Gesamtphosphorsäure und citratlöslicher Phosphorsäure.

1. Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Präcipitaten wird in üblicher Weise verfahren.

2. Citratlösliche Phosphorsäure. Diese wird nach der Petermannschen Methode (S. 1129) bestimmt.

3. Falls die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde verlangt wird, so nimmt man dieselbe nach der Glaserschen Methode vor (S. 1141).

IV. Untersuchung der Superphosphate.

1. Feuchtigkeit. 10 g Superphosphat werden 3 Stunden bei 100° C im Trockenschrank getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

2. In Wasser lösliche Phosphorsäure. Die Extraktion der Superphosphate geschieht in der Weise, daß 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und sofort filtriert (Landw. Vers.-Stat. 49, 29; 1897).

Zur Ausführung des Schüttelns verwendet man besondere Schüttelapparate oder Rotierapparate, welche durch Handbetrieb oder durch irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl der Schüttelapparate werden 150 Touren in der Minute empfohlen (Rotierapparate vgl. S. 1127).

Die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure kann nach der Molybdän- (S. 1136) oder Citratmethode (S. 1130) oder v. Lorenzschen Methode (S. 1132) vorgenommen werden.

Nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm des klaren, wässrigen Filtrates (= 1 g Substanz) mit 50 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Citratlösung (S. 1130), fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 1130) hinzu, schüttelt eine halbe Stunde, filtriert durch den Gooch-Tiegel, glüht und wägt. Nach der v. Lorenzschen Methode werden 10 ccm, gleich 0,2 g Substanz, mit der schwefelsäurehaltigen Salpetersäure auf 50 ccm gebracht usw.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate, die zur Zeit nicht mehr in den Handel kommen, müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung sind 10 ccm konzentrierte HNO₃ zu verwenden.

25 ccm = 0,5 g Substanz werden nach vorherigem Verdünnen mit 50–75 ccm Wasser mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. 1,4 Gew.) versetzt und 1 Stunde auf dem Sandbade erhitzt, hierauf wird die stark saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung hinzu

und verfährt wie bei Superphosphaten. Der Magnesianiederschlag muß ca. 5 Minuten im Teclu-Brenner geglüht werden.

Gegenwärtig werden die Superphosphate nach dem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure bewertet; der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen wendet zur Bestimmung derselben folgendes Verfahren an:

Man nimmt von Superphosphaten, die über 20% Phosphorsäure enthalten, 1 g, von solchen, die 10 bis 20% Phosphorsäure enthalten, 2 g und von solchen, in denen weniger als 10% Phosphorsäure enthalten sind, und von den zusammengesetzten Düngemitteln 4 g, zerreibt die Substanz in einer Porzellanreibschale erst trocken, dann mit 20—25 ccm Wasser, dekantiert auf ein Filter und fängt das Filtrat in einem 250 ccm fassenden Kölbchen auf. Man wiederholt diese Operation dreimal, bringt dann alles auf das Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat ungefähr 200 ccm beträgt. Sollte das Filtrat trübe sein, so fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu. Das Filter mit Rückstand bringt man ebenfalls in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, fügt 100 ccm citronensaures Ammoniak hinzu, läßt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schüttelt zuweilen um. Hierauf digeriert man 1 Stunde im Wasserbade bei 40° C, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, filtriert, nimmt 50 ccm vom Filtrat und 50 ccm der zuerst erhaltenen wässerigen Lösung und bestimmt in diesem Gemische nach 10 Minuten langem Kochen mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure nach der Molybdän- und Citratmethode.

Der Verein deutscher Düngerfabrikanten schreibt für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten folgende Methode vor:

2,5 g Substanz von Superphosphaten mit mehr als 10% Phosphorsäure bzw. 5 g von Superphosphaten mit weniger als 10% Phosphorsäure werden in einer Porzellanschale zunächst trocken verrieben, dann nach Zusatz von 20—25 ccm Wasser weiter innig verrieben, die Flüssigkeit alsdann auf ein Filter dekantiert und in einen 250-ccm-Kolben filtriert. Der Rückstand im Mörser wird noch dreimal in derselben Weise behandelt, dann selbst auf das Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 200 ccm beträgt. Letzteres wird mit einigen Tropfen Salpeter- oder Salzsäure angesäuert, je nachdem die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt werden soll.

Das Filter mit dem Rückstand wird in einem 250-ccm-Kolben mit 100 ccm Petermannscher Lösung so lange geschüttelt, bis das Papier vollständig zerteilt ist. Unter zeitweiligem Umschütteln läßt man sodann die Mischung so lange stehen, bis die Petermannsche Lösung 15 Stunden eingewirkt hat und digeriert darauf noch 1 Stunde im Wasserbad bei 40°. Hierauf wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 50 ccm nach der Molybdän- oder Citratmethode untersucht.

Masse gibt man langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, schüttelt gut um und erhitzt unter häufigem Umschwenken $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Drahtnetz oder auf Asbest, bis sich weiße Dämpfe entwickeln und ein dünner, gleichmäßiger Brei entstanden ist. Nach noch nicht vollständigem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit Wasser, schüttelt gut um, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter. Bei längerem Stehen des Filtrates tritt durch Zersetzung des sauren Calciumsulfates eine starke Gipsausscheidung ein, wodurch jedoch die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird ¹⁾.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des Filtrates mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 1130) und nach dem Abkühlen mit 25 ccm Magnesiämischung, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde, filtriert, glüht und wägt nach dem Erkalten. — Will man die v. Lorenzsche Methode anwenden, so bringt man 15 ccm = 0,15 g Substanz mit der schwefelsäurefreien Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 auf 50 ccm, kocht usw. (S. 1134).

Soll die Phosphorsäure nach der allgemeinen Molybdänmethode bestimmt werden, so werden 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm Molybdänlösung (S. 1136) versetzt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt (s. S. 1137).

2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure. Die Thomasmehle werden jetzt fast ausschließlich nach ihrem Gehalte an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure“ verkauft und der Preis nach dem Gehalte an dieser bemessen. Wenn die Gesamtphosphorsäure nicht besonders verlangt wird, wird daher in diesem Düngemittel nur die „citronensäurelösliche Phosphorsäure“ bestimmt nach Seite 1137.

Bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen betreffen, ist die Citratmethode nach Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure (s. u.) anzuwenden, wobei nach folgender Vorschrift zu verfahren ist:

100 ccm des citronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 oder 5 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft; Abdampfen bis zur Trockne ist durchaus zu vermeiden. Der Rückstand wird noch heiß mit 1,5—2,0 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gründlich verrührt und mit so viel Wasser gelöst, als zum Auffüllen auf 200 ccm erforderlich ist; in 100 ccm des Filtrates wird die Phosphorsäure nach der Citratmethode bestimmt.

In eisenarmen Mehlen, welche mit Citronensäure wasserklare, nicht grün gefärbte Auszüge geben (Wolters-Phosphat usw.) muß die Kieselsäure unbedingt abgeschieden werden, weil man nach der direkten Methode zu hohe Werte erhält. Nach Weibull (Chem. Ztg. 26, 297; 1902) wird

¹⁾ Königswasser und Salpetersäure sollen als Lösungsmittel nicht verwendet werden, weil dadurch Phosphoreisen gelöst und zu Phosphorsäure oxydiert wird; auch Salzsäure ist als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil diese sämtliche Verunreinigungen und fremden Bestandteile der Schlacke mitlöst, wodurch der Magnesianiederschlag verunreinigt wird, und die Resultate zu hoch ausfallen.

durch Zusatz von 0,1 g Eisenchlorid zu 50 ccm des Citronensäureauszuges das Mitfallen der Kieselsäure verhindert.

Auch die v. Lorenzsche Methode kann bei allen Thomasmehlen angewendet werden, da selbst die Anwesenheit von großen Mengen von Kieselsäure die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt (S. 1132).

3. Kalk usw. Die Bestimmung des Gesamtkalkes im Thomasmehl erfordert viel Sorgfalt und wird am besten nach der Methode von Hollemann (Chem. Ztg. 16, 1471; 1892) ausgeführt: 50 ccm einer salzsauren Lösung (= 1 g Substanz) werden stark eingengt und unter Umrühren mit 20 ccm einer neutralen Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) versetzt; hierauf digeriert man so lange auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag rein weiß ist und keine Klümpchen mehr zu bemerken sind, was meistens nach ca. 10 Minuten erreicht ist. Man filtriert dann, wäscht mit heißem Wasser aus, bis man im Filtrat keine Oxalsäure mehr nachweisen kann, löst den Niederschlag von oxalsaurem Kalk in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure, engt die Lösung eventuell auf ca. 25 ccm ein und setzt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 150 ccm 96%igen Alkohol zu. Nach dreistündigem Stehen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Säurereaktion aus (Methylorange als Indicator), glüht und wägt den Kalk als Calciumsulfat.

Andere Bestandteile, wie Mangan, Eisen, Magnesia, werden in der salzsauren Lösung wie gewöhnlich bestimmt.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Kalkes der Thomasmehle ist im freien Zustande als Ätzkalk vorhanden; soll dieser bestimmt werden, so schüttelt man 2 g Substanz in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm 10%iger Zuckerlösung, füllt bis zur Marke auf, filtriert, fällt in einem aliquoten Teile des Filtrates den Kalk mit oxalsaurem Ammon und titriert den oxalsauren Kalk mit Permanganat oder bestimmt ihn gewichtsanalytisch.

4. Kieselsäure und Sand. 5 g Thomasmehl werden auf dem Wasserbade mit 20–25 ccm konzentrierter Salzsäure digeriert, zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120–130° C getrocknet, um die Kieselsäure auszuscheiden. Hierauf nimmt man mit salzsäurehaltigem Wasser wieder auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand als Kieselsäure plus Sand.

Soll der Sand besonders bestimmt werden, so kocht man den Rückstand nach dem Wägen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge aus, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und stellt das Gewicht des unlöslich gebliebenen Sandes fest.

5. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der Thomasmehle schwankt von 3,00 bis 3,33; man bestimmt es wie beim Zement (S. 876) mittels des Schumannschen Raummessers oder nach Loges: Man bringt 20 g Thomasmehl in ein 50 ccm fassendes Kölbchen, fügt aus einer Bürette Alkohol hinzu, schüttelt resp. klopft, um die anhaftenden Luftbläschen zu entfernen, und füllt bis zur Marke auf.

6. Feinmehl. Seitdem die Thomasmehle nicht mehr nach dem Gehalt an Gesamtposphorsäure, sondern nur nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure“ verkauft werden, ist die Bestimmung des Feinmehles überflüssig geworden, da man nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure“ allein den Wirkungswert der Thomasmehle beurteilen kann. Wird die Bestimmung des Feinmehles ausnahmsweise verlangt, so verfährt man folgendermaßen (Landw. Vers.-Stat. 35, 8; 1888): 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl, Hamburg (glattes Gewebe), hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt. Die Differenz, 50 minus Gewicht des auf dem Siebe verbleibenden Rückstandes, gibt den Feinmehlgehalt.

7. Nachweis von Verfälschungen der Thomasmehle. Auch eine Prüfung auf Verfälschungen — wenigstens mit Rohphosphaten — ist seit der Einführung der Bewertung der Thomasmehle nach dem Gehalte an wirksamer, sogenannter „citronensäurelöslicher Phosphorsäure“ eigentlich nicht mehr notwendig, da die früher zur Verfälschung benutzten Phosphorite, Redondaphosphate usw. in 2%iger Citronensäure wenig oder gar nicht löslich sind und daher derartige Zusätze sich nicht mehr bezahlt machen.

Will man das Thomasmehl trotzdem auf Verfälschungen untersuchen, so bestimmt man zunächst den Wassergehalt, indem man 5 g Substanz in einer Platinschale im Trockenschrank bei 108° C 3 Stunden trocknet, dann 15 Minuten glüht. Das reine Thomasmehl enthält nur Spuren von Wasser; verliert daher ein Thomasmehl beim Glühen erheblich mehr als 0,5% an Gewicht, so ist dasselbe verdächtig und muß weiter geprüft werden. Größere Mengen von Redondaphosphat, Atlasphosphat und Präzipitat können durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes nachgewiesen werden; als geeignete Scheideflüssigkeiten werden das Bromoform (spez. Gew. 2,775), das Kaliumquecksilberjodid und ferner eine Lösung von borwolframsaurem Cadmium (spez. Gew. 3,3) empfohlen. Richter und Förster (Mitteil. d. d. L. Ges. 1890/91, S. 131), weisen einen Zusatz von Redondaphosphat dadurch nach, daß sie die Substanz mit kalter Natronlauge schütteln, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und dann schwach ammoniakalisch machen; bei 5% Rodondaphosphat soll ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Tonerde entstehen.

Zum Nachweis der Verfälschungen mit Phosphoritmehl hat Böttcher eine Prüfung auf Fluor (Chem. Ztg. 18, 565; 1894) empfohlen: 10–15 g des zu untersuchenden Thomasmehles bringt man in ein ca. 10 cm hohes und 5–6 cm weites Becherglas, gießt ca. 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und bedeckt dann schnell mit einem Uhrglas, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser angehängt wurde. Bildet sich um den Wassertropfen ein weißer, schneeartiger Rand, so kann man sicher sein, daß ein mineralisches Phosphat zugesetzt worden ist. Nach 5–10 Minuten entfernt man das Uhrglas

und sieht nun meist auch deutlich, daß dasselbe durch die Flußsäure angeätzt worden ist. Man kann auf diese Weise noch einen Zusatz von 10⁰/₀ Rohphosphat nachweisen.

VI. Peruguano, Chinchaguano usw.

a) Roher Peruguano.

1. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano kann nicht auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden, da beim Erhitzen des Guanos auf 110° außer dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen würden. Es ist daher notwendig, auch die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesamten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können. Hierzu wägt man 2 g in einem Porzellanschiffchen ab und bringt dieses in die Mitte einer in einem Lufttrockenschranke ruhenden Glasröhre. Das eine Ende dieser Röhre ist mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchen verbunden, das andere mit einem 100 ccm titrierte Schwefelsäure enthaltenden Will-Varrentrappschen Kugelapparat. Man erhitzt nun den Trockenschrank auf 110° C und saugt durch den Kugelapparat mittels eines Aspirators langsam einen trockenen, ammoniakfreien Luftstrom. Nach Verlauf einer Stunde nimmt man den Apparat auseinander und bestimmt durch Wägen des im Exsiccator erkalteten Porzellanschiffchens den entstandenen Gesamtgewichtsverlust. Durch Zurücktitrieren der in dem Kugelapparat enthaltenen Schwefelsäure erfährt man die Menge des entwichenen Ammoniaks, welches von dem Gesamtgewichtsverluste des Schiffchens abzuziehen ist, um den wahren Feuchtigkeitsgehalt zu bekommen.

2. Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ist im rohen Peruguano in drei verschiedenen Formen vorhanden, nämlich als wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten bestimmt (S. 1150). Bei der Bestimmung

der citratlöslichen Phosphorsäure wendet man die Petermannsche Methode an (S. 1129), und zur Bestimmung der unlöslichen resp.

Gesamtphosphorsäure behandelt man 10 g genau wie bei den Guanophosphaten (S. 1148) mit Königswasser oder Salpetersäure und Schwefelsäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode oder v. Lorenzschen Methode.

3. Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano ebenfalls in drei verschiedenen Formen, und zwar als organischer Stickstoff, Ammoniak- und Salpeterstickstoff.

Der Gesamtstickstoff wird in 1 g Substanz nach der Försterschen Methode (S. 1122) bestimmt.

Den Ammoniakstickstoff findet man durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlenstofffreier Magnesia, und zwar verdünnt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlös-

lichen Phosphorsäure erhaltenen wässrigen Auszuges mit 150 ccm Wasser, gibt 3 g gebrannte Magnesia zu und destilliert 100 ccm ab (S. 1123).

Um den Gehalt an Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen wässrigen Auszuges in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, gibt ca. 120 ccm Wasser, 5 g Eisenpulver und ca. 5 g ausgewaschenen (N-freien) Zinkstaub sowie 80 ccm Natronlauge von 32° Bé zu und stellt die Verbindung am Destillationsapparat her, nachdem man vorher noch 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt hat. Nach 1–2stündigem Stehen und nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man etwa 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück. Man findet so zunächst den Gehalt an Salpeterstickstoff plus Ammoniakstickstoff; da man letzteren bereits kennt, kann man die Menge des Salpeterstickstoffes leicht berechnen. Den Salpeterstickstoff kann man auch nach der Schlösing-Grandeau-Wagnerschen Methode bestimmen.

Der Gehalt an organischem Stickstoff ergibt sich aus dem Gesamtstickstoff nach Abzug des Stickstoffes in Form von Ammoniak plus Salpetersäure.

4. Kali. 10 g Substanz werden verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst und das Ganze zu 500 ccm aufgefüllt; in 100 ccm des Filtrats bestimmt man das Kali, wie S. 1140 angegeben.

5. Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche nach dem Erkalten gewogen.

6. Prüfung auf Reinheit. Unter dem Namen „Peruguano“ kommen öfter Düngemittel in den Handel, welche diesen Namen nicht verdienen und künstlich hergestellte Mischprodukte von Superphosphat, schwefelsaurem Ammoniak, Chilisalpeter usw. sind. Es ist daher eine Prüfung des Peruguanos auf seine Echtheit sehr angebracht; man bestimmt hierzu zunächst die Oxalsäure, von welcher der echte Peruguano um so mehr – bis 18% – enthält, je mehr Stickstoff vorhanden ist. Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure (Fresenius II, 749) kocht man 5 g Substanz im 500-ccm-Kolben mit 20 g kohlen-saurem Natron und etwa 20 ccm Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrates säuert man mit Essigsäure schwach an und fällt kochend mit essigsaurer Kalklösung. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man in bekannter Weise weiter. Auch die Prüfung auf Harnsäure dient zum Nachweise der Echtheit des Peruguanos; zur qualitativen Prüfung derselben über-gießt man eine kleine Menge Peruguano (1–2 g) mit etwas verdünnter Salpetersäure und verdampft vorsichtig zur Trockne. Bei Anwesenheit von Harnsäure bleibt ein gelber oder gelbroter Rückstand, der durch eine Spur Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidreaktion). Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge färbt sich der Rückstand rötlich-blau. Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure empfiehlt sich das Verfahren von A. Stutzer und A. Karlowa (Chem. Ztg. 20, 721; 1896).

b) Aufgeschlossener Peruguano.

Im aufgeschlossenen Peruguano wird meist nur der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure und an Gesamtstickstoff festgestellt.

1. Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten (S. 1150),

2. der Gesamtstickstoff wie im rohen Peruguano (S. 1156) bestimmt.

VII. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub usw.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Man kocht 10 g Substanz $\frac{1}{2}$ Stunde im 500-ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser (wie S. 1129 angegeben) oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure, verdünnt mit heißem Wasser, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode oder v. Lorenzschen Methode.

3. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder nach Gunning (S. 1122) aufgeschlossen. Wenn sich die Substanzen schlecht zerkleinern lassen, so daß man mit 1 g keine gute Durchschnittsprobe erhält, so wägt man 3–5 g ab, schließt mit 50–60 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von 2–3 g Quecksilber auf, spült nach dem Erkalten in einen geeichten 300-ccm- oder 500-ccm-Kolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt tüchtig um und destilliert 100 ccm in bekannter Weise ab.

4. Asche und Sand wie bei Guanophosphaten.

VIII. Knochenmehle.**a) Rohes und gedämpftes Knochenmehl.**

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105–110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Phosphorsäure. 10 g Substanz werden genau so aufgeschlossen und weiter behandelt wie Fischguano, Fleischmehl usw. (s. Nr. VII).

3. Stickstoff. Der Stickstoff wird in 1 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode oder nach Gunning bestimmt (S. 1120 und S. 1122).

4. Asche, Glührückstand resp. organische Substanz und Sand. Um beurteilen zu können, ob ein Knochenmehl aus reinen Knochen hergestellt ist, sind noch folgende Bestimmungen vorzunehmen: 5 g Substanz werden im Platintiegel oder in einer kleinen Platinschale langsam verascht, die Asche nach dem Erkalten gewogen, mit kohlensaurem Ammoniak stark befeuchtet, bei 160–180° C getrocknet und wieder gewogen. Dieser Rückstand wird als Glührück-

stand bezeichnet. Derselbe wird dann mit 20 ccm Salzsäure und wenig Wasser im Becherglase $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, bis alles bis auf die sandigen Teile und Spuren unverbrannter Kohle in Lösung gegangen ist. Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf dem Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt. Die gefundene Menge wird nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung gestellt. Der höchste zulässige Sandgehalt beträgt 9 $\frac{0}{0}$; ist mehr vorhanden, so ist auf absichtlichen Zusatz zu schließen.

Der Glührückstand minus Sand gibt die Knochenerde.

Die organische Substanz wird aus der Differenz berechnet: 100 minus (Wasser + Sand + Knochenerde) = organische Substanz.

Als Zusatz zu Knochenmehlen werden zuweilen die minderwertigen, an Eisenoxyd reichen Phosphorite verwendet; um diese nachzuweisen, versetzt man, wie Lorentz (Zentralbl. f. Agrik. 1889, 89) empfohlen hat, 30 g des zu prüfenden Knochenmehles in einem Becherglase mit 10—15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), rührt mit einem Glasstabe um und deckt darauf schnell ein Uhrglas darüber, auf dessen Unterseite ein Wassertropfen sich befindet. Erhält der Tropfen infolge eines Fluorgehaltes der Substanz einen deutlich weißen Rand, dessen Breite allmählich zunimmt, und der eine zarte schneeartige Struktur zeigt, so ist die Anwesenheit mineralischer Phosphate sicher erwiesen.

Auch Gips wird häufig verwendet, um bei lagernden, sich zersetzenden Knochen das Ammoniak zu binden. Da das Knochenmehl nur geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, so ist ein Gipszusatz an einer starken Schwefelsäurereaktion zu erkennen.

Der Zusatz von Sägespänen wird am leichtesten durch das Mikroskop nachgewiesen; auch Steinnußspäne, welche ebenfalls zur Verfälschung des Knochenmehles benutzt werden, kann man sehr leicht durch das Mikroskop erkennen.

5. Haut- und Hornbestandteile. 10 g der Originalsubstanz des Knochenmehles werden in einem Glaszylinder von ca. 120 ccm Inhalt tüchtig und wiederholt mit ca. 100 ccm Chloroform¹⁾ durchgeschüttelt; nach kurzem Stehenlassen kann man das sich oben ansammelnde Hornmehl usw. mittels eines kleinen Löffels bequem auf ein trockenes Filter bringen, ohne daß das unten am Boden des Zylinders befindliche Knochenmehl aufgerührt wird. Man rührt dann nochmals um, läßt wieder stehen und schöpft ab, bis sich kein Hornmehl an der Oberfläche des Chloroforms mehr ansammelt. Das Filter nebst Inhalt wäscht man mit Äther aus, trocknet bei 90—100° C und wägt. In der gesamten Menge des getrockneten Hornmehles bestimmt man dann den Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.

6. Kohlensäure. Diese wird wie in Mineralphosphaten (S. 1148) bestimmt.

7. Fette. Um festzustellen, ob ein Knochenmehl aus entfetteten oder unentfetteten Knochen hergestellt ist, muß auch der Fettgehalt bestimmt werden; man trocknet hierzu 5 g der feingemahlten Sub-

¹⁾ An Stelle von Chloroform kann auch Tetrachlorkohlenstoff benutzt werden.

stanz im Trockenschrank bei 110° bis zum konstanten Gewicht, mischt mit ca. 10 g ausgewaschenem und ausgeglühtem Sand und extrahiert mit Äther in bekannter Weise. Siehe S. 1178.

8. Feinheitsgrad. Bei der Beurteilung des Düngewertes der Knochenmehle ist auch der Grad der Feinheit zu berücksichtigen; man bestimmt diesen, indem man 100 g des zu untersuchenden Knochenmehles durch Anwendung von drei Sieben in vier Portionen von verschiedener Feinheit teilt. Stohmann hat folgende Siebe vorgeschlagen: Nr. I hat auf 1 qcm 1089, Nr. II = 484 und Nr. III = 256 Maschen; derjenige Teil des Knochenmehles, welcher auf dem Siebe Nr. III zurückbleibt, wird als Mehl Nr. IV bezeichnet.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. ist als Knochenmehl nur dasjenige Düngemittel zu bezeichnen, das aus fabrikmäßig gereinigten Knochen ohne Zusatz von fremden stickstoff- oder phosphorhaltigen Stoffen hergestellt ist. Unter fabrikmäßiger Reinigung ist das Auslesen der Hufe, Klauen, Hörner und der Beimengungen nicht tierischen Ursprungs zu verstehen.

b) Aufgeschlossenes Knochenmehl.

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden 3 Stunden bei 100° C im Trockenschrank getrocknet.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie in Superphosphaten S. 1150.

3. Gesamtposphorsäure. Wie im rohen und gedämpften Knochenmehl S. 1158.

4. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder Gunning aufgeschlossen (S. 1120 und 1122).

In den sogenannten halbaufgeschlossenen Knochenmehlen wird außer der Gesamtposphorsäure und der wasserlöslichen Phosphorsäure meist noch die „citratlösliche“ Phosphorsäure garantiert; dieselbe wird nach der Petermannschen Methode (S. 1151) bestimmt.

IX. Superphosphatgips.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C getrocknet.

2. Gesamtposphorsäure. Wie bei den Guanophosphaten (S. 1148).

3. Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie bei den Superphosphaten (S. 1150).

4. Freie Phosphorsäure. 10 g Substanz werden im getrockneten Zustande mit 500 ccm absolutem Alkohol oder Äther $\frac{1}{2}$ Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und die Lösung sofort filtriert. Vom Filtrate pipettiert man 50 ccm (= 1 g Substanz) in einen Erlenmeyer-Kolben, verdunstet den Alkohol, nimmt den sauren Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser auf, fällt die Phosphorsäure mit Magnesiummischung in bekannter Weise aus und filtriert, glüht und wägt wie gewöhnlich.

5. Schwefelsäure, Sand. 5 g Substanz behandelt man in einem 500 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure und ca. 400 ccm Wasser 4–6 Stunden im Wasserbade bei ca. 50° C, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde rotieren, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert. In 100 ccm des Filtrates bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid. Den ungelösten Rückstand wäscht man mit kochendem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht und bringt den Rückstand nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung.

X. Gips.

1. Feuchtigkeit. 5 g feingemahlene Substanz werden in einem Porzellan- oder Platintiegel über einer kleinen Flamme $\frac{1}{4}$ Stunde schwach geglüht; aus dem Gewichtsverlust wird der prozentische Wassergehalt berechnet.

2. Schwefelsäure und Sand. Wie oben beim Superphosphatgips.

3. Kalk und Magnesia usw. 100 ccm der zur Bestimmung der Schwefelsäure hergestellten Lösung erhitzt man in einem Becherglase, setzt vorsichtig so viel Ammoniak hinzu, daß ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier eben anfängt sich zu bläuen, kocht bis zur Entfernung des Ammoniaks und filtriert. Der geringe Rückstand wird auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, verascht, geglüht und gewogen und nach Abzug der Filterasche als $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ in Rechnung gestellt.

Das eisenfreie Filtrat bringt man zum Kochen, fügt oxalsaures Ammon im Überschuß zu, dann etwas Ammoniak und läßt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit gießt man vorsichtig durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren auf dem Filter mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht — zuletzt 10 Minuten am Gebläse oder Rößlerschen Ofen — und wägt als Calciumoxyd.

Zur Magnesiabestimmung dampft man das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlag auf ca. 100 ccm ein, versetzt mit Ammoniak und phosphorsaurer Natriumlösung im Überschuß, läßt 12 Stunden stehen und behandelt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure (S. 1130).

Multipliziert man die Menge der erhaltenen pyrophosphorsaurer Magnesia mit 0,3621 ($\log = 0,55879 - 1$), so erhält man die gesuchte Zahl für den Magnesiagehalt und kann hieraus den prozentischen Gehalt berechnen.

XI. Salpeter.

a) Chilialpeter ¹⁾.

1. Feuchtigkeit. 5 g des zu untersuchenden und fein geriebenen Salpeters werden in einem Platintiegel über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis der Salpeter eben schmilzt, und nach dem Erkalten

¹⁾ Vgl. Bd. I, S. 770.

im Exsiccator gewogen. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2. Stickstoff. Der Stickstoff im Chilisalpeter wird nach der Zink-Eisenmethode (S. 1124) oder nach einer ähnlichen direkten Methode bestimmt. Die Ausführung der indirekten Methode (Differenzmethode) ist unzulässig (Landw. Vers.-Stat. 42, 130, 134; 1893).

3. Sand. 10 g Substanz (fein gerieben) löst man in heißem Wasser, filtriert durch ein über einem 500-cm-Kolben stehendes Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser aus, verascht und wägt den Rückstand als Sand.

4. Chlorion, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali. Das Filtrat der unter 3 erhaltenen Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und gut gemischt. 50 ccm dienen zur Ermittlung des Chloridgehaltes — durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung — und weitere 50 ccm werden heiß mit Bariumchlorid versetzt, um die Schwefelsäure zu bestimmen.

Der Kalk wird in üblicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder durch Rechnung, oder dasselbe wird auf die Weise bestimmt, daß man 50 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, bis das Gewicht konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natrium — nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums — wird die Menge des Natrons durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4364 ($\log = 0,63992 - 1$) berechnet. Falls Kali vorhanden ist, wird dieses auf gewöhnliche Weise bestimmt und in Abrechnung gebracht.

5. Perchlorat¹⁾. In den letzten Jahren sind nach Salpeterdüngungen öfter schädliche Wirkungen auf Pflanzen beobachtet worden, als deren Ursache Sjollema (Chem. Ztg. 19, 1002; 1896) Perchlorat erkannt hat. Neuere Beobachtungen über die große Empfindlichkeit des Roggens gegen Perchlorat beweisen, daß ein Perchloratgehalt von 1% im Chilisalpeter bezüglich Roggen, Gerste, Weizen und auch Hafer für bedenklich erklärt werden muß; es kann schon ein kleinerer Perchloratgehalt des Chilisalpeters ($\frac{1}{2}\%$) unter Umständen dem Roggen gefährlich werden. Im sauren Moorboden sind Salpeter schon mit 0,5%, namentlich zu Roggen, als gefährlich zu bezeichnen.

Perchlorat und Chlorat im Chilisalpeter ist zusammen nach der Glühmethode zu bestimmen (Beschl. d. XII. Hauptvers. d. landw. Versuchsstationen 1898). Das Perchlorat ist nur auf „Kaliumperchlorat“ zu berechnen.

Loges (Landw. Vers.-Stat. 50, 39; 1898) empfiehlt, den Salpeter unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder Carbonat zu glühen; man findet Chlor als Chlorid, Chlorat und Perchlorat. In der wässerigen Lösung wird dann das Chlorion als Chlorid bestimmt und aus der Differenz der Gehalt an Perchlorat + Chlorat berechnet.

¹⁾ Vgl. Bd. I, S. 771, 791, 1046 und dieser Band, S. 1206.

Soll das Chlorat besonders bestimmt werden, so erhält man 5 g Chilisalpeter mit 10 g ausgewaschenem (Cl-freien) Zinkstaub und 150 ccm einer 1%igen Essigsäurelösung $\frac{1}{2}$ Stunde im schwachen Sieden und bestimmt im Filtrat Chlorion als Chlorid und Chlorat.

Förster (Chem. Ztg. **22**, 357; 1898) mischt 10 g Salpeter mit 10 g chloridfreiem entwässerten Natriumcarbonat und glüht, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert.

Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das Gesamtchlorion nach Volhard mit Rhodankalium titriert oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Nach Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. **22**, 589; 1898) mischt man 5 oder 10 g getrockneten und fein pulverisierten Salpeter mit 8 resp. 15 g reinem, gebranntem Kalk, Kalkhydrat oder Calciumcarbonat und erhitzt in einem geräumigen Platin- oder Porzellantiegel ca. 15 Minuten auf der Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten löst man in verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Gesamtchlorion nach einer der üblichen Methoden.

Bei Anwendung des Kalkhydrates verläuft die Operation unter den günstigsten Bedingungen, weshalb dieses sich hauptsächlich empfiehlt.

C. Gilbert (Method. z. Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter usw., Tübingen 1899) hat noch verschiedene andere Methoden (Glühen mit Pyrolusit usw.) vorgeschlagen, auf welche ebenso wie auf die von Selkmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **98**, 101) hier nur verwiesen werden kann.

Zum qualitativen Nachweis des Perchlorats löst Sjollemå (Chem. Ztg. **21**, 44; 1897) 100 g des zu untersuchenden Chilisalpeters in 500 ccm Wasser, setzt zu einem aliquoten Teile der Lösung feuchtes Silberoxyd im Überschuß hinzu und filtriert. Dann dampft er einen Teil des Filtrates zur Trockne ein und glüht. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitratlösung auf Chlorid untersucht.

Fresenius und Bayerlein (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 501; 1898) empfehlen, zum Nachweis von Perchlorat das Verfahren von M. van Breukeleveen in folgender Weise auszuführen: Ungefähr 10–20 g einer guten Durchschnittsprobe des Salpeters werden in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und heiß filtriert. Von dem klaren Filtrat bringt man 4–6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinrot. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande etwa 4 mm breite Krystallkrusten bilden und beim Entfernen des Objektträgers von der Flamme in dem noch flüssigen Teil des Präparates kleine einzelne Kryställchen entstehen. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, bringt unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in dem innersten Teil des Präpa-

rates. Bei Anwesenheit von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten farblosen Salpeterkrystallen tief rotviolett gefärbte Krystallindividuen von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft sternförmig gruppiert sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus größten Teil in äußerst charakteristischen Krystallskeletten.

b) Kalisalpeter¹⁾.

1. Feuchtigkeit, Stickstoff, Chlorid, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie beim Chilisalpeter bestimmt.

2. Der Stickstoff wird wie im Chilisalpeter bestimmt.

3. Kali. 10 g der fein geriebenen Substanz löst man in 500 ccm Wasser und dampft 50 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure wiederholt zur Trockne ein, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln. Den Rückstand nimmt man dann mit Wasser auf, fällt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid, versetzt hierauf mit Ammoniak und kohlenurem Ammon usw. und bestimmt das Kalium als Kaliumperchlorat in bekannter Weise (S. 1139).

c) Kalksalpeter (Norgesalpeter).

Der Stickstoff wird genau so bestimmt wie im Chilisalpeter und Kalisalpeter.

XII. Schwefelsaures Ammoniak²⁾.

1. Feuchtigkeit. 5 g fein geriebene Substanz werden bei 110° C im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Freie Säure (Landw. Vers.-Stat. 85, 248; 1914). Es werden 12,5 g der Probe mit Wasser auf 250 ccm gelöst, filtriert und vom Filtrat 100 ccm = 5 g mit einer geeigneten Titrierlauge unter Benutzung von Methylorange als Indicator titriert und der Befund als H₂SO₄ berechnet.

3. Stickstoff. 10 oder 20 g Substanz werden in 500 resp. 1000 ccm Wasser gelöst, 25 ccm der Lösung (= 1/2 g Substanz) in einen Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates pipettiert, ca. 20 ccm Natronlauge von 32 Bé und 150 ccm Wasser zugefügt, in gewöhnlicher Weise das Ammoniak abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen.

Über die Bestimmung des Stickstoffs siehe weiter XV, 3a. Der Stickstoff kann nach dieser Methode selbstverständlich nur dann bestimmt werden, wenn die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks neutral reagiert bzw. durch Zusatz von Natronlauge neutralisiert worden ist.

4. Prüfung auf Reinheit. Das schwefelsaure Ammoniak ist auf schädliche Rhodanverbindungen durch Versetzen der Lösung mit

¹⁾ Vgl. Bd. I, S. 1045 und dieser Band, S. 1204ff.

²⁾ Vgl. auch Bd. I, S. 937 und Bd. III, Abschnitt: „Gasfabrikation und Ammoniak“.

Salzsäure und Eisenchlorid zu prüfen, worauf bei Vorhandensein von Rhodanammon blutrote Färbung eintritt.

Auf Cyanverbindungen prüft man durch Versetzen der Lösung mit Natronlauge oder Kalilauge und Zufügen von Eisensulfat sowie Salzsäure und Eisenchlorid; Blaufärbung.

Zur quantitativen Bestimmung des Rhodans empfiehlt Offermann (Biedermanns Zentralbl. f. Agrikultur-Chem. 1893, 22, 507) 5 g der getrockneten Substanz mit absolutem Alkohol 1 Stunde auszuziehen und den Stickstoffgehalt der alkoholischen Lösung zu bestimmen. ($N \times 4,143$ ($\log = 0,61731$) = Rhodan.)

XIII. Kalkstickstoff¹⁾.

1 g Substanz wird nach der Kjeldahlschen Methode oder nach Gunning aufgeschlossen und der Stickstoff wie gewöhnlich bestimmt. Ein 2stündiges Kochen mit Phosphorschwefelsäure genügt, auch wenn der Inhalt des Aufschlußkölbchens noch schwarz gefärbt und nicht klar ist.

Die Bestimmung des im Kalkstickstoff enthaltenen Dicyandiamids, das zwar durch Einwirkung der Atmosphärien und der Bodenbakterien allmählich in Ammoniak verwandelt wird, zunächst aber doch der Vegetation schädlich ist, kann nach folgender von Stutzer und Söll (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1873; 1918) mitgeteilten Vorschrift erfolgen:

10 g Kalkstickstoff werden in einen 500-cem-Kolben gebracht, mit 250 cem Alkohol (ungefähr 94%) übergossen und der Kolben 1 Stunde rotiert. Hierauf wird filtriert, von dem Filtrat 100 cem = 4,0 g Substanz in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird hierauf mit 10 cem einer Silberlösung versetzt, die in der Weise hergestellt wird, daß man 100 g Silberacetat in einem Literkolben mit 400 cem 10%igem Ammoniak übergießt und nach erfolgter Auflösung des Silbersalzes mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Nach Zusatz der Silberacetatlösung setzt sich aus der wässrigen Lösung ein geringer Niederschlag von Cyanidsilber ab, der zusammen mit etwa abgeschiedenen Öltröpfchen abfiltriert wird. Das Filtrat, einschließlich des Waschwassers, wird mit 10 cem 10%iger Kalilauge vermischt, das sich ausscheidende Dicyandiamidsilber sofort abfiltriert und nach Kjeldahl auf den Stickstoffgehalt untersucht.

Die Untersuchung auf den Gehalt an Dicyandiamid erfolgt nur auf besonderen Antrag; im Analysenbericht wird der Stickstoff, der in Form von Dicyandiamid vorhanden ist, in Prozenten des Gesamtstickstoffs angegeben.

¹⁾ Vgl. auch Bd. I, S. 796 sowie den Abschnitt: „Cyanverbindungen“, so wie Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 1919, 1.

XIV. Kalisalze (s. a. Bd. I, S. 1029).

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz (fein gerieben) werden in einem bedeckten Platintiegel einige Zeit vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, dann schwach geglüht (ca. 10 Minuten), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2. Kali. Für die Staßfurter Kalisalze soll nur Wasser zur Lösung angewandt werden. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch ein 1-mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil der Lösung (100 ccm) heiß mit Bariumchlorid versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak usw. behandelt wie S. 1140 und Bd. I, S. 1029 ff. angegeben ist.

In Kainit und Chlorkaliumsalzen, in denen neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze vorhanden sind, kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode bestimmt werden (s. S. 1139).

3. Kalk und Magnesia. 10 g Substanz löst man in einem 500-ccm-Kolben in verdünnter Salzsäure, füllt zur Marke auf, versetzt 100 ccm der Lösung mit Ammoniak bis zur starken alkalischen Reaktion, erhitzt und fügt dann oxalsaurés Ammoniak im Überschuß zu, um den Kalk auszufällen. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert, geglüht (zuletzt am Gebläse) und dann das Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat fällt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium und Ammoniak die Magnesia, läßt 12 Stunden stehen und filtriert, glüht und wägt als pyrophosphorsaure Magnesia.

4. Chlorion, Schwefelsäure, Sand werden in üblicher Weise bestimmt (s. S. 1161 Chilisalpeter).

XV. Düngergemische.

(Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate, Kaliammoniak-superphosphate, Salpetersuperphosphate, Kaliammonsalpeter.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden im Trockenschrank drei Stunden bei 100° C getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

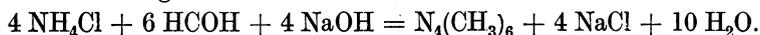
2. Phosphorsäure. Die wasserlösliche, zurückgegangene oder citratlösliche und Gesamtposphorsäure wird wie in den reinen Superphosphaten bestimmt (S. 1150ff.).

3. Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniak vorhanden.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten und sonstigen Mischdüngern, in denen Stickstoff als Ammoniak garantiert wird, ist in einem aliquoten Teil der Lösung (= 1 g Substanz entsprechend), welche man durch Ausschütteln von 20 g Substanz in 1 l Wasser (wie bei der Superphosphatanalyse S. 1150) gewinnt, mit MgO auszuführen (vgl. S. 1123). Der so bestimmte Stickstoff ist als

„wasserlöslicher“ Ammoniakstickstoff zu bezeichnen. (Beschlüsse d. XII. Hauptvers. d. Verb. d. landw. Versuchsstationen i. D. R. 1898.)

Die Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen schlägt vor, den Ammoniakstickstoff des Kaliammonsalpeters mit Hilfe von Formaldehyd zu bestimmen (vgl. Bd. I, S. 935). Die Analyse beruht darauf, daß das aus einer wässrigen neutralen Ammonsalzlösung durch Zutropfen von Natronlauge in Freiheit gesetzte Ammoniak an Formaldehyd gebunden wird, den man vorher im Überschuß zugesetzt hat. Da das entstehende Hexmethylenetetramin nicht auf den Indicator Phenolphthalein einwirkt, wird die Lösung erst gerötet, wenn eine dem Ammoniak äquivalente Menge Natronlauge zugeflossen ist, also wenn keine Natronlauge zum Freimachen von Ammoniak verbraucht wird.



20 g des fein gepulverten, gut gemischten neutralen (oder genau neutralisierten) Kaliammonsalpeters werden in einem 500-cm-Meßkolben in kaltem Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt.

Von der gut durchgeschüttelten Lösung werden 25 ccm = 1 g Substanz in einen ca. 200 ccm fassenden Erlenneyerkolben pipettiert, mit ca. 5–10 ccm einer 30–40%igen, vorher genau neutralisierten Formaldehydlösung versetzt und mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bis zur ersten deutlichen bleibenden Rotfärbung titriert. Da die Reaktion am Ende langsamer verläuft, muß man die letzten Kubikzentimeter Natronlauge tropfenweise zulaufen lassen.

b) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden.

Der Stickstoff wird nach Schlösing-Grandeau (Bd. I, S. 783) oder nach einer der Reduktionsmethoden (Bd. I, S. 776 ff) bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak- und Salpeterstickstoff vorhanden.

Soll der Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff nicht getrennt bestimmt werden, so verfährt man nach einer der Reduktionsmethoden (S. 1124 und 1161), reduziert zunächst den Salpeterstickstoff und destilliert dann in gewöhnlicher Weise das gebildete Ammoniak ab; man erhält auf diese Weise Ammoniak + Salpeterstickstoff. Bestimmt man dann durch Destillation mit Magnesia usta den Ammoniakstickstoff nach S. 1123, so kann man aus der Differenz auch den Gehalt an Salpeterstickstoff feststellen.

d) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak, Salpeterstickstoff und organischem Stickstoff vorhanden.

Der Gesamtstickstoff wird nach Förster bestimmt. Sollten alle 3 Formen von Stickstoff getrennt bestimmt werden, so stellt man nach der oben angegebenen Weise noch den Gehalt an Ammoniak- und Salpeterstickstoff fest und berechnet die Menge des organischen Stickstoffs aus der Differenz: Gesamtstickstoff minus (Ammoniak- + Salpeterstickstoff).

4. Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der fein zerriebenen Substanz mit 400 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht,

nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate werden 100 ccm zur Bestimmung des Kalis heiß mit Bariumchloridlösung versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlenurem Ammoniak in bekannter Weise weiter behandelt (s. S. 1140).

XVI. Kalkdüngemittel¹⁾.

Zu den wertbestimmenden Bestandteilen der Kalksteine ist auch die Magnesia zu rechnen und demzufolge bei der Untersuchung zu berücksichtigen.

Bei diesen Untersuchungen kommen in Betracht:

- A. 1. Gebrannter Kalk in Stücken oder gemahlen.
- 2. Gelöschter Kalk.
- 3. Gebrannte, oder gebrannte und gelöschte Graukalke (stark magnesiahaltige gebrannte Kalke).
- B. 4. Kalkmergel und Tonmergel.
- 5. Dolomitische Mergel.
- C. 6. Gemische aus A und B in verschiedenem Verhältnis.
- D. 7. Abfallkalke (Nebenprodukte der chemischen Industrie).

Als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel ist in allen Fällen nur der Gehalt derselben an Kalk oder Magnesia in basisch wirkender Form zu betrachten. (Oxyd, Oxydhydrat, Carbonat, nicht die Verbindungen der genannten Basen mit anderen Säuren, Kalksulfat, Magnesia- und Kalksilicate).

Probenahme (vgl. Bd. I, S. 8). Bei gebranntem Kalk in Stücken hat dieselbe in der Art zu geschehen, daß eine größere Anzahl von Brocken von verschiedenen Stellen des Haufens zu haselnußgroßen Stücken zerschlagen, aus der sorgfältig gemischten Probe eine Durchschnittsprobe von mindestens 500 g genommen und in eine trockene Flasche gefüllt und dicht verschlossen wird. Bei den übrigen Kalkdüngemitteln in gemahlener Form erfolgt die Probenahme nach den für Düngemittel geltenden Vorschriften. Da Kalkdüngemittel, die Ätzkalk enthalten, namentlich in gemahlener Form, während des Transportes Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so ist bei solchen die Probe bei loser Verladung nach Entfernung der oberen Schicht der Ladung, bei Verladung in Säcken aus der Mitte der Säcke zu entnehmen. Die Verpackung der Proben hat bei gebranntem Kalk und gelöschtem Kalk jedoch in dicht verschlossenen Flaschen, nicht in Büchsen zu erfolgen.

Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Die Proben müssen möglichst schnell so weit zerkleinert werden, daß sie ein Millimetersieb passieren. Aus dem Durchgesiebten wird eine kleinere Probe so schnell als möglich durch ein Thomasmehlsieb gebracht und zur Analyse verwendet.

¹⁾ Vgl. den Artikel „Die Industrie des Chlors“, Bd. I, S. 975 ff. und ferner „Die Mörtelindustrie“ Bd. II, S. 772 ff.

Untersuchung.

a) Bei Kalkdüngemitteln unter A 1 und 2 bekannter Herkunft mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5%) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen wie folgt ermittelt.

1 g Kalk wird mit 50 ccm Normalsalzsäure und etwa 200 ccm Wasser 5 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und davon 100 ccm mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert; ebenso werden 10 ccm Normalsalzsäure titriert. Von der hierzu verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Lauge wird die zum Titrieren der Kalklösung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter abgezogen und die Differenz mit dem doppelten Stickstofffaktor der Lauge multipliziert. Man erhält dadurch die in 0,1 g des Kalkdüngemittels enthaltene Menge basisch wirkenden Kalkes. (1 ccm Normalsalzsäure = 0,28 g CaO = 0,14 g N.) Vgl. hierzu Förster, Landw. Vers.-Stat. 1908, 69.

Bei Graukalken (A 3) ist außerdem eine Bestimmung des Gehaltes an Magnesia auszuführen und auf Grund derselben der Gehalt an Kalk in basisch wirkender Form zu berechnen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes wird in Kalkdüngemitteln, die Ätzkalk oder Kalkhydrat enthalten, durch Glühen (von 1–2 g) im Rohr und Aufsaugen des Wassers in einem Chlorcalciumrohr ausgeführt, der Gehalt an Kohlensäure nach dem Gewicht oder volumetrisch ermittelt.

b) Bei Kalk- und Tonmergeln bekannten Ursprungs mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5% MgO) wird der Gehalt an wirksamen Bestandteilen durch Bestimmung der Kohlensäure und Umrechnung derselben auf kohlen-sauren Kalk oder nach der unter a) angegebenen Methode ermittelt. Bei dolomitischen Mergeln ist außerdem eine Bestimmung der Magnesia auszuführen und der Gehalt an solcher als Carbonat in Rechnung zu ziehen.

c) Bei Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen nach a) durch Titration bestimmt. Das Wasser ist durch Glühen im Rohr, Kohlensäure gewichtsanalytisch oder volumetrisch zu ermitteln, bei Mischdüngern aus stark magnesiahaltigen Kalken außerdem noch Magnesia.

d) Abfallkalke (Nebenprodukte der chemischen Industrie) müssen auf das Freisein von pflanzenschädlichen Stoffen geprüft werden; Piesteritzer Kalkschlamm, ein Abfallprodukt der Kalkstickstoffabrikation, enthält zuweilen Rhodan.

XVII. Weinbergschwefel

(s. a. Bd. I, S. 685).

Nach dem Beschluß des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. (XXIV. Hauptversammlung zu Dresden 1907. Vers.-Stat. Bd. 67) gestaltet sich die Untersuchung des Weinbergschwefels folgendermaßen:

1. „Die einzelnen Bestandteile einer Schwefellieferung zeigen erfahrungsgemäß auch bei Schwefeln einer Handelsqualität unter sich Verschiedenheiten besonders im Feinheitsgrade. Für die Beurteilung der Durchschnittsqualität können daher nur Proben maßgebend sein, bei welchen die Abweichungen in den Einzelanteilen durch Mischung einer genügenden Anzahl kleiner Einzelproben aus den verschiedenen Teilen der Lieferung ausgeglichen sind. Die zur Prüfung einzusendende Menge soll mindestens 300 g betragen.“

2. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel ist es notwendig, chemisch reinen, über Natrium destillierten Äther zu verwenden.“

3. „Auch wenn chemisch reiner Äther verwendet wird, kann eine Übereinstimmung der Ergebnisse nur erreicht werden, wenn Apparate von gleichmäßigen Dimensionen benützt werden (zweckmäßig sind folgende, schon von Portele [Weinlaube, 24, 376] empfohlene Dimensionen: Gehalt bis zur Marke 100 bei $17,5^{\circ}\text{C}$ [unterer Meniscus] 25 cm, Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 = 175 mm, Länge des geraden Rohres 12,5 mm), wenn bei Ausführung der Bestimmungen nach dem Durchschütteln jede Erschütterung vermieden wird, und wenn bei einer einheitlichen Temperatur, und zwar bei $17,5^{\circ}$, gearbeitet wird.“

4. Die Ausführung der Chancelschen Bestimmung des Feinheitsgrades ist genau nach folgender Vorschrift auszuführen: Das zu untersuchende Schwefelpulver wird durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite durchgetrieben, um die Klümpchen, welche der Schwefel stets bei längerem Lagern bildet, zu verteilen. Von der nach dem Durchsieben gut gemischten Probe werden 5 g abgewogen. Der Schwefel wird zweckmäßig mit Hilfe eines Kartenblattes oder Pinsels in das Sulfurimeter gebracht, dann wird das Sulfurimeter mit Äther bis ungefähr zur Hälfte angefüllt und durch gelindes Klopfen die Luft aus dem Schwefelpulver entfernt. Ist dies erreicht, so füllt man den Apparat bis etwa 1 cm über den Teilstrich 100 mit Äther an und schüttelt etwa 1 Minute sehr stark durch, um eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels zu erreichen. Eine Ablesung erfolgt zunächst noch nicht. Nunmehr wird neuerdings genau 30 Sekunden in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt, das Instrument dann mittels eines Stativs genau senkrecht eingespannt und in ein mit Wasser von $17,5^{\circ}\text{C}$ ¹⁾ gefülltes Becherglas so eingesenkt, daß weder die Wandungen noch der Boden oder das eingesenkte Thermometer berührt werden. Der Schwefel setzt sich ziemlich rasch zu Boden; wenn sich die Höhe der Schwefelschicht nicht mehr ändert, und der darüber stehende Äther völlig klar erscheint, wird der Stand des Schwefels an der Skala abgelesen (halbe Teilstriche werden geschätzt). Die so abgelesene Zahl gibt direkt die Grade Chancel an.

Das Resultat der ersten Schüttelung ist meist zu hoch, die Schüttelung wird daher in der gleichen Weise jedesmal 30 Sekunden lang und

¹⁾ Ist die Innehaltung der Temperatur nicht möglich, so muß die Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, angegeben werden. 2°C über der Normaltemperatur erhöhen die Angaben des Sulfurimeters beiläufig um 1 Feinheitsgrad.

noch 4 mal wiederholt. Das Mittel aus den vier letzten Ablesungen wird als dem Feinheitsgrade des Schwefelpulvers entsprechend angenommen.

Die ganze Operation ist nochmals mit einer neu abgewogenen Probe von genau 5 g in der beschriebenen Weise zu wiederholen und erst aus dem Resultate der doppelten Untersuchung das endgültige Mittel zu entziehen.“

5. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades ist ein Analysenspielraum von 5^o Chancel zu gewähren.“

6. „Wenn bei dem Abschluß des Verkaufes ein Angebot von Schwefel verschiedenen Feinheitsgrades zugrunde lag, geschieht die Minderwertberechnung wie folgt: Die Differenz zwischen den Preisen von je 100 kg Schwefel von dem nächst höheren und dem nächst niedrigeren Feinheitsgrad ist zu dividieren durch die Differenz zwischen den Feinheitsgraden selbst und so der Preis von 1^o Chancel für 100 kg Schwefel festzustellen. Ist bei der Untersuchung ein über 5^o Chancel geringerer Feinheitsgrad gefunden worden, als garantiert ist, so wird der Minderwert für 100 kg Schwefel ermittelt, indem man die Zahl der fehlenden Grade mit dem, wie beschrieben, gefundenen Preis von 1^o Chancel multipliziert.“

Im übrigen wird empfohlen, schon bei Abschluß der Schwefelkäufe in jedem Falle festzusetzen, welche Minderwertentschädigung bei nicht genügendem Feinheitsgrad der gelieferten Ware zu zahlen ist.

XVIII. Eisenvitriol.

Bei der Untersuchung des (zur Hederichvertilgung benutzten) Eisenvitriols wird der Gehalt an Eisenoxydul durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt und daraus der Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxydul berechnet.

C. Anhang.

I. Vorschriften für Untersuchung der Fabrikate und Rohmaterialien der Düngerefabrikation im internationalen Großhandel

(vereinbart von der Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel am V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903¹⁾).

a) Probenahme.

1. Unvorschriftsmäßige Proben sind seitens der Untersuchungsstationen zurückzuweisen, resp. ist dies auf den Untersuchungsattesten zu vermerken.

2. Vorschriftsmäßige Proben sind nur solche, welche auf der letzten Bahn- oder Schiffsstation bei der Entladung in Gegenwart von Zeugen

¹⁾ Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

beider Parteien oder durch einen vereideten Sachverständigen unter Beobachtung nachfolgender Vorschriften genommen sind.

3. Bei Fabrikaten ist aus jedem zehnten Sack, bei loser Verladung von mindestens 10 verschiedenen Stellen Probe mittels Probestechers zu nehmen.

4. Bei Rohmaterialien, die in Schiffsladungen ankommen, wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2⁰/₀) auf den Probahaufen gestürzt, und wird davon nach der ersten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe genommen zur Wasserbestimmung, von dem ganz gefeinten Material wie bei Fabrikaten zur Gehaltsbestimmung.

5. Die Proben müssen lose in feste, reine und völlig trockene Glasgefäße geschüttet werden und ca. 300 g Gewicht haben.

6. Es sind mindestens je drei Proben zu ziehen und luftdicht mit den Siegeln der Probenehmer zu verschließen.

7. Die Etikette ist mit denselben Siegeln zu befestigen und mit der Namensunterschrift der Probenehmer zu versehen.

8. Die Proben sind an einem kühlen, dunklen und trockenen Orte aufzubewahren.

9. Bei Substanzen von ungleicher Zusammensetzung muß der Füllung der Probeflaschen eine genügende Zerkleinerung und Mischung vorangehen.

b) Vorbereitung der Proben.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bestimmt werden.

4. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

II. Analysenmethoden.

a) Wasserbestimmung.

Es werden 10 g Substanz angewandt; das Trocknen erfolgt bei 100° C bis zum konstanten Gewicht; bei Gips enthaltenden Substanzen drei Stunden lang.

Für Kalisalze gelten die Bestimmungen des Verkaufssyndikats der Kaliwerke zu Leopoldshall-Staßfurt.

b) Bestimmung des Unlöslichen.

Es werden 10 g Substanz angewandt:

1. bei Lösung in Mineralsäuren nach Unlöslichmachung der SiO_2 der Rückstand gegläht,
2. bei Lösung in Wasser der Rückstand bei 100°C bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

c) Bestimmung der Phosphorsäure.

Herstellung der Lösungen.

1. Bei wasserlöslicher Phosphorsäure werden 20 g Substanz in einer Literflasche mit ca. 800 ccm Wasser 30 Minuten lang ausgeschüttelt und dann bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen von sogenannten Doppelsuperphosphaten müssen vor Fällung der Phosphorsäure unter Zusatz von Salpetersäure gekocht werden, um vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung des Superphosphates sind 10 ccm konzentrierte Salpetersäure zu verwenden.

NB. Soll in Superphosphaten der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure ermittelt werden, so hat dies nach Petermann zu geschehen.

2. Bei Gesamt- P_2O_5 werden 5 g Substanz mit Königswasser¹⁾ oder 20 ccm Salpetersäure und 50 g konzentrierte Schwefelsäure 30 Minuten lang gekocht und auf 250 ccm aufgefüllt.

3. Bei Thomasphosphat: Phosphorsäure²⁾.

a) Citronensäurelösliche Phosphorsäure.

Es werden 5 g Substanz angewandt und in einem 500-ccm-Kolben, welcher zur Verhütung des Festsetzens der Substanz mit 5 ccm Alkohol beschickt ist, mit 2%iger Citronensäurelösung³⁾ $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Rotierapparat mit 30–40 Touren per Minute bei $17\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ ausgeschüttelt.

b) Gesamt-Phosphorsäure⁴⁾.

Es werden 10 g Substanz angewandt und in einem 500- oder 1000-ccm-Kolben mit einigen (ca. 5) Kubikzentimeter Wasser durchfeuchtet, sodann mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure 30 Minuten lang unter häufigem Umschwenken gekocht und bis zur Marke aufgefüllt.

¹⁾ Siehe Schlußtable S. 1175.

²⁾ Thomasphosphatmehle, in denen dem Augenscheine nach noch größere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2-mm-Sieb abgeseibt, die auf dem Siebe verbleibenden etwa zusammengeballten Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Sieb verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das Sieb gefallenen Teile ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

³⁾ Siehe Schlußtable S. 1075.

⁴⁾ Soll eine Feinmehlbestimmung ausgeführt werden, so ist ein Sieb von 0,17 mm Maschenweite (Nr. 100, Amandus Kahl, Hamburg) anzuwenden.

Untersuchung der Lösungen.

1. Molybdänmethode, nach Fresenius und P. Wagner.

2. Citratmethode.

3. Freie Säure.

a) Für Gesamtmenge der freien Säuren: Die wässrige Lösung wird mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge titriert.

b) Für freie Phosphorsäure in alkoholischer Lösung auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Die angewandte Methode ist anzugeben.

d) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

Diese hat nach der Methode von Eugen Glaser unter Berücksichtigung der Verbesserungen von R. Jones oder, sofern es sich um die Bestimmung der Tonerde handelt, nach Henri Lasne zu erfolgen.

Die befolgte Methode ist anzugeben.

e) Bestimmung des Stickstoffs.

1. Salpeterstickstoff. Es ist nur die Anwendung direkter Methoden zulässig.

a) Reduktionsmethoden nach Böttcher¹⁾, Ulsch, Arnd, Devarda und Kjeldahl-Jodlbaur.

b) Gasvolumetrische Methoden:

Lunge, Schlösing-Grandeau.

2. Ammoniakstickstoff. Die Bestimmung hat durch Destillation mit Magnesia zu erfolgen; bei Ammoniaksuperphosphaten ist die sub c) 1 angeführte Lösung zu benutzen.

3. Gesamtstickstoff. Dieser ist bei Gegenwart von Nitraten nach Kjeldahl-Jodlbaur zu ermitteln.

4. Organischer Stickstoff. Die Bestimmung hat bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl oder durch Verbrennung mit Natronkalk zu erfolgen.

f) Bestimmung des Kalis.

Diese hat mittels Platinchlorid oder Überchlorsäure zu erfolgen. Die benutzte Methode ist anzugeben.

g) Bestimmung von Kalk und Magnesia.

Diese kann bei Düngekalk und Kalkmergel durch die Titrationsmethode Tacke²⁾ oder nach üblicher Methode gewichtsanalytisch erfolgen. Die befolgte Methode ist anzugeben.

¹⁾ Früher auch als Kühnsche Methode bezeichnet. Siehe Landw. Vers.-Stat. 41, 165, 370; 1892.

²⁾ Siehe Landw. Vers.-Stat. 3, 76; 4, 8.

h) Tabelle für eine einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien und Apparate.

Nr.	Bezeichnungen	Spezifische Gewichte und Gehalte
1	Schwefelsäure	1,40 = 50 Teilen H_2SO_4
2	Konzentrierte Schwefelsäure	1,84 = 100 „ „
3	Salpetersäure	1,20 = 32 „ HNO_3
4	Konzentrierte Salpetersäure	1,52 = 100 „ „
5	Salzsäure	1,12 = 24 „ HCl
6	Konzentrierte Salzsäure	1,20 = 39 „ „
7	Ammoniak	0,96 = 10 „ NH_3
8	Konzentriertes Ammoniak	0,91 = 25 „ „
9	Königswasser	1,12 = 3 „ Salzsäure 1,20 = 1 „ Salpetersäure
10	Citronensäure	20 g reine krystallisierte Säure je l
11	Rotierapparat	30—40 Umdrehungen je 1 Minute
12	Schüttelapparat	150 Touren je 1 Minute

Futterstoffe.

Von

Prof. Dr. Barnstein, Leipzig-Möckern.

A. Kraftfuttermittel.

Die Probenahme. Bei Ölkuchen hat die Probenahme in der Weise zu erfolgen, daß mehrere ganze Kuchen an verschiedenen Stellen der Partie entnommen, dieselben sodann in etwa walnußgroße Stücke zerschlagen werden und aus der so zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung die Analysierprobe gezogen wird.

Bei Körnern, Mehlen, Kleien u. dgl. geschieht die Probenahme, sofern die Futtermittel in Säcke verpackt sind, am besten vermittels eines Probestechers, welcher in die liegenden Säcke in verschiedene Schichten einzuführen ist.

Es ist auch zulässig, eine Anzahl Säcke zu stürzen, auf reiner Unterlage deren Inhalt zu mischen und von verschiedenen Stellen des Haufens die Untersuchungsprobe mittels einer Schaufel oder eines Probestechers zu entnehmen.

Nach den Vorschriften für das Entnehmen und Einsenden von Untersuchungsproben landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, welche vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche aufgestellt worden sind, sollen von Ölkuchen wenigstens 20 Kuchen an verschiedenen Stellen entnommen, diese auf dem vollkommen gereinigten Ölkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise zerschlagen und aus der Mischung ein Muster von etwa 2 kg entnommen werden. Von anderen Futtermitteln sollen aus jedem 10. Sack, mindestens aber aus 5 Säcken Probe genommen werden. Sofern das Gewicht derselben 2 kg wesentlich übersteigen sollte, ist sie auf reiner Unterlage sorgfältig zu mischen und aus der ausgebreiteten Masse eine Probe von etwa 2 kg zu nehmen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß auch die feineren Teile, die nach der Durchmischung sich mehr in den unteren Schichten vorfinden, nicht zurückgelassen werden.

Von der gezogenen Hauptprobe sind 3 Teilproben zu bilden, die in trockne, reine, nicht poröse Gefäße von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt (am besten Blech- oder Glasgefäße) zu füllen sind. Die Gefäße sind mit Inhaltsangabe zu versehen, dicht (nicht mit Papier) zu verschließen und zu

versiegeln, und zwar, falls ein Zeuge zugegen ist, von diesem, im anderen Falle vom Verkäufer und Empfänger oder von ihren Beauftragten.

In das Formular für die Bescheinigung über den Vollzug der Probenahme ist die Bezeichnung des Futtermittels, dessen Gewicht, die Zahl der Säcke und der Gehalt an Nährstoffen, für den Gewähr geleistet wurde, sowie Wagennummer bzw. Name des Schiffes und des Lieferanten einzutragen.

Diese Bescheinigung ist sowohl vom Empfänger oder seinem Beauftragten als auch von dem Vertreter des Verkäufers oder vom Zeugen zu unterschreiben. Von den drei Proben ist eine an die Untersuchungsstelle einzusenden, die zweite hat der Empfänger als Reserveprobe kühl und trocken aufzubewahren, die dritte steht dem Verkäufer zur Verfügung.

Ist von der bezogenen Ware mindestens noch ein Fünftel vorhanden, so steht dem Verkäufer frei, in Gemeinschaft mit dem Käufer vorschriftsmäßig Proben zu ziehen, welche für die zweite und dritte Analyse maßgebend sind.

Zwecks Analysierung sind von dem Durchschnittsmuster 100–200 g mittels einer geeigneten Mühle so weit zu zerkleinern¹⁾, daß das Mehl durch ein 1-mm-Sieb geschlagen werden kann. Futtermittel, die wegen hohen Wassergehalts nicht ohne weiteres gemahlen werden können, müssen zunächst vorgetrocknet werden, sehr fettreiche Futterstoffe (Leinsamen usw.) sind nach gröblicher Zerkleinerung von dem größten Teil des Fettes zu befreien und darauf zu mahlen. Die Analysen sind selbstverständlich auf den ursprünglichen Wasser- bzw. Fettgehalt umzurechnen.

Zur Beurteilung des Nährwertes der Futtermittel ist die Feststellung des Gehaltes an Wasser, Fett, Protein (Reinprotein, verdauliches Protein), Rohfaser, stickstofffreien Extraktstoffen, Asche und Sand von besonderer Wichtigkeit.

Für die Wasserbestimmung wird vom Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen folgende Vorschrift empfohlen (Landw. Vers.-Stat. 95, 23; 1919):

3–5 g des lufttrockenen feingemahlten Futtermittels werden in einem mit Deckel verschließbaren gewogenen Wägegäschchen 3 Stunden bei 105° C getrocknet; darauf wird das Gläschen geschlossen, zum Abkühlen in einen Exsiccator gestellt und dann gewogen. Der Gewichtsverlust gilt als Wassergehalt der untersuchten Substanz. Wenn das Futtermittel nicht lufttrocken, sondern grün oder naß ist, so muß es zunächst vorgetrocknet werden, bevor es feingemahlen wird und zur

¹⁾ Neubauer hat beobachtet (Landw. Vers.-Stat. 94, 1; 1919), daß bei der Zerkleinerung manche Futterstoffe, auch wenn sie lufttrocken sind, infolge Erwärmung Wasser verlieren; Neubauer hält es deshalb für nötig, in allen Proben, die im gemahlten Zustand untersucht werden müssen und deren Wassergehalt sich beim Mahlen ändern kann, diesen sowohl in der gemahlten wie in der ungemahlten Probe zu bestimmen.

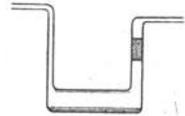


Fig. 1.
Liebig'sche Ente.

Bestimmung des Wassergehaltes dienen kann. Der Wasserverlust beim Vortrocknen ist natürlich ebenfalls festzustellen und bei der Berechnung des gesamten Wassergehaltes der ursprünglichen Substanz zu berücksichtigen.

Handelt es sich darum, den Wassergehalt der Substanz ganz genau festzustellen, so erhitzt man die Futtermittel bei $100-102^{\circ}$ in sogenannten Liebig'schen Enten (Fig. 1) im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom, welchen man zuvor durch ein Trockensystem geleitet hat, bis zur Gewichtskonstanz.

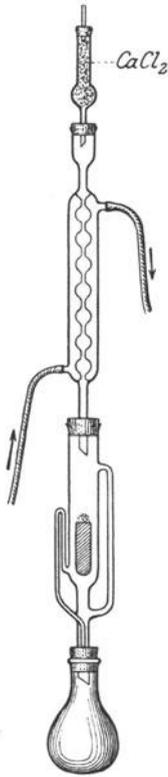


Fig. 2. Soxhlet-scher Extraktionsapparat.

Zur Fettbestimmung füllt man die nach den vorstehenden Angaben vorgetrocknete Substanz in Papierhüllen (von Schleicher und Schüll, Düren), schließt die Hülle durch einen Bausch von entfetteter Watte und bringt sie sodann in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat, den man mit einer genügenden Menge Äther beschickt und im Wasserbad oder auf einer Heizplatte bis zum lebhaften Sieden des Äthers erwärmt (Fig. 2). Bei der Zusammenstellung des Apparates ist darauf zu achten, daß der obere Rand der Extraktionshülse nicht bis an die Heberkrümmung heranreicht, so daß die Hülle von Äther vollständig bedeckt ist, wenn derselbe im Extraktionsrohr seinen höchsten Stand erreicht hat.

Die Extraktion ist bei den gewöhnlichen Futtermitteln in spätestens 12 Stunden beendet; nur bei den Rückständen von der Fabrikation ätherischer Öle (Kümmel, Fenchel, Anis, Koriander usw.) ist eine längere, mindestens 36 Stunden dauernde Extraktion angezeigt. Man destilliert sodann den Äther ab, trocknet den Rückstand 1–2 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten. — Falls auf die Feststellung des Wassergehalts kein Gewicht gelegt wird, kann die im Schiffehen abgewogene lufttrockene Substanz direkt in die Extraktionshülse eingeführt und mit diesen 3 Stunden getrocknet werden.

Zur Bestimmung des Fettes in Ölsamen und anderen Materialien, die wegen ihres hohen Fettgehaltes nicht gemahlen werden können, zerreibt man 5 g der Substanz mit ca. 20 g ausgeglühtem Sand in einer Reibschale, bringt die zerriebene Masse in eine Extraktionshülse, trocknet dieselbe und verfährt sodann weiter wie oben angegeben ist. Hierbei darf nicht versäumt werden, die Reibschale wiederholt mit Äther auszuspülen, der sodann in den Extraktionsapparat zu bringen ist.

Nach den auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903, getroffenen Bestimmungen ist als Extraktionsmittel für Fett ausschließlich von Wasser und Alkohol befreiter Äther zu benutzen.

Es muß bemerkt werden, daß der als „Fett“ bezeichnete Ätherextrakt nicht nur aus Neutralfetten und Fettsäuren besteht, sondern auch andere, nicht fettartige Stoffe (Farbstoffe, wachsartige Verbindungen, Harze, organische Säuren, Kohlenwasserstoffe usw.) enthält.

Beger hat festgestellt (Chem. Ztg. 26, 112; 1902), daß bei einigen Futterstoffen (besonders bei Kleber, sodann auch bei Malzkeimen, Birtreibern, Mohnkuchen, Schlempe, Fleischmehl) das Fett durch direkte Extraktion mit Äther nicht vollständig herausgezogen werden kann und schlägt deshalb vor, den Fettgehalt dieser Futterstoffe, namentlich bei wissenschaftlichen Versuchen, nach dem Verfahren von Dormeyer zu bestimmen. Hiernach werden 3–5 g Substanz mit 1 g Pepsin (von Merck), 480 ccm Wasser und 20 ccm 25⁰/₁₀iger Salzsäure bei 37–40⁰ während 24 Stunden der Verdauung ausgesetzt, das Unlösliche abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Das Filtrat wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand dem Extrakt des Unlöslichen beigefügt. Die Filtration der Pepsinlösung erfolgt mittels Saugpumpe durch die mit Papierfilter und fein gezupftem Asbest belegte Siebplatte eines Porzellantrichters.

Zu einer raschen Orientierung über den annähernden Fettgehalt der Futtermittel schlägt Loges folgendes Verfahren ein (Landw. Vers.-Stat. 64, 28; 1906): 5 g des feinstgepulverten (ev. vorgetrockneten) Materials werden mit 100 ccm wasserfreiem Äther in einer zylindrischen Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel eine halbe Stunde lang im Wagnerschen Rotierapparat behandelt. Nach dem Ausschütteln ist durch ein Faltenfilter von solcher Größe, daß die ganze Äthermenge auf einmal aufgegossen werden kann, in ein gut bedecktes Gefäß zu filtrieren. Von dem Filtrat werden 50 ccm in ein Fettkölbchen gebracht, der Äther abdestilliert und das Fett nach dem Trocknen gewogen. Schulze (Landw. Vers.-Stat. 68, 461; 1908) stellte fest, daß beim Ausschütteln mit Äther nach Loges fast durchweg das gleiche Resultat erhalten wird wie bei der Extraktionsmethode; nur Hanfkuchenmehl und Trockenschlempen lieferten beim Ausschütteln erheblich mehr Fett.

An Stelle von Äther benutzte Neumann (Landw. Vers.-Stat. 79/80, Erinnerungsband, 701; 1913) Trichloräthylen und verfuhr im übrigen ähnlich wie Loges; seine Ergebnisse decken sich mit den bei 12stündiger Äther-Extraktion erhaltenen Resultaten.

Für die Beurteilung des Frischezustandes des Ölkuchen und Ölkuchenmehle ist es erwünscht, den Gehalt derselben an freien Fettsäuren zu kennen. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, den bei der Fettbestimmung erhaltenen Ätherextrakt im Äther aufzulösen und die darin enthaltenen Fettsäuren durch Titration mit alkoholischer n₁₀-Natronlauge zu ermitteln. Man wähle Phenolphthalein als Indicator und titriere bis zur bleibenden Rotfärbung (1 ccm n₁₀-Lösung = 0,0282 g Ölsäure). Die Titration kann auch mit wässriger Natronlösung, z. B. mit der zur Stickstoffbestimmung dienenden Lauge, ausgeführt werden, wenn die ätherische Fettlösung zuvor mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt wird.

Da beim Trocknen der Futtermittel und des Ätherextrakts die freien Fettsäuren sich zum Teil verflüchtigen oder durch Aufnahme vom Sauerstoff Oxydationsverbindungen des Fettes entstehen können, so ist für genauere Bestimmung der Fettsäuren das nicht getrocknete Futtermittel zu verwenden. Zu diesem Zwecke werden 10 g mit 100 ccm Äther 3 Stunden digeriert (bei Verwendung eines Schüttelapparates nur $\frac{1}{2}$ —1 Stunde) und 25 ccm des erhaltenen Ätherauszuges wie oben titriert.

Die zuletzt angeführte Methode der Fettsäurebestimmung ist besonders bei Palmkern- und Kokoskuchenmehl sowie bei allen länger gelagerten Futtermitteln angezeigt. Nach diesem Verfahren werden die freien flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren bestimmt, die oben angeführte Methode ergibt nur die freien nicht flüchtigen Fettsäuren.

Zur Bestimmung des **Rohproteins** wird der Stickstoffgehalt der Futtermittel nach der Methode von Kjeldahl oder Gunning-Atterberg, wie unter „Düngemittel“, S. 1120 beschrieben, festgestellt. Zur Aufschließung verwendet man von den Ölkuchenmehlen 1 g, von Kleien, Trebern, Schlemphen ca. 1,5 g Substanz. Von sehr stickstoffreichen Futtermitteln, wie Fleischmehl, Kleber usw., schließt man 2—3 g mit ca. 30—40 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber auf, verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Erkalten auf 500 auf und bestimmt in 100 ccm den Stickstoffgehalt. Einige Futtermittel, wie Schlemphen, Treber, Kleien, pflegen anfänglich beim Aufschließen mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure stark zu schäumen. In solchen Fällen ist es rätlich, vor Beginn des Erhitzens eine geringe Menge Paraffin — ein linsengroßes Stück genügt vollständig — in den Aufschlußkolben zu bringen.

Die erhaltene Stickstoffmenge wird mit 6,25 multipliziert und das Produkt als „Rohprotein“ bezeichnet. Die Multiplikation mit 6,25 gründet sich auf die Annahme, daß das Pflanzeneiweiß 16% Stickstoff enthält. Man hat jedoch gefunden, daß der Stickstoffgehalt höher liegt (zwischen 16,38—18,73%), und sind demgemäß verschiedene Faktoren in Vorschlag gebracht worden, deren Produkt den Proteingehalt genauer zum Ausdruck bringen würde; bis jetzt sind dieselben aber noch nicht in Aufnahme gekommen.

Die als „Rohprotein“ bezeichneten stickstoffhaltigen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Eiweiß, Amidverbindungen, Alkaloiden usw. Für die Wertschätzung der Futtermittel ist namentlich die Bestimmung des Reinproteins von Bedeutung. Dieselbe wird nach einem von Barnstein beschriebenen Verfahren in folgender Weise ausgeführt (Landw. Vers.-Stat. 54, 327; 1900):

1—2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser aufgeköcht bzw. — bei stärkemehlhaltigen Stoffen — 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt, darauf werden zunächst 25 ccm einer Kupfersulfatlösung, die pro Liter 60 g kristallisiertes Kupfervitriol enthält, und sodann langsam unter Umrühren 25 ccm verdünnte Natronlauge (12,5:1000) hinzugefügt. Nach dem Absitzen des Niederschlags wird filtriert, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen und

samt Filter nach der Kjeldahlschen Methode mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber aufgeschlossen und das Ammoniak abdestilliert. Der geringe Stickstoffgehalt des Filters kann meist vernachlässigt werden.

Etwas weniger bequem als das hier mitgeteilte Verfahren ist die Stutzersche Methode (Journ. f. Landw. 29, 473; 1881), bei welcher die Ausfällung des Proteins durch Zusatz von Kupferoxydhydrat bewirkt wird; Schjerning empfiehlt für diesen Zweck Uranacetat (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 540, 633; 1900), andere schlagen Ferriacetat- und Bleiacetatlösung vor.

Bei stärkemehlhaltigen Futtermitteln, bei welchen das Auswaschen des kupferhaltigen Niederschlags sehr langwierig ist, bestimmt man den Nicht-Eiweiß-Stickstoff nach einem Verfahren von O. Kellner vorteilhaft in der Weise, daß 10 g des Futtermittels mit 250 ccm schwach mit Essigsäure angesäuertem 40%igem Alkohol in einem 500-ccm-Kolben 1 Stunde im heißen Wasserbad digeriert werden. Darauf füllt man mit 40%igem Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt um, filtriert, mischt 100 ccm des Filtrats in einem 200-ccm-Kölbchen mit 25 ccm Kupfervitriollösung und 25 ccm Natronlauge von der oben angegebenen Konzentration, füllt bis zur 200-ccm-Marke auf, filtriert nach gründlichem Durchmischen; darauf werden 100 ccm (= 1 g Substanz) zunächst mit wenig Schwefelsäure vorsichtig eingedampft und sodann mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zugabe von ca. 1 g Quecksilber aufgeschlossen. Der Stickstoff wird sodann in üblicher Weise bestimmt und durch Multiplikation mit 6,25 in „nichteiweißartige Stickstoffsubstanz“ umgerechnet. Rohprotein weniger nichteiweißartige Stickstoffsubstanz = Reinprotein.

Zur Trennung von Eiweiß- und Leimstickstoff in Fleischmehl, Kadavermehl und ähnlichen Futtermitteln wird von Strigel folgendes Verfahren empfohlen (Chem. Ztg. 41, 313; 1917):

1. Bestimmung des Gesamt-Proteins.

2. 5 g des leimhaltigen Futtermittels werden mit etwa 200 ccm Wasser und etwa 1 g Weinsäure 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, um Kollagen, Ossein u. dgl. in Glutin überzuführen und um eine Leimlösung zu erhalten, die auch in der Kälte nicht gelatiniert. Das Filtrat wird so weit neutralisiert, daß es nur noch ganz schwach sauer reagiert; etwa gelöstes Protein (Acidalbumin u. dgl.) fällt größtenteils aus und wird völlig niedergeschlagen durch Zusatz von 10—20 ccm einer gesättigten Lösung von Kupfer- oder Zinksulfat. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil nach Kjeldahl aufgeschlossen. $N \times 6,25$ ist Leimsubstanz.

3. Zur Kontrolle kann man auch den Stickstoff des Rückstandes von der Auskochung nach völligem Auswaschen mit heißem Wasser nach Kjeldahl bestimmen.

Ein weiteres Verfahren zur Trennung von Eiweiß- und Leimstickstoff ist von Morgen angegeben worden (Landw. Vers.-Stat. 89, 282; 1917).

Zur Bestimmung des verdaulichen Proteins wurde früher die von Stutzer eingeführte, von Kühn und Kellner verbesserte Methode

der Verdauung durch sauren Magensaft angewandt (Landw. Vers.-Stat. 44, 188; 1894), jetzt ist für diesen Zweck das von Wedemeyer angegebene Verfahren, bei welchem der Magensaft durch Pepsin-Salzsäure ersetzt wird, allgemein in Aufnahme gekommen (Landw. Vers.-Stat. 51, 375; 1899). Das Pepsin muß der Forderung des Deutschen Arzneibuches V entsprechen, welche lautet, wie folgt: „Von einem Ei, welches 10 Minuten im kochenden Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerteilten Eiweißes werden mit 100 ccm warmem Wasser von 50° und 0,5 ccm Salzsäure (25%ig) gemischt und dann 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Wird dann das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln drei Stunden bei 45° stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen verschwunden sein.“ Löst sich das Pepsin in 0,5%iger Salzsäure nicht ganz klar auf, so ist zu filtrieren.

Zur Ausführung der Verdauung gibt Wedemeyer folgende Vorschrift:

„2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lösung übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25%iger Salzsäure enthält. Das Glas wird mit einer Platte bedeckt und bei 37 bis 40° unter häufigem Umrühren 48 Stunden digeriert. Nach 24 Stunden werden dann nochmals 10 ccm 25%iger Salzsäure hinzugefügt und dadurch der Salzsäuregehalt auf 1% gebracht. Nach Beendigung der Verdauung wird die ungelöste Substanz auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion und darauf mit Alkohol, zuletzt mit Äther erschöpfend ausgewaschen. Die ungelöste Substanz zusammen mit dem Filter dient dann zur Stickstoffbestimmung.“

Einige Futtermittel, wie die Rückstände der Umbelliferensamen (Kümmel, Anis, Koriander, Fenchel) müssen längere Zeit (84 Stunden mit Magensaft oder Pepsinlösung digeriert werden (Vers.-Stat. 44, 188ff.).

Die Bestimmung der Rohfaser wird nach einer von Henneberg und Stohmann angegebenen Vorschrift (Weender-Methode) wie folgt ausgeführt.

3,4 g Substanz (entsprechend ca. 3 g Trockensubstanz) werden in einer Porzellanschale (sog. Rohfaserschale, bei welcher das Niveau von 200 ccm Flüssigkeit durch eine eingebrannte Marke angegeben ist) mit 50 ccm 5%iger Schwefelsäure und 150 ccm Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Darauf läßt man absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas und kocht den Rückstand $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit destilliertem Wasser, gießt nach dem Absetzen in dasselbe Becherglas ab und wiederholt das Verfahren noch einmal. Die im Becherglas gesammelte Flüssigkeit überläßt man zur Sedimentierung mitgerissener Rohfaserteilchen einige Zeit der Ruhe; darauf hebert man den größten Teil derselben ab, ohne den Bodensatz aufzurühren und gießt den Rest zusammen mit dem Inhalt der Porzellanschale durch ein Filter. Der Filterrückstand wird durch Aufgießen von heißem Wasser flüchtig ausgewaschen und sodann mit 200 ccm $1\frac{1}{4}$ %iger Kalilauge in die Schale zurückgespült; darauf wird wieder $\frac{1}{2}$ Stunde und

zweimal mit Wasser je $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, das Ungelöste quantitativ auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, heißem Alkohol und darauf mit Äther erschöpfend ausgewaschen, getrocknet und im verschlossenen Wäggläschen sofort gewogen. Der Aschengehalt der Rohfaser wird in Abzug gebracht, bei genaueren Untersuchungen ist auch der Proteingehalt der Rohfaser zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung der Rohfaser in den Umbelliferensamenrückständen nach der Weender-Methode ist nach den Untersuchungen von Ulitzsch eine vorherige gründliche Entfettung unbedingt erforderlich.

Vom Verbands der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen ist folgende Vorschrift zur Bestimmung der Rohfaser nach der Weender-Methode gegeben worden (Landw. Vers.-Stat. 95, 29, 1919):

3 g der lufttrockenen Probe, die so fein gemahlen ist, daß sie leicht restlos durch ein 1-mm-Sieb fällt, werden in einem Becherglas, das bei 200 ccm eine Marke trägt, mit 50 ccm einer 5%igen Schwefelsäure und 150 ccm Wasser genau 30 Minuten über freier Flamme unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Danach wird filtriert und der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann wird der Rückstand in das Becherglas zurückgespült und nunmehr genau 30 Minuten in

gleicher Weise mit 50 ccm einer 5%igen Kalilauge und 150 ccm Wasser gekocht; darauf wird filtriert, der Rückstand zunächst bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser und dann mit Aceton ausgewaschen. Danach wird der Rückstand in eine ausgeglühte Platinschale gebracht, 3 Stunden bei 105° C getrocknet, nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen, auf freier Flamme geglüht und nach vollständigem Verbrennen der organischen Substanz wieder gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt den Gehalt an Rohfaser an.

Eine Abänderung des Weender-Verfahrens, die viel rascher zum Ziele führt, ist von Holdefleiß angegeben worden (Landw. Jahrb. 1877, Suppl.-Bd. 103).

In das trichterförmig auslaufende Ende des birnenförmigen Gefäßes A (Fig. 3) bringt man ausgeglühten langfaserigen Asbest, der sodann fest an-

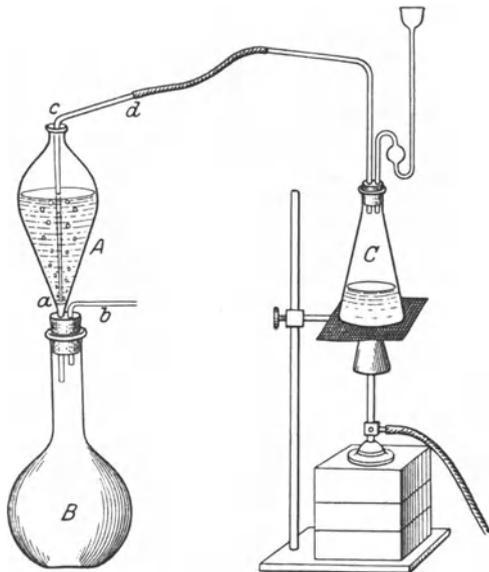


Fig. 3. Rohfaser-Bestimmungsapparat nach Holdefleiß.

gesaugt wird. Darauf führt man 3 g der zu untersuchenden gemahlene Substanz ein, gießt 200 ccm kochend heißer $1\frac{1}{4}\%$ iger Schwefelsäure darauf, umwickelt sodann das Gefäß zur möglichsten Verhütung von Wärmeverlusten gut mit einem Tuche und leitet durch das bis zum Asbestfilter reichende Rohr *C* Wasserdampf ein, dessen Entwicklung in dem Gefäß *C* so geregelt wird, daß ein Hinausschleudern der Flüssigkeit aus der Birne verhütet wird. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen stellt man den Dampf ab, verbindet *b* mit einer Luftpumpe und saugt die heiße Flüssigkeit in das Gefäß *B* ab. In derselben Weise behandelt man die rohfaserhaltige Substanz zweimal mit 200 ccm heißem Wasser, darauf mit 200 ccm $1\frac{1}{4}\%$ iger heißer Kalilauge und nochmals zweimal mit je 200 ccm heißem Wasser, wäscht schließlich mit Alkohol und Äther und trocknet Gefäß mit Inhalt. Die Rohfaser + Asbestfilter wird darauf verlustlos in eine

Platinschale gebracht, nochmals bei 100° bis 105° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Hierauf verbrennt man die organische Substanz und wiegt nach dem Erkalten von neuem. Erste minus zweite Wägung = aschefreie Rohfaser. Das Holdefleißsche Verfahren hat eine weite Verbreitung gefunden, liefert aber gegenüber der ursprünglichen Weender-Methode etwas zu hohe Resultate.

Mach bringt zur Abkürzung der Rohfaserbestimmung nach der Weender-Methode eine Abänderung in Vorschlag, die auf der Anwendung einer von ihm konstruierten Filtrierplatte beruht (Chem. Ztg. 43, 831; 1919).



Fig. 4. Filtrationsapparat.

Die nach Weender-Methode gewonnene Rohfaser enthält außer Cellulose auch stickstoffhaltige Bestandteile und vor allem auch Pentosane, die bei genaueren Untersuchungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen.

Von König ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches eine fast pentosanfreie Rohfaser liefert. Es wird beschrieben wie folgt (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 3 u. ff.).

Je 3 g lufttrockene (d. h. 5–14% Wasser enthaltende) Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt mit 200 ccm Glycerin von spez. Gew. 1,230, welches 20 g konzentrierte Schwefelsäure pro 1 l enthält, vermischt, die Schale in einen Dampftopf gestellt und genau 1 Stunde bei 137° erhitzt. Darauf läßt man auf 80 – 100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200–250 ccm siedend-heißem Wasser, kocht nochmals auf und filtriert heiß durch ein Asbestfilter unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe (Fig. 4). Sodann wäscht man den Filterrückstand mit etwa 400 ccm heißem Wasser, darauf mit erwärmtem Alkohol und zuletzt mit einem warmen Gemisch von Alkohol und Äther, bringt ihn mit dem Asbest in einen Platintiegel,

trocknet und wägt. Endlich wird die Rohfaser vollständig verascht und der Tiegel wieder gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen gibt die Menge der aschefreien Rohfaser an.

Um mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen zu können, bedient sich König der durch die nebenstehende Figur 5 veranschaulichten Anordnung. Das Gestell paßt in einen Dampftopf von ca. 25 cm Höhe und 20 cm lichter Weite. Um zu verhindern, daß das am Deckel des Dampftopfes kondensierte Wasser in die obere Schale tropft und die Konzentration des Glycerins fehlerhaft beeinflusst, ist dieselbe mit einem schwach gewölbten Deckel zu bedecken.

Steht ein Dampftopf nicht zur Verfügung, so erhitzt man 3 g der Substanz mit 200 ccm der Glycerinschwefelsäure in einem Glaskolben von etwa 600 ccm Inhalt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt genau 1 Stunde kochen. Sobald die Flüssigkeit überzuschäumen droht, schwenkt man einige Male um. Nach dem Kochen läßt man auf 80–100° erkalten und verfährt im übrigen, wie oben angegeben wurde.

In nachstehender Fig. 6 ist der Apparat dargestellt, der von König zur gleichzeitigen Ausführung von vier Bestimmungen ohne Anwendung eines Dampftopfes benutzt wird. Die Verbindung des Glasröhrchens im Pfropfen des Kolbens mit dem Kühler ist durch Gummischlauch so herzustellen, daß der Kolben bequem umgeschwenkt werden kann.

König hat seine Methode später durch Ausarbeitung einer Vorschrift zur Abscheidung reiner Cellulose sowie zur Bestimmung des Lignins und Cutins vervollkommenet (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1, 1; 1898 und 6, 76; 1909).

Eine aus fast reiner Cellulose bestehende Rohfaser wird nach der Methode von Cross und Bevan erhalten (Ann. of the Chemistry of the structural elements of plants, p. 45)¹⁾. Mach schlägt vor, den verdaulichen Anteil der Rohfaser durch Behandlung des Futtermittels mit Kupferoxydammoniak zu bestimmen (Landw. Vers.-Stat. 95, 89; 1919).

Zur Aschebestimmung werden 5–10 g des Futtermittels in einer Platinschale über einer kleinen Flamme erhitzt, bis entweder Verbrennung oder wie bei Stoffen, welche leicht schmelzende Salze enthalten, eine völlige Verkohlung erreicht ist. Im letzteren Falle laugt man die

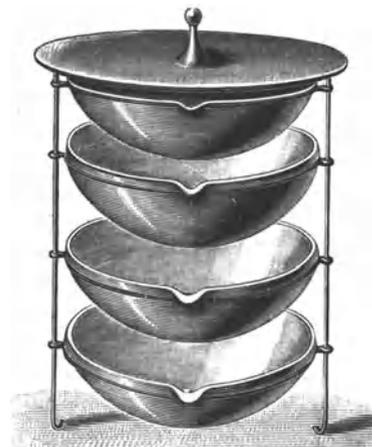


Fig. 5. Rohfaser-Bestimmungsapparat.

¹⁾ Siehe auch Zeitschrift f. angew. Chem. 26, 202; 1913 und Schwalbe, Chemie der Zellulose S. 619, sowie Haüy, Über die Natur der Zellulose aus Getreidestroh S. 13.

durch einen Salzüberzug vor weiterer Verbrennung geschützte Kohle mit Wasser aus, trocknet und verbrennt sie so dann vollständig mit dem Filter, dessen Aschegehalt vernachlässigt werden kann. Darauf spült man den wässerigen Auszug wieder in die Schale, dampft über dem Wasserbad ein, trocknet und wägt.

Die Veraschung schwer verbrennlicher Futterstoffe geht in der Regel besser von statten, wenn man die Flamme nach dem Verkohlen entfernt und den Inhalt der Schale erkalten läßt. Die fein verteilte Kohle zieht

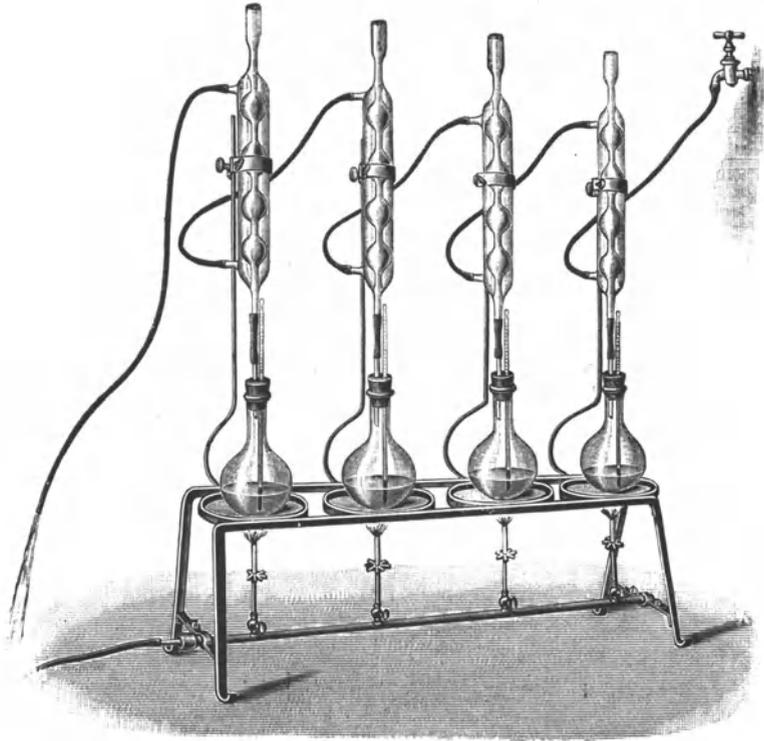


Fig. 6. Rohfaser-Bestimmungsapparat von König.

alsdann Sauerstoff an und verbrennt bei wiederholtem Erhitzen um so leichter. Gegen Ende des Prozesses vergrößert man die Flamme zum Weißbrennen der Asche.

Die erhaltene Asche (Rohasche) enthält neben den Mineralstoffen des Pflanzenkörpers stets etwas Kohle, vielfach auch Sand, und bei denjenigen Futterstoffen, welche eine an organische Säuren gebundene Basis enthalten, auch etwas Kohlensäure.

Für die Aschebestimmung in mehligem Futterstoffen bestehen folgende zollamtliche Vorschriften:

„1. Es empfiehlt sich, etwa 2 g Substanz zur Veraschung anzuwenden, welche selbstverständlich genau gewogen werden muß.

2. Man leite die Veraschung so, daß die Asche nicht schmilzt oder zusammensintert, was zuerst an den Spitzen der verkohlten Massen sich bemerkbar zu machen pflegt, da etwaige zurückbleibende Kohleteilchen in der verglasten Masse schwer zu veraschen sind, und auch eine teilweise Verflüchtigung bzw. Umsetzung der Salze zu befürchten ist. Man nehme deswegen keine zu starke Flamme.

3. Die Asche muß vollkommen weiß sein, was oft sehr lange Zeit erfordert, wenn man nicht etwa die Verbrennung im Sauerstoffstrom vornimmt. Zur Beschleunigung des Weißwerdens sind, wie bei vielen Veraschungen üblich, einige Tropfen chemisch reiner Ammonnitratlösung hinzuzufügen.

4. Die Asche ist wegen ihrer Hygroskopizität unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zu wiegen.“

Um die von Kohle, Sand und Kohlensäure freie Reinasche zu ermitteln, spült man die Rohasche mit destilliertem Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen und bestimmt zunächst die Kohlensäure, wie S. 1148 (Düngemittel) angegeben. Darauf verdünnt man mit Wasser, kocht 10 Minuten mit Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem gewogenen Filter und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion, trocknet und wägt Kohle + Sand. Schließlich wird das Filter mit Inhalt verascht und hierdurch der Sandgehalt festgestellt. Rohasche — (Kohle + Sand + Kohlensäure) = Reinasche.

Die Rückstände von Hanfsamen sowie die aus Gerste, Hafer, Reis, Hirse hergestellten Futtermittel enthalten unter ihren Aschebestandteilen stets eine gewisse Menge Kieselsäure, die nicht auf eine Beimengung von Sand zurückzuführen ist.

Soll in solchen Futtermitteln der Sandgehalt bestimmt werden, so wird die Asche wie oben mit Salzsäure gekocht, der unlösliche Rückstand ausgewaschen, geglüht, darauf mit konzentrierter Sodalösung (100 Teilen Wasser + 25 Teilen wasserfreies Natriumcarbonat) gekocht, der Rückstand wieder filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und als Sand gewogen. — Genauere Resultate als die soeben mitgeteilte Methode liefert folgendes von F. Mach ausgearbeitetes Verfahren (Die Futtermittel des Handels, herausgegeben v. Verband d. landw. Vers.-Stat. S. 1055.) 10 g des Futtermittels werden mit 200 ccm 5%iger Schwefelsäure 5 Minuten gekocht, die Flüssigkeit im Becherglas auf ca. 1 l verdünnt und nach dem Absetzen des Ungelösten größtenteils abgehebert. Der Rückstand wird sodann mit 200 ccm 25%iger Sodalösung in eine Porzellanschale gespült, $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, im Becherglas auf 1 l verdünnt und abgehebert, filtriert, ausgewaschen, der Rückstand geglüht, darauf mit Salzsäure ausgekocht, nochmals mit Wasser ausgewaschen und geglüht. Der erhaltene Rückstand repräsentiert den in dem Futtermittel vorhanden gewesenen Sand.

Eine Methode der Sandbestimmung, welche bei der Vorprüfung der Futtermittel auf Sandgehalt häufig Anwendung findet, aber nur

annähernd genaue Resultate liefert, ist von Emmerling mitgeteilt worden.

Einen steilen Glastrichter von nebenstehender Form (Fig. 7), welcher mittels Gummischlauch mit einer kalibrierten Meßröhre verbunden wird (der Apparat wird vom Glasbläser Oskar Bock in Kiel geliefert), füllt man bis nahe zum Konus mit einer konzentrierten Lösung von Zinkvitriol (1 kg des krystallisierten Salzes auf 725 g Wasser), der Konus wird hierauf durch vorsichtiges Aufschichten mit Wasser gefüllt. Darauf bringt man 20 g des Futterstoffes in den Konus und rührt so lange um, als man Sandkörner in der Zinksalzlösung herabsinken sieht, zuletzt ist auch die Grenzzone noch durchzurühren. Sobald sich der Sand in dem Meßröhrchen gesetzt hat, liest man ab (1 Teilstrich = 0,2 g entspricht 1% Sand). Ölkuchen, bei denen man ein Festhaften des Sandes annehmen kann, weicht man zweckmäßig vor der Prüfung durch Kochen mit Wasser auf.

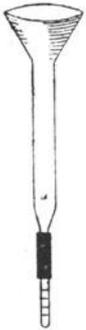


Fig. 7.
Sand-
Bestim-
mungs-
apparat.

Loges benutzt zur Abscheidung des Sandes an Stelle von Zinksulfatlösung Chloroform und bringt den Sand nach dem Glühen zur Wägung; Bille Gram hat vorgeschlagen, anstatt Chloroform den billigeren Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden. An Stelle des Emmerlingschen Trichters kann auch ein Sedimentierglas nach Späth Verwendung finden.

Sollen sämtliche Bestandteile einer Pflanzenasche ermittelt werden, so benutzt man für die Bestimmung der Basen den salzsauren Auszug der Rohasche. Zunächst wird durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser der Rückstand wieder gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt und auf 500 ccm aufgefüllt. 200 ccm der Lösung werden mit Ammoniak versetzt, bis dieselbe nur noch schwach sauer reagiert, darauf eine Lösung von Ammonacetat hinzugefügt und erwärmt. Der ausgeschiedene Niederschlag von $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ wird abfiltriert, gegläht und gewogen. Die Hälfte des Niederschlags wird als Eisenoxyd berechnet.

Aus dem schwach erhitzten essigsäuren Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk.

Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird mit etwas phosphorsaurem Natrium versetzt, auf ca. 100 ccm eingedampft, Ammoniak im Überschuß hinzugegeben, der entstandene Niederschlag nach ca. 12 Stunden abfiltriert und wie üblich als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht. Ist Mangan zugegen, so wird dasselbe aus der schwach essigsäuren Lösung durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium ausgefällt, der braunschwarze Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, in warmer Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft, die Manganlösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammon übersättigt. Nachdem die Flüssigkeit ca. 12 Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, wird der Niederschlag abfiltriert, bis zum konstanten Gewicht gegläht und als Mn_3O_4 gewogen.

Zur Bestimmung des Kalis und des Natrons sowie der Schwefelsäure werden 100 ccm der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Asche mit einer heißen Lösung von Bariumchlorid versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Barium wird mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzt, die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze bei möglichst niedriger Temperatur verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas Oxalsäure hinzugegeben, wieder eingedampft und vorsichtig und anhaltend geglüht, bis die freie Oxalsäure verjagt und die Oxalate in Carbonate verwandelt sind. Der Glührückstand wird mit Wasser erschöpft, die erhaltene Lösung noch einmal mit Oxalsäure eingedampft und der Rückstand geglüht; endlich wird wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit wenig Salzsäure eingedampft und der aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehende Rückstand gewogen. Nachdem derselbe dann in Wasser gelöst und, wenn nötig, die Lösung filtriert worden ist, wird das Kaliumion als Perchlorat ausgefällt und bestimmt, wie unter Düngemittel (S. 1139, sowie Bd. I S. 1030) angegeben wurde.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die kieselsäurefreie Lösung der Asche wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, um das Chlor zu entfernen und darauf die Phosphorsäure nach der von Lorenzschens Molybdänmethode (s. Abschnitt Düngemittel S. 1132) ausgefällt. Zur Untersuchung auf den Gehalt an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlorion, das aus der salpetersäuren Lösung durch Silbernitrat abgeschieden wird, benutzt man am besten eine unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat hergestellte Asche.

Die stickstofffreien Extraktstoffe der Futtermittel werden in der Regel nicht direkt analytisch bestimmt, sondern berechnet, indem man die Summe von Wasser, Protein, Fett, Asche, Rohfaser von 100 abzieht und den Rest als stickstofffreie Extraktstoffe bezeichnet.

Von den letzteren sind besonders wichtig die Zuckerarten, die Stärke und Dextrine. Daneben finden sich im Pflanzenkörper noch Gummi, Schleim, organische Säuren, Pektin, Bitterstoffe, Farbstoffe usw. Endlich ist von Tollens auf das Vorkommen von Pentosanen hingewiesen worden, für welche er auch die weiter unten angeführten Bestimmungsmethoden angegeben hat.

Sollen Zucker-, Stärke- und Dextringehalt der Futtermittel bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

5–20 g des Untersuchungsmaterials werden zunächst dreimal mit kaltem und dreimal mit 200 ccm heißem Wasser (stärkehaltige Stoffe sechsmal nur mit kaltem Wasser) extrahiert und das wässrige Extrakt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtriert. Die Extraktion muß tunlichst rasch (im Sommer jedenfalls innerhalb 24 Stunden) zu Ende geführt werden, um eine Zersetzung des Extrakts durch Schimmelbildung oder Gärung zu vermeiden.

Von dem erhaltenen Extrakt, welches auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wird (1000–1200 ccm), werden zur Bestimmung des Dextrins

200—500 ccm in einer Schale bis auf etwa 20 ccm eingengt, mit 200 ccm Alkohol (95 Vol.-%) unter fortwährendem Umrühren allmählich vermischt, nach dem Absetzen des ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlages die alkoholische Lösung durch ein Filter abgesehen, der Rückstand in der Schale unter Reiben mit einem Pistill wiederholt mit 92%igem Alkohol ausgewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem ersten Filtrat vereinigt. Darauf wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in ca. 10 ccm heißem Wasser gelöst und abermals durch 100 ccm Alkohol wie oben ausgefällt und ausgewaschen; ebenso verfährt man mit den ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlägen, nachdem man sie in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf ca. 10 ccm eingedampft hat.

Die alkoholischen Filtrate enthalten die Zuckerarten, deren Bestimmung weiter unten angedeutet ist. Die dextrinhaltigen Niederschläge werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und 3 Proben der Lösung mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 am Rückflußkühler 1, 2 und 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf kühlt man rasch ab, setzt Natronlauge bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion hinzu, verdünnt, bis die Lösung höchstens 1% Dextrose enthält, und verwendet 25 ccm dieser Lösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung nach Meißl-Allihn (s. Bd. IV unter „Spiritus“). Von den erhaltenen drei Resultaten wird das höchste als das richtige betrachtet; durch Multiplikation der gefundenen Dextrosemenge mit 0,90 erhält man die vorhandene Menge Dextrin.

Um in dem alkoholischen Extrakt den Zuckergehalt zu ermitteln (wenn keine Dextrine vorhanden sind, verwendet man direkt den wässrigen Auszug), verdampft man den Alkohol, löst den Rückstand in so viel Wasser, daß die Lösung wenn möglich nicht weniger als 0,245 g, keinesfalls aber mehr als 1% Zucker enthält, und ermittelt den Zuckergehalt entweder maßanalytisch oder nach der Gewichtsanalyse. Die betreffenden Untersuchungsmethoden sind an anderen Stellen dieses Werkes ausführlich beschrieben worden (Bd. IV, Abschnitte Zucker, Bier, Spiritus usw.) und soll daher nur auf diese Artikel verwiesen werden.

Zur Bestimmung der Stärke in Körnern und Müllereiprodukten wird von Hals die Ewerssche Methode in folgender Ausführung empfohlen (Landw. Vers.-Stat. 90, 412; 1917):

2,5 g der feingemahlten Substanz werden mit 25 ccm Salzsäure von 1,124 Gew.-% HCl in einem 100-ccm-Kolben gleichmäßig zusammengeschüttelt und mit weiteren 25 ccm derselben Säure nachgespült. Der Kolben wird nach nochmaligem Umschwenken genau 15 Minuten in ein lebhaft siedendes geräumiges Wasserbad gestellt (durch Einstellen des Kolbens darf das Kochen nicht unterbrochen werden), wobei während der ersten 3 Minuten mehrmals umgeschwenkt wird. Wenn 15 Minuten verlaufen sind, wird sofort kaltes Wasser bis zu etwa 90 ccm zugefügt, auf 20° abgekühlt, mit molybdänsaurem Natrium¹⁾ (Mach empfiehlt

¹⁾ Für Körner und Müllereiprodukte 1—1,5 ccm, für Stärke 0,25 ccm oder ein paar Tropfen einer Lösung von molybdänsaurem Natrium, molybdänsaurem Ammon, die bis 120 g MoO₃ im Liter enthalten darf.

nach brieflicher Mitteilung an den Verf. phosphorwolframsaures Natrium geklärt, aufgefüllt, filtriert und im 200-mm-Rohr polarisiert. Die bei der Polarisation abgelesene (bei Ablesung in 100-mm-Rohr in 200 mm korrigierte) Anzahl Kreisgrade $\times 10,94$ oder Ventzkegrade $\times 3,79$ gibt den Gehalt an Stärke in Prozenten an.

Wenn möglichst absolute Werte angestrebt werden, empfiehlt sich eine Korrektion für wasserlösliche Stoffe einzuführen, die besonders bei der Untersuchung von Roggenabfällen angebracht zu sein scheint. Zu diesem Zweck werden 12,5 g Substanz in einem $\frac{1}{4}$ -l-Kolben mit Wasser von Zimmertemperatur 1 Stunde digeriert, 50 ccm klares Filtrat in einem 100-ccm-Kolben mit 2,1 ccm Salzsäure von spez. Gew. 1,125 vermischt, der Kolben 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und sodann wird weiter verfahren, wie bei der Hauptbestimmung angegeben ist. Die abgelesene Anzahl Grade werden von der Ablesung der Hauptbestimmung in Abzug gebracht bzw. — bei Linkspolarisation — derselben hinzugefügt.

Weitere Vorschriften zur Stärkebestimmung siehe Bd. IV.

Die Bestimmung der Pentosane. Unter Pentosanen werden bei der Futtermittelanalyse alle diejenigen Substanzen zusammengefaßt, welche bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Bestimmungsmethode ist in Bd. IV beschrieben.

In Rapskuchen, namentlich in solchen, welche aus indischer Saat geschlagen sind, findet sich häufig myronsaures Kalium. Da letzteres durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Myrosins in Berührung mit Wasser giftiges Senföl liefert, ist unter Umständen eine **Untersuchung der Rapskuchen auf die Ergiebigkeit an Senföl** notwendig. Diese wird nach Förster wie folgt ausgeführt:

25 g des Kuchenmehles werden in einem Kolben mit 150 ccm Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von weißem Senf, angerührt. Der Kolben ist mit eingeschlifftem Stopfen versehen, in welchem 2 Glasröhren, einerseits zum Zuleiten von Wasserdampf in den Brei, andererseits zum Ableiten der Dämpfe in einen luftdicht angeschlossenen Kühler, eingeschmolzen sind. Nach Verlauf einer halben Stunde wird Wasserdampf eingeleitet und das Destillat in einer mit dem Kühler luftdicht verbundenen Vorlage gesammelt, die 50 ccm alkoholisches Ammoniak enthält, mit welchem sich das Senföl zu schwer flüchtigem Thiosinamin verbindet.

Nachdem etwa 200 ccm überdestilliert sind, wird nach Abstellung des Kühlwasserzuflusses Alkoholdampf durch das Kühlrohr geleitet, bis dasselbe gründlich ausgespült ist. Nach 12stündigem Stehen wird der vorher gut gemischte Inhalt der Vorlage in ein geräumiges Becherglas gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von etwa 0,8 g frischgefällten Quecksilberoxyds noch einige Minuten im Sieden erhalten, wobei das Stoßen durch fortwährendes Umrühren vermieden wird. Das zur Verwendung kommende Quecksilberoxyd wird in der Weise hergestellt, daß 25 ccm einer 4 $\frac{0}{0}$ igen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; der Niederschlag gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

Ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, werden zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds und des gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxyds 25 ccm einer 4⁰/₀igen Cyankaliumlösung hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten umgerührt.

Das entstandene Schwefelquecksilber wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100–110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Schwefelquecksilbers, mit 0,4266 multipliziert, ergibt die Menge des gebildeten Senföles.

Um sicher zu gehen, daß die Senfölbildung eine vollständige ist, hält Barnstein es für notwendig, das mit Wasser angerührte Kuchenmehl wiederholt zu erhitzen.

Weitere Methoden zur Senfölbestimmung werden von Schlicht (Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 661; 1891) und Passon (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 422; 1896) mitgeteilt. Haselhoff weist nach, daß die Verfahren von Schlicht und Passon im wesentlichen gleiche Ergebnisse liefern (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1, 235; 1898). Sowohl in ausländischen Bohnen und Erbsen wie in einigen Wickenarten¹⁾ findet sich ein Glykosid, das durch Einwirkung von Emulsin sowie durch ein diesem ähnlich wirkendes, im Magen-Darmkanal befindliches Enzym in Zucker und Blausäure gespalten wird. Zum Nachweis der Blausäure benutzt Guignard (Compt. rend. 142, 545; 1906) die Eigenschaft dieser Säure, mit Alkalien und Pikrinsäure durch Bildung von Isopurpursäure eine rote Färbung zu liefern. Das erforderliche Reagenspapier wird hergestellt, indem Filtrierpapier zunächst in eine 1⁰/₀ige wässrige Lösung von Pikrinsäure getaucht und nach dem Trocknen in gleicher Weise mit einer 10⁰/₀igen Sodaauslösung imprägniert wird. Die Prüfung auf Blausäure erfolgt nun in der Weise, daß man einen Streifen des Papiers in ein Kölbchen bringt, in welchem einige Gramm der pulverisierten Bohnen mit wenig Wasser angesetzt sind. Nach Einführung des Papiers wird das Kölbchen gut verschlossen. Bei Anwendung von 2 g Substanz, welche nur 0,015 g Blausäure pro 100 g liefert, tritt die Verfärbung des Papiers schon nach wenigen Stunden in der Kälte ein; die Färbung des Papiers hält sich besonders im Dunklen ziemlich lange, so daß das gefärbte Papier bei Vergiftungsexpertisen als Beweisobjekt dienen kann.

Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure werden nach Arragon (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 530; 1906) 100 g feingemahlene Bohnen in einen 2-l-Kolben gebracht, mit 500 ccm Wasser versetzt und nach schwachem Ansäuern (mit Weinsäure) die Blausäure unter gleichzeitigem Erwärmen des das Mehl enthaltenden Kolbens im Wasserbad mit Wasserdampf übergetrieben²⁾. Das Destillat, etwa

¹⁾ Derartige blausäurehaltige Wicken wurden besonders in den Kriegsjahren mit dem Ausputz von rumänischem Weizen bei uns verfüttert und zuweilen Vergiftungsfälle danach festgestellt.

²⁾ Um eine einigermaßen vollständige Spaltung des Glykosids herbeizuführen, müssen die Bohnen längere Zeit (24 Std.) mit Wasser in Berührung sein, bevor die Flüssigkeit angesäuert und abdestilliert wird. In der angezogenen Arbeit wird hiervon nichts erwähnt.

500 ccm, wird mit 20 ccm Silberlösung von bekanntem Gehalt versetzt mit Salpetersäure schwach angesäuert und bis zum Zusammenballen des Cyansilbers kräftig umgeschüttelt. Das Cyansilber wird abfiltriert und gewogen und zur Kontrolle das überschüssige Silber im Filtrat nach Zusatz von 5 ccm einer 10⁰/₀igen Eisenalaunlösung mit Rhodanlösung zurücktitriert.

Zur Prüfung der Lupinen auf genügende Entbitterung dient außer der Geschmacksprobe folgende in der Zeitschr. f. öffentl. Chem. 25, 245, 1919 mitgeteilte Methode (vgl. auch Mitteilungen aus den pharmazeut. Inst. Marburg, 233. Mitteilung).

In einem Pulverglas mit eingeschliffenem Stöpsel werden 15 g feingepulverte Lupinen mit einem Gemisch von 50 g Äther und 50 g Chloroform gut durchgeschüttelt und mit etwa 10 ccm einer annähernd 75⁰/₀igen Natronlauge versetzt. Nachdem das Gemisch unter öfterem Umschütteln 24 Stunden gestanden hat, wird nach Zugabe von 50 g Äther die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einen Scheidetrichter abfiltriert. Sie wird alsdann zur Entfernung vorhandener Natronlauge dreimal mit je 20 ccm destilliertem Wasser ausgeschüttelt, wobei jeweils auf eine völlige Klärung der Schichten zu achten ist. Die nunmehr alkalifreie Lösung wird mit einer abgemessenen Menge n_{/100}-Salzsäure (etwa 30 ccm) und danach noch zweimal mit je 20 ccm destilliertem Wasser ausgeschüttelt. In den vereinigten sauren Auszügen wird der Gehalt an Salzsäure durch Titration mit n_{/100}-Natronlauge unter Verwendung von Jodeosin als Indicator ermittelt. Der Unterschied zwischen der ursprünglich angewandten und durch Titration wiedergefundenen Salzsäuremenge ist ein Maß für den Alkaloidgehalt der Lupinen. Je 1 ccm verbrauchte n_{/100}-Salzsäure entspricht einem Gehalt von 0,00248 g Alkaloiden. Etwaige durch die Beschaffenheit der Reagenzien bedingte Fehler werden durch einen blinden Versuch ermittelt. Die vorliegende Untersuchungsvorschrift ist in der Anlage des Schreibens E 5792 vom Reichswirtschaftsministerium vom 13. Oktober 1919 enthalten. Nach diesem Schreiben dürfen Lupinenerzeugnisse, die für die menschliche Ernährung in Frage kommen, nicht mehr als 0,200⁰/₀ Alkaloide enthalten. Die Methode hat den Nachteil, daß die völlige Klärung der Schichten nicht immer gut vonstatten geht, auch besitzen die erhaltenen Resultate keinen Anspruch auf Genauigkeit (vgl. Landw. Vers. Stat. 98, 119; 1920).

B. Untersuchung von Grünfutter, Heu und Stroh.

Die Probenahme geschieht bei diesen Futtermitteln am besten beim Abladen des Fuders. Man entnimmt jeder zweiten Gabel eine Handvoll, zerkleinert die so erhaltene Probe auf einer Häcksellade, mischt sorgfältigst, breitet die Probe aus und entnimmt einen Teil derselben als Analysierprobe, wobei namentlich bei Heu darauf geachtet werden muß, daß auch die feinpulverigen, auf dem Boden liegenden Teile sorgfältig gesammelt werden.

Um das Grünfutter, ev. auch Heu und Stroh, für die Analyse mahlen zu können, ist eine Vortrocknung erforderlich.

Dieselbe geschieht in der Weise, daß eine größere abgewogene Menge (bis 2000 g) bei ca. 50—60° (soll die Verdaulichkeit bestimmt werden, so darf die Temperatur 50° nicht überschreiten) einige Zeit erhitzt wird, bis die Masse gleichmäßig ausgetrocknet ist. Darauf läßt man mehrere Tage bzw. Wochen (bei grobstengligen Futtermitteln) an der Luft stehen, wägt die lufttrockene Substanz von neuem und bewahrt sie bis zur völligen Zerkleinerung in gut schließenden Gefäßen auf.

Bei der Analyse des so vorgetrockneten Materials, die im übrigen nach den unter A gegebenen Vorschriften ausgeführt wird, sind die erhaltenen Resultate selbstverständlich auf das ursprüngliche Gewicht umzurechnen.

C. Untersuchung von Kartoffeln, Rüben und Rübenblättern.

Die Probenahme und Vorbereitung erfolgt bei Rüben und Kartoffeln in gleicher Weise, indem man eine entsprechende Menge mittelgroßer Früchte durch Abwaschen von Sand und Schmutz befreit, sorgfältig mit einem Tuch trocknet und ihr Gewicht bestimmt. Sodann werden die Früchte zerschnitten, die Scheiben auf einem Bindfaden angereiht und, wie unter B angegeben, getrocknet.

Die bei der Untersuchung dieser Stoffe in Betracht kommenden analytischen Operationen sind unter Abschnitt A oder an anderen Stellen dieses Werkes (Bd. IV, Abschnitt „Stärke“) beschrieben.

Getrocknete Rübenblätter, die seit einer Reihe von Jahren in den Handel kommen, weisen einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Oxalsäure auf. Für die Bestimmung der Oxalsäure hat Grandeau folgende Vorschrift gegeben:

10 g werden in einem Mörser mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1:5) angerührt, daß die Mischung eine teigförmige Beschaffenheit annimmt; darauf setzt man so viel grobepulverten Bimsstein hinzu, daß ein krümeliges Produkt entsteht, und extrahiert dasselbe sodann in einem geeigneten Extraktionsgefäß mit Äther. Die durch Äther extrahierte Oxalsäure, die sich zum Teil krystallinisch ausscheidet, wird sodann durch Zusatz von Wasser bzw. durch wiederholtes Ausschütteln des Äthers in eine wässrige Lösung übergeführt, diese Lösung darauf filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und aus der verdünnten Lösung die Oxalsäure sodann durch essigsauren Kalk ausgefällt.

D. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempen, Trebern.

Ein Teil der genannten Futterstoffe wird im Originalzustand, bzw. nach der Extraktion mit Wasser, zur Bestimmung der freien Säuren verwendet, welche durch Titration erfolgt; der Rest wird vorgetrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht.

Bei dünnflüssiger Schlempe ermittelt man das Litergewicht und berechnet die Analysenresultate auf Liter bzw. Hektoliter und auf Kilogramme.

Da nach Kellners Untersuchungen Sauerfutter beträchtliche Mengen von Stickstoff verliert, wenn dasselbe ohne Vorsichtsmaßregeln vorgetrocknet wird, so befeuchtet man die zerschnittene Sauerfuttermasse vor dem Eintrocknen mit Salzsäure.

E. Untersuchung von Melassefutter.

Bei der Untersuchung der Melassefutterstoffe handelt es sich zu meist darum, den prozentischen Gehalt an Melasse bzw. Melasse-träger zu bestimmen. Man kann sich hierzu des Schmögerschen oder des Neubauerschen Verfahrens bedienen; ersteres verdient den Vorzug, wenn zugleich der Fettgehalt des Melassefutters festgestellt werden soll, und wird wie folgt ausgeführt (Landw. Vers.-Stat. 57, 27; 1902):

5 g des bei 80° ca. 3 Stunden lang vorgetrockneten und auf der Grusonschen Mühle zerkleinerten Melassefutters werden auf einem Saugfilter oder größeren Gooch-Tiegel durch Auftröpfeln von ca. 100 ccm kaltem Wasser ausgesüßt, der Rückstand im Wassertrockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und aus dem erhaltenen Resultat unter Berücksichtigung des wasserlöslichen Anteiles und des mittleren Wassergehalts die Menge des Melasseträgers in lufttrockenem Zustande berechnet. In nachstehender Tabelle ist der in 100 ccm Wasser lösliche Anteil der gebräuchlichsten Melasseträger angegeben (in Prozenten der Trockensubstanz).

Baumwollsamenschalen	13,1	Klebermehl	4,8
Baumwollsaatmehl	18,6	Kokoskuchen	25,5
Biertreber	4,1	Maiskeimkuchen	6,2
Blutmehl	9,5	Maiskleberabfälle	1,4
Brennereitreber	4,1	Maiskörner, gemahlen	5,3
Erbsenschalen	2,9	Malzkeime	35,8
Erdnußkuchen	20,3	Palmkernkuchen	9,4
Erdnußhülsen	8,7	Reisfuttermehl	11,5
Fleischfuttermehl (Liebig)	2,3	Reisspelzen	2,4
Gerstenfuttermehl	16,6	Roggenkleie (fein)	21,5
Getreideschlempe	9,1	Roggenstrohhäcksel	4,7
Haferspelzen	2,5	Rübenschnitzel	9,5
Hanf Kuchen	8,0	Sonnenblumenkuchen	18,5
Hirsefuttermehl	5,2	Tierkörpermehl	14,5
Hirsespelzen	3,6	Torffaser	0,4
Kaffeeschalen	1,2	Weizenkleie, feine	17,5
Kartoffelpülpe	12,5	Weizenkleie, grobe	15,3

Um nach Neubauer den Gehalt eines Melassefuttermittels an Melasse zu ermitteln, bestimmt man den Wassergehalt desselben sowie das spezifische Gewicht eines daraus hergestellten wässrigen Auszugs und berechnet denselben sodann weiter nach folgender Formel:

Setzt man diese Werte in die Formel ein, so erhält man

$$M_x = 1,69 \times \frac{101,627 (1,0190 - 1) - 8,4 \times 0,025}{1,6478 - 1,0190} = 4,626.$$

Es sind demnach in den Melassetreibern 46,26% Melassetrockensubstanz enthalten.

Der Trockensubstanzgehalt des Futters betrug . . .	84,00%
An Melassetrockensubstanz wurden gefunden . . .	46,26%
Demnach Gehalt an Trebertrockensubstanz	37,74%

Der durchschnittliche Wassergehalt der lufttrockenen Biertreber beträgt 10%; demnach enthält die Trebermelasse $37,74 + 4,19 = \text{ca. } 41,9\%$ Trockentreber und $100 - 41,9 = 58,1\%$ Melasse.

Die von Neubauer für verschiedene Aufsaugungsmaterialien festgestellten Mittelwerte von T und dem zugehörigen Produkt M (1-T) sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Aufsaugungsmaterial	T	M(1-T)
Baumwollsaathülsen	0,058	1,5920
Baumwollsaatmehl	0,082	1,5514
Biertreber	0,025	1,6478
Blutmehl	0,042	1,6190
Brennereitreber	0,018	1,6596
Erbsenschalen	0,013	1,6680
Erdnußhülsen	0,026	1,6461
Fleischfuttermehl	0,010	1,6731
Gerstenfuttermehl	0,055	1,5971
Getreideschlempe	0,028	1,6427
Haferspelzen	0,011	1,6714
Hirsefuttermehl	0,031	1,6376
Hirsespelzen	0,022	1,6528
Kartoffelpülpe	0,055	1,5871
Klebermehl	0,021	1,6545
Kokoskuchenmehl	0,122	1,4838
Maiskeimkuchenmehl	0,027	1,6444
Maiskleberabfälle	0,006	1,6799
Malzkeime	0,153	1,4314
Palmkernmehl	0,039	1,6241
Rübenschnitzel	0,046	1,6123
Sonnenblumenkuchenmehl	0,058	1,5920
Tierkörpermehl	0,064	1,5818
Torrfaser	0,007	1,6782

Bei Melassefuttermitteln, welche mehr als einen Melassträger enthalten, ist eine genaue Feststellung des Melassegehalts nach Schmögers oder Neubauers Methode nicht möglich; man hilft sich hier so, daß man den Zuckergehalt des Futtermittels bestimmt und aus dem Resultat unter der Annahme, daß Melasse durchschnittlich 48% Zucker enthält, den Melassegehalt berechnet.

Die Zuckerbestimmung geschieht zweckmäßig nach folgender Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie, die auch in die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz übergegangen ist:

1 N. G. = 26,048 g Substanz werden in einen Stohmannschen Literkolben gebracht und mit ca. 900 ccm Wasser übergossen. Man saugt darauf die Luftblasen ab, füllt bis zur Marke auf und läßt unter zeitweiligem Umschütteln $1\frac{1}{2}$ Stunden stehen. Hierauf wird filtriert, vom Filtrat werden 50 ccm (= 1,3024 g Substanz) mit 25 ccm Wasser in ein 100-ccm-Kölbchen gebracht, nach Herzfeld invertiert, indem man 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 zusetzt, in einem auf 70° erwärmten Wasserbad unter Umschwenken auf 67° erhitzt und sobald diese Temperatur erreicht ist, die Flüssigkeit noch 5 Minuten bei einer Temperatur von $67-70^{\circ}$ erhält. Die ganze Dauer des Erwärmens darf höchstens 10 Minuten in Anspruch nehmen. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird schnell auf 20° abgekühlt, das Thermometer unter Zurückspülen entfernt, der Kolbeninhalt zu 100 ccm aufgefüllt und durchgeschüttelt. Vom Filtrat bringt man 50 ccm mittels Pipette in einen zweiten 100-ccm-Kolben, neutralisiert annähernd mit Natronlauge (etwa 27—28 ccm Normal-Natronlauge), füllt wiederum zu 100 ccm auf, schüttelt durch und kocht von dieser Lösung 25 ccm = 0,1625 g Substanz, nachdem 25 ccm Wasser hinzugesetzt worden sind, mit 50 ccm Fehlingscher Lösung genau 3 Minuten. Hierauf gießt man 100 ccm kaltes Wasser hinzu und filtriert den Niederschlag von Kupferoxydul durch ein gewogenes Soxhlet'sches Asbeströhrchen. Das Kupferoxydul wird nunmehr bei möglichst niedriger Temperatur entweder in einem Wasserstoffstrom zu Kupfer reduziert oder im Luftstrom zu Kupferoxyd oxydiert und danach in Kupfer umgerechnet. Das Gewicht des erhaltenen Kupfers ergibt den Zuckergehalt der Melasse nach Bd. 4, Abschnitt „Zucker“ des Werkes;

$$\% \text{ Zucker} \times \frac{100}{48} = \% \text{ Melasse.}$$

Wie schon oben erwähnt, wird der aus 5 g vorgetrockneter und gemahlener Substanz erhaltene Rückstand, welcher bei dem Schmöger'schen Verfahren zur Melassebestimmung verbleibt, auch zur Fettbestimmung benutzt. Besondere Schwierigkeiten bietet das Auswaschen solcher Melassefuttermittel, welche Leinmehl auf Aufsaugungsmaterial enthalten. Hier wird die Fettbestimmung nach folgendem von Hissink angegebenen Verfahren ausgeführt (Landw. Vers.-Stat. 60, 125; 1904).

5 g des vorgetrockneten und gemahlenden Melassefutters werden mit 75 ccm starker Salzsäure und 75 ccm Wasser am Rückflußkühler auf Asbestplatte 2 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, darauf läßt man erkalten, filtriert durch ein benetztes und entfettetes Filter, wäscht aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet vier Stunden im Wassertrockenschrank bei $80-85^{\circ}$, zerdrückt den Inhalt des Filters und bringt ihn samt Filter in eine geeignete Hülse, welche sodann nochmals 2 Stunden bei nahezu 100° getrocknet und endlich im Soxhlet-Apparat 7 Stunden mit Äther extrahiert wird.

Die Bestimmung des Rohproteins, der Rohfaser und der Asche erfolgt nach den unter A angeführten Vorschriften, und wird hierzu das vorgetrocknete und gemahlene Material verwendet.

Zur Bestimmung des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs in der Melasse schlägt Kellner folgendes (auch für alle anderen Futtermittel verwendbares) Verfahren vor (Landw. Vers.-Stat. 1900, 114): 10 g Melasse werden in ca. 300 ccm Wasser verteilt, die Lösung mit stark verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 20 ccm einer 10%igen Tanninlösung versetzt, geschüttelt, auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und nach ca. 12stündigem Stehen durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert; je 200 ccm des Filtrats dienen zur Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl); von der gefundenen Stickstoffmenge wird der im Tannin enthaltene Stickstoff abgezogen.

Hinsichtlich des Wassergehalts, welcher durch Erhitzen von 3 g bis zur Gewichtskonstanz festgestellt wird, soll noch erwähnt werden, daß derselbe bei den melassereichen Futterstoffen (60% Melasse) im allgemeinen nicht mehr als 20% betragen soll; nur Torfmelasse darf bis zu 25% Wasser enthalten. Ein Überschuß über diese Gehaltsgrenzen ist als Wertminderung zu betrachten; auch ist darauf hinzuweisen, daß ein mehr als 20% betragender Wassergehalt die Haltbarkeit der Melassefutterstoffe um so mehr gefährdet, je höher derselbe über 20% liegt.

In allen Fällen ist der Berechnung zugrunde zu legen, daß eine für die Herstellung von Melassegemischen des Handels geeignete Melasse nach den bisherigen Erfahrungen höchstens 23½% Wasser enthalten darf. Die durch diese Berechnung gefundene Grenzzahl für den normalen Wassergehalt ist maßgebend bei der Beurteilung des Gemisches in bezug auf seinen Wert und seine Haltbarkeit (Landw. Vers.-Stat. 74, 392 und 78, 6).

F. Untersuchung von Futterkalk.

Die Analyse des Futterkalks erstreckt sich in der Regel nur auf die quantitative Bestimmung von Gesamt- und citratlöslicher Phosphorsäure und auf den Nachweis bzw. auf genaue Bestimmung von arseniger Säure, Chlorion, schwefliger Säure und Fluor. Die Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure sind im Abschnitt „Düngemittel“, S. 1129 und 1130 dieses Bandes, ausführlich beschrieben worden.

Zum Nachweis von Arsen in Futterkalk wird von Gutzeit folgendes Verfahren empfohlen:

Man bringt 1–2 g Futterkalk und etwa 1 g chemisch reines (insbesondere schwefel- und arsenfreies) Zink in ein Probierglas, übergießt mit schwach verdünnter, arsenfreier Salzsäure, verschließt mit einem Wattebausch und deckt ein mit kalt gesättigter Silbernitratlösung getränktes Filtrierpapier darüber. Entsteht nach einiger Zeit auf dem Filtrierpapier ein hellgelber Fleck, so ist Arsen in beachtenswerter Menge vorhanden.

Für die quantitative Bestimmung des Arsens schlägt Fresenius folgendes Verfahren vor:

10 g Futterkalk werden in einer tubulierten Retorte von ca. $\frac{1}{2}$ l Inhalt mit 100 cem konzentrierter Salzsäure von spez. Gew. 1,19 übergossen, der Futterkalk durch Schütteln mit der Säure vermischt, darauf setzt man 5 cem kalt gesättigte Eisenchlorürlösung hinzu und destilliert den Inhalt der Retorte bis auf einen geringen Rückstand in eine mit ca. 20 cem Wasser beschickte, luftdicht angeschlossene Vorlage, welche mit einer etwas Wasser enthaltenden Peligotschen Röhre versehen ist und während der Destillation gut gekühlt werden muß. Der vereinigte Inhalt der Vorlage und der Peligotschen Röhre wird sodann, anfänglich bei gelindem Erwärmen, später in der Kälte mit Schwefelwasserstoff übersättigt, der Niederschlag nach 12 Stunden abfiltriert und der Reihe nach mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und nochmals mit Alkohol gewaschen, getrocknet und als Arsen-

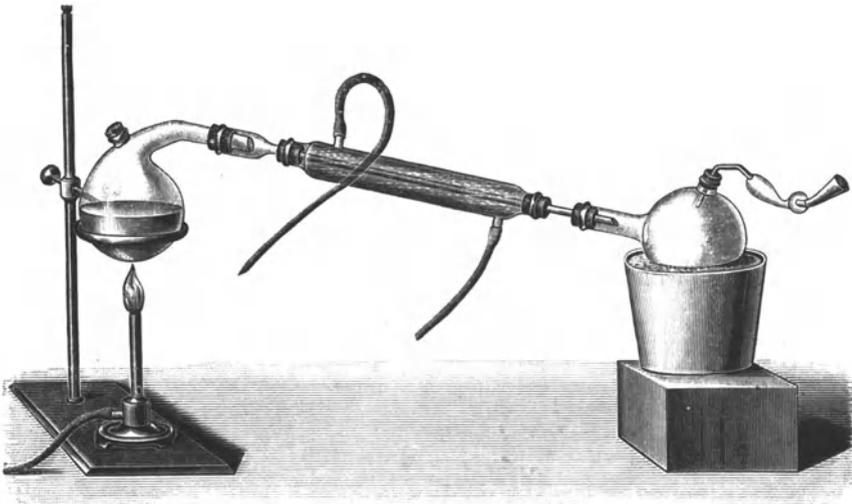


Fig. 8. Arsen-Bestimmungsapparat.

trisulfid (As_2S_3) gewogen. Zur Kontrolle löst man das Schwefelarsen sodann wieder in Ammoniak und kohlensaurem Ammon, säuert mit Salzsäure an, leitet wiederum Schwefelwasserstoff ein und bringt das Schwefelarsen von neuem zur Wägung¹⁾.

Enthält der Futterkalk schweflige Säure (Nachweis durch Reduktion derselben mit Zink in salzsaurer Lösung!), so destilliert man dieselbe durch Erhitzen des Futterkalks mit Phosphorsäure-Lösung in eine mit Jodlösung beschickte Vorlage und bestimmt sie als schwefelsaures Barium.

Kohlensäure, Chlor- und Fluorion, welche letzteres im Futterkalk übrigens nur selten vorkommt, werden nach den allgemeinen Vorschriften der qualitativen und quantitativen Analyse bestimmt. Eine Untersuchung auf Fluorion (Fluornatrium) ist nur dann erforderlich, wenn der Futterkalk alkalisch reagiert.

¹⁾ Ausführliches über Arsenbestimmung in Bd. I, S. 713, 860 ff.

Anhang.

Vorschriften für Untersuchung der Futtermittel im internationalen Großhandel.

(Vereinbart von der Internationalen Kommission, vgl. S. 1171¹⁾).

Vorbereitung zur Analyse.

Für die Vorbereitung zur Analyse aller Futtermittel ohne Unterschied ist tunlichst der für den Durchgang durch das 1-mm-Sieb geeignete Zerkleinerungsgrad zu erstreben.

1. Wasserbestimmung.

Es werden 5 g Substanz angewandt, das Trocknen erfolgt bei 100° C 3 Stunden lang. Bezüglich Leinkuchen siehe unten 3a.

2. Bestimmung des Proteins.

a) **Des Rohproteins.** Es wird eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl oder Gunning-Atterberg mit 1–5 g Substanz ausgeführt und die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 multipliziert. Bei schwer aufschließbaren Futtermitteln wie Baumwollsaatmehl, Erdnußmehl usw. empfiehlt sich bei der Kjeldahlschen Methode ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid.

b) **Des Reinproteins.** Dasselbe wird nach der Methode von Stutzer oder Kellner bestimmt.

Die benutzte Methode ist anzugeben.

c) **Der verdaulichen Stickstoff-Substanz.** Dieselbe wird nach der von G. Kühn verbesserten Stutzerschen Methode ausgeführt.

An Stelle von Magensaft kann unter den von Wedemeyer (Landw. Vers.-Stat. 51, 385) gemachten Voraussetzungen auch käufliches Pepsin angewandt werden.

3. Bestimmung des Fettes.

a) **Im allgemeinen.** Die Futtermittel sind bei 95° C, keinesfalls über 100° C, 3 Stunden lang vorzutrocknen. Bei Leinkuchen und anderen Ölkuchen mit leicht trocknenden Ölen wird anheimgegeben, das Trocknen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom oder nur eine Stunde bei 100° C vorzunehmen. Als Extraktionsmittel für Fett ist ausschließlich von Alkohol und Wasser befreiter Äther anzuwenden. Die Extraktion soll eine vollständige sein. Der Ätherextrakt braucht nach dem Trocknen im Äther nicht löslich zu sein.

b) **Melassefuttermittel.** Zur Fettbestimmung sind 25 g Melassefuttermittel bei ca. 80° C etwa 3 Stunden lang vorzutrocknen, nach

¹⁾ Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

dem Erkalten und Wägen zu mahlen; von dem Pulver werden dann 5 g auf einem Saugfilter oder größeren Gooch'schen Tiegel mit ca. 100 ccm kaltem Wasser unter Auftropfen ausgesüßt, der Rückstand in üblicher Weise bei 95° C vorgetrocknet und mit Äther extrahiert.

4. Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe.

a) Im ganzen werden diese für gewöhnlich nach der Feststellung aller übrigen Bestandteile durch Differenzberechnung ermittelt.

b) Für die Bestimmung der Zuckerarten gelten die Vereinbarungen der Internationalen Zuckerkommission.

5. Bestimmung der Holzfaser.

Diese erfolgt nach der Weender-Methode durch Auskochen von 3 g, wenn nötig entfetteter Substanz mit 200 ccm 1,25%iger Schwefelsäure (H_2SO_4) und 200 ccm 1,25%iger Kalilauge (KOH).

Jede Kochung dauert, vom Eintritt des Siedens an gerechnet, $\frac{1}{2}$ Stunde, wobei verdunstendes Wasser ersetzt wird; nach dem jeweiligen Auskochen mit Säure oder Lauge wird mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit heißem Alkohol, darauf mit Äther ausgewaschen, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Der Aschengehalt des Rückstandes wird abgezogen.

6. Bestimmung der Asche.

Diese erfolgt durch Veraschen und vorsichtiges Glühen bei Anwendung von 5 g Substanz.

7. Bestimmung des Sandes

bzw. von mineralischen Beimengungen.

Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bzw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch. Sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergibt, ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen. Von dem Ergebnis ist dem Einsender Mitteilung zu machen, wenn durch dasselbe die Vorprüfung bestätigt wird, jedenfalls aber in allen Fällen, wo der Gehalt mehr als 1% beträgt.

Sprengstoffe und Zündwaren¹⁾.

Von

Prof. Dr. H. Kast,

Oberregierungsrat und Abteilungsvorstand bei der Chemisch-Technischen Reichsanstalt

Der im nachfolgenden Abschnitt behandelte Stoff ist eingeteilt in Sprengstoffe, Zündwaren und Feuerwerksstoffe, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich voneinander unterscheiden, sondern deren Wirkung nur auf ihrem verschiedenen physikalischen Verhalten beim Abbrennen beruht. Als Unterabteilungen der Sprengstoffe sind die Sprengmittel, Schießmittel und Zündmittel anzusehen, deren Trennung aber aus Zweckmäßigkeitsgründen nicht streng durchgeführt ist. Die Gruppe der Zündwaren umfaßt die in der Zündholzfabrikation angewandten Rohstoffe und Untersuchungsmethoden, während in der Gruppe der Feuerwerksstoffe die in Feuerwerkerei benützten chemischen Rohstoffe und Mischungen behandelt sind.

A. Sprengstoffe²⁾.

I. Rohstoffe.

Die Untersuchung der Rohstoffe für die Sprengstofffabrikation ist eine der wichtigsten Aufgaben des Chemikers, da von deren Reinheit nicht nur die gute chemische Beschaffenheit und damit die technische Brauchbarkeit des Erzeugnisses, sondern auch die chemische und physikalische Haltbarkeit und damit die persönliche Sicherheit der Verbraucher abhängt.

Die Erfahrungen des Weltkrieges haben nicht nur auf militärischem, sondern auch auf gewerblich-technischem Gebiet gelehrt, daß ein Zurückgehen in den Anforderungen an die Rohstoffe von unabsehbaren Folgen für die Leistungsfähigkeit der Industrie und die Schlagfertigkeit des Heeres begleitet sein kann.

¹⁾ Über Ausführliches vgl. Kast, „Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe“. Braunschweig 1909. Sonderabdruck aus Posts „Chemisch-technischer Analyse“. Braunschweig 1909. Bd. II.

²⁾ Unter Benutzung der von Guttman und Berl bearbeiteten früheren Auflagen.

1. Kalisalpeter.

Der Kalisalpeter wird heute in der Hauptsache zur Herstellung von Sprengpulver, bei der man auf die Reinheit nicht mehr so großen Wert legt, in geringem Umfang auch für Schieß- (Jagd-) Pulver verwendet. Bei den billigen Sorten von Sprengpulver ist er teilweise oder ganz durch den Natronsalpeter ersetzt worden.

a) Rohsalpeter.

Die Untersuchung des Rohsalpeters kommt in den Sprengstofffabriken nicht mehr vor, da der Salpeter stets im raffinierten Zustande bezogen wird. Sie kann nach Bd. I, S. 1045 ausgeführt werden, wobei auch auf die Methoden zur Untersuchung des Natronsalpeters (Bd. I, S. 770ff.) verwiesen werden muß. Wegen der früher in Deutschland „offiziell“ angewendeten und der sogenannten „französischen Methode“ die zeitraubend und nicht besonders genau sind, sei auf die 4. Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 426 verwiesen.

In Deutschland wird heute nach dem Kriege nur Kalisalpeter verarbeitet, der aus synthetischem Natronsalpeter hergestellt, z. T. auch aus unbrauchbarem Schwarzpulver regeneriert wurde. Man hat einen Nitritgehalt des erstgenannten Produktes, das im übrigen sehr rein und namentlich frei von Perchlorat ist, für einige während des Krieges vorgekommene Explosionen in Schwarzpulverfabriken verantwortlich gemacht, doch widerspricht schon der geringe Gehalt an dieser Verunreinigung (etwa 0,004%) einer solchen Annahme.

b) Raffinierter Salpeter.

Die Prüfung erstreckt sich auf Feuchtigkeit, sowie auf mechanische und chemische Verunreinigungen. Bei den letzteren handelt es sich um den Gehalt an Chlorverbindungen und Sulfaten, Kalk, Magnesia und Natriumsalzen, die schädlich sind, weil sie entweder die Hygroskopizität (Chloride und Natriumnitrat) oder die Empfindlichkeit (Chlorate und Perchlorate) erhöhen.

Anforderungen. Der Feuchtigkeitsgehalt des Kalisalpeters soll in Deutschland nicht mehr als 0,25%, in Österreich 0,05% betragen. Mechanische Verunreinigungen sollen nicht mehr 0,005% darin enthalten sein. Chlorion ist nach der alten österreichischen Artillerievorschrift im doppelt raffinierten Salpeter 0,005%, im einfach raffinierten Salpeter 0,033%, nach der neueren Vorschrift 0,01% (als Chlornatrium berechnet) geduldet. Nach der alten preußischen Vorschrift sind 0,006%, nach der französischen 0,01% (für Sprengpulver 0,033%), in England 0,005%, in Belgien 0,008% gestattet. Kaliumperchlorat darf in Frankreich für Schießpulver 0,3%, im raffinierten Salpeter für artilleristische Zwecke, ebenso wie in Österreich 0,1%, in Deutschland 0,2% vorhanden sein. Kaliumchlorat soll im französischen Geschütz- und Gewehrpulver höchstens bis 0,01% enthalten sein.

Untersuchung. Man prüft qualitativ auf schwefelsaure und kohlen-saure Salze durch Bariumchlorid, auf Kalk- oder Magnesia-salze durch Versetzen einer ammoniakalisch gemachten Salpeterlösung mit Kaliumoxalat bzw. phosphorsaurem Natrium und auf Natrium-nitrat mit dem Lötrohre oder durch Übergießen mit Alkohol und An-zünden. Auf Chlorid prüft man durch Versetzen der Salpeterlösung mit Silbernitrat; es darf sich dabei nur eine schwache Trübung zeigen. Ferner kann man auf Verunreinigungen mikroskopisch prüfen, indem man aus einer gesättigten Lösung den Kalisalpete auskrystalli-sieren läßt, mit der Mutterlauge nach öfterem Eindampfen ebenso ver-fährt und schließlich die letzte Ausscheidung unter dem Mikroskope betrachtet. Kalisalpete zeigt die Gestalt von Prismen, Natronsalpete von Rhomboedern, Chlorkalium und Chlornatrium von Würfeln mit Treppen.

Bei der quantitativen Analyse bestimmt man die Feuchtigkeit durch Erhitzen einer gewogenen Menge im Platintiegel bis zur beginnenden Schmelzung, Abkühlung im Exsiccator und Wägung der Differenz. Man löst ferner 100 g Salpete in Wasser in einem mit einem Uhr-gläse bedeckten Bechergläse, filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt den Rückstand, welcher das sogenannte Unlösliche gibt.

Den Chloridgehalt findet man durch Lösen von 10 g in heißem Wasser und Titrieren mit $n/10$ -Silberlösung und Kaliumchromat als Indicator bis zum Erscheinen eines bleibend roten Niederschlages. 1 ccm entspricht 0,005846 g ($\log = 0,76686-3$) Chlornatrium (s. Bd. I, S. 169 und Bd. II, S. 1162). Gewöhnlich begnügt man sich aber mit der qualita-tiven Probe und nimmt bei negativem Ausfall derselben an, daß andere Verunreinigungen nicht in nennenswerter Menge vorhanden sind.

In Frankreich löst man 5,03 g geschmolzenes Silbernitrat in 520 ccm Wasser (1 ccm = 0,0033 g Chlornatrium). Außerdem werden 100 g Salpete in destilliertem Wasser gelöst, auf 500 ccm aufgefüllt und hieraus 3 Partien von je 50 ccm (je = 10 g Salpete) in Probiertgläser gebracht. Mit einer Pipette (30 Tropfen im Kubikzentimeter) gibt man in das erste Probiertglas 6, in das zweite 8, in das dritte 10 einzelne Tropfen Silberlösung, schüttelt und filtriert einen Teil der Lösung durch ein wohl-gewaschenes und mit Silberlösung geprüftes Filter. In die drei Filtrate gibt man je einen Tropfen Silberlösung und erkennt an der Trübung den Grad der Reinheit (6 Tropfen = $1/15000$, 10 Tropfen = $1/9000$ Verunreinigung). Die Gegenprobe wird stets gemacht, indem man zu 9 Tropfen Filtrat 1 Tropfen Kochsalzlösung fügt, um zu sehen, ob ein Überschuß von Silbernitrat vorhanden war.

Zur Bestimmung des Chloratgehaltes sind in Frankreich zwei verschiedene Methoden vorgeschrieben. Bei der ersten Probe vergleicht man die Intensität der gelben Färbung, welche durch Einwerfen von chlorathaltigem Salpete in 66 grad. Schwefelsäure entsteht. Man stellt Normalmuster mit 0, $1/1000$ und $1/1.000$ Chlorat her, indem man eine be-kannte Gewichtsmenge von chloratfreiem Salpete mit entsprechenden Mengen einer Lösung von Kaliumchlorat (1 g per Liter) übergießt,

trocknet und zerreibt. Man bringt dann je 4–5 ccm reine 66gräd. Schwefelsäure in 4 gleiche, auf einem Blatte weißen Papiere stehende Uhrgläser, gibt in jedes der Reihe nach eines der oben erwähnten Normalmuster und in das letzte den zu prüfenden Salpeter, und zwar so, daß die Muster einen Konus bilden, dessen Spitze über die Oberfläche der Schwefelsäure hinausragt. Nach einer $\frac{1}{2}$ Minute vergleicht man die Färbung der festen Masse mit den Normaltypen.

Nach der anderen Methode löst man 10 g Salpeter in 50–60 ccm Wasser, fügt 4–5 Tropfen $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung (10,8 g im Liter)

behufs Fällung der Chloride hinzu und filtriert wiederholt bis zu vollständiger Klarheit. Man prüft noch auf Trübung mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, erwärmt dann auf 90°, fügt 15–20 ccm einer Lösung von Bleinitrit in Wasser hinzu und läßt die Trübung verschwinden, indem man 5–10 ccm von reiner 36gräd., mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit nicht klar ist, so enthält der Salpeter Chlorate, und man prüft dann auf einen höheren oder geringeren Gehalt als $\frac{1}{10000}$, indem man in derselben Weise eine Probe destillierten Wassers untersucht, dem eine beliebige Menge titrierter Kaliumchloratlösung zugesetzt wurde; in beiden Fällen nimmt man gleiche Bechergläser und gleiche Mengen (s. Bd. I, S. 794 und 1010).

Zum Nachweis ganz geringer Mengen von Chlorat empfehlen Lafitte (Boll. chim. farm. 38, 201; 1899) und Virgili (Rev. r. accad. cienc. Madrid 7, 884; 1908; 8, 329; 1909) die durch Anilinchlorhydrat in starker Salzsäure hervorgerufene Blaufärbung unter Zusatz von 3 bis 4 Tropfen einer 1%igen Silbernitratlösung. Jodate geben dieselbe Reaktion.

Für die Bestimmung von Perchlorat, von dem Bergmann im Jahre 1888 und später Hellich im Jahre 1894 nachgewiesen haben, daß es nicht nur im Natronsalpeter, sondern auch im Kalisalpeter vorkommt, und das Lenze und Bergmann (Ber. 5. intern. Kongr. f. angew. Chem. 2, 394; 1903) auf Grund eingehender Versuche bis zu einer Menge von 0,5%, Dupré sogar bis zu 1% für unschädlich halten, ist eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden, die in Bd. I, S. 791 ff. angeführt sind. Die dort nur kurz erwähnte Methode von Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 825; 1902) sei hier genauer beschrieben:

Je 10 und 20 g Salpeter werden in Nickeltiegeln mit Deckel von etwa 70 ccm Inhalt in einem Gilbertschen Luftbade eine Stunde lang (die Zeit des Anheizens nicht eingerechnet) bei 545° geschmolzen. Die 20 g werden in warmem Wasser gelöst und mittels Trichter in einen 200-ccm-Kolben übergeführt. Die Lösung erfolgt am besten unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen von Wasser bis zu 200 ccm bei gleichmäßiger Erwärmung, wobei Verlust durch Spritzen vermieden wird. Schließlich werden Tiegel und Deckel nachgewaschen und die Lösung nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wird das Chlorin nach Mohr (Bd. I, S. 169) angenähert bestimmt. Man nimmt dann 100 ccm der Lösung oder weniger, wenn die vorläufige Probe zeigte, daß mehr als 25 ccm einer 0,001 g Cl' im Kubikzentimeter

enthaltenden Silberlösung benötigt werden, fügt so viel Silbernitratlösung der angegebenen Stärke hinzu, als nötig ist, um alles Chlorion niederzuschlagen, versetzt mit 4 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure und erwärmt auf einem Sandbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis nahe dem Siedepunkte, vermeidet aber ein Aufwallen. Die Lösung wird abgekühlt und sorgfältig unter Auswaschen des Niederschlags filtriert. Zu dem Filtrate wird etwas Eisenalaun gegeben und das Silberion mit Rhodanammionium nach Volhard titriert (Bd. I, S. 169). Die Rhodanlösung wird in ungefähr der halben Stärke der Silberlösung hergestellt und nahe dem Ende der Titration immer die doppelte Anzahl von Tropfen gegeben, so daß der Umschlag sehr deutlich erscheint, und man durch Abziehen der Hälfte der zuletzt gegebenen Tropfen die verbrauchte Menge von Tropfen genau bestimmen kann. Nun macht man in den anderen 10 g Salpeter, möglichst ohne ihn zu erhitzen, eine andere vorläufige Bestimmung nach Mohr und eine Titrierung nach Volhard. Der Unterschied im Chlorion vor und nach dem Erhitzen ergibt die Menge des Chlorates, wenn keine andere Chlorverbindung vorhanden war. Wenn der Salpeter mehr als eine Spur Magnesia enthält, so muß man das gewogene Muster im Tiegel mit einigen Tropfen reiner Ätznatronlösung befeuchten und in einem Luftbade trocknen, ehe man mit dem Schmelzen beginnt; falls Jodate (s. Bd. I, S. 795) vorhanden sind, müssen dieselben bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Anstatt zu titrieren, kann man auch das auf dem Filter gebliebene Chlorsilber wägen, doch muß man dann den Niederschlag und das Filter besonders sorgfältig waschen, sonst kann noch Kalisalpete zurückbleiben, der das Ergebnis stark beeinflussen würde.

Die Methode von Lenze (Ber. 5. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 2, 394; 1903) unterscheidet sich von der Dupréschen Methode durch Anwendung einer Schmelztemperatur von 580—600°.

Nach der amtlichen Vorschrift für die Perchloratbestimmung in Frankreich wägt man 10 g trockenen Salpeters in einem Platintiegel mit Deckel ab, fügt etwa 10 g chloridfreies Natriumcarbonat hinzu, mischt mit einem Platindrahte und erhitzt allmählich bei bedecktem Tiegel zum Schmelzen. Die Schmelzung muß ruhig und vollständig erfolgen, und der Deckel darf nicht gelüftet werden. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde entfernt man die Flamme und läßt den bedeckten Tiegel abkühlen. Bei gut ausgeführter Schmelzung bildet das Ganze eine zusammenhängende, am Boden haftende Masse ohne an die Tiegelwand geschleuderte Teile. Eine Probeschmelzung mit zeitweiliger Lüftung des Deckels gibt das Mittel zur Beurteilung der nötigen Flammenhöhe. Man überzeugt sich dann vor allem qualitativ davon, daß der Prozentgehalt an Perchlorat unter 0,1% beträgt. Zu diesem Zwecke wird die geschmolzene Masse in reiner, mit der Hälfte ihres Volumens mit Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei Verspritzen dadurch vermieden wird, daß man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt und die Säure mit einer Pipette zwischen Uhrglas und Tiegelrand so lange in kleinen Mengen einlaufen läßt, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit im Tiegel muß auf Lackmuspapier deutlich sauer reagieren, worauf sie in einen

Kolben von 250 ccm übertragen und sowohl Uhrglas wie Tiegel mit Wasser nachgespült werden. Man füllt auf 250 ccm auf, schüttelt tüchtig, entnimmt 50 ccm mit einer in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilten Pipette und fügt eine Menge von Silbernitratlösung hinzu (1,56 g feines Silber in einigen Kubikzentimetern reiner Salpetersäure aufgelöst und zum Liter aufgefüllt, 1 ccm = 2 mg Perchlorat), welche dem Maximalgehalte von 0,1% Perchlorat (und dazu noch dem Maximum von $\frac{1}{10000}$ Chlorid) entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit und filtriert durch wiederholtes Aufgießen auf ein vorher mit Salpetersäure gewaschenes Filter, bis der Ablauf klar ist, und prüft das Filtrat mit Salzsäure oder Silbernitrat, um zu sehen, ob es mehr oder weniger Chlorid als das gestattete Maximum enthält. Mit dem Rest kann man den Versuch wiederholen oder den Perchloratgehalt quantitativ bestimmen.

Nach Monnier (Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 49; 1917) soll der Nachweis des Perchlorats im Salpeter mit Methylenblau möglich sein, das einen violetten krystallinischen (explosiven) Niederschlag bildet. Man nimmt 20 ccm einer 5%igen Salpeterlösung, setzt 1 ccm einer 3%igen wässrigen Methylenblaulösung zu und läßt über Nacht stehen. Die über dem Niederschlage stehende blaue Flüssigkeit eignet sich zur colorimetrischen Bestimmung mit Hilfe von Vergleichslösungen. Etwa vorhandenes Jodid muß vorher durch Ausschütteln mit feuchtem Silberoxyd entfernt werden.

2. Natronsalpeter (Chilisalpeter) (s. Bd. I, S. 770).

Der Natronsalpeter dient zur Herstellung der Salpetersäure und als Ersatz des Kalisalpeters in Sprengmitteln. Seine Hygroskopizität schließt die Verwendung zu Schießmitteln aus.

Anforderungen. An den Natronsalpeter für Sprengstoffe werden dieselben Anforderungen wie an denjenigen für Salpetersäure gestellt. Er wird im umkrystallisierten Zustand verwendet und soll dann nicht mehr als 0,01% Chlor enthalten. Guter Natronsalpeter zur Erzeugung von Salpetersäure soll mindestens 96% reines Natriumnitrat und nicht mehr als 0,5% Chlornatrium enthalten.

Untersuchung. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Molekül b von Chlornatrium ein Molekül Salpeter abzieht, also:

$$a - \frac{b \cdot 85,01}{58,46} = a - (b \cdot 1,454).$$

3. Ammonsalpeter (s. Bd. I, S. 796).

Die Möglichkeit exothermischer Umsetzung, die vollständige Vergasbarkeit, die große Schlagwettersicherheit als Folge der niedrigen Explosionstemperatur und die große Handhabungssicherheit der daraus hergestellten Sprengstoffe machen den Ammonsalpeter als Grundstoff

für Sprengmittel besonders geeignet. Der Umfang seiner Verwendung wird jedoch durch den Nachteil der großen Hygroskopizität und Wasserlöslichkeit (2:1) etwas beeinträchtigt. Sehr groß ist auch die Löslichkeit in verdünntem Äthyl- und Methylalkohol. Der Ammonsalpeter verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und ist daher stets sauer. Auf Metalle wirkt er wie eine schwache Säure ein. Er zersetzt sich bereits merklich bei längerem Erhitzen auf 110°.

Anforderungen. Der Ammonsalpeter soll von möglichst weißer, höchstens schwach grauer oder gelblicher Farbe sein. Beim Absieben auf einem Sieb von 100 Maschen pro Quadratcentimeter dürfen nicht mehr als 10% harte Körner zurückbleiben. Der Feuchtigkeitsgehalt soll höchstens 0,5%, der Gehalt an flüchtigen durch 5stündiges Erhitzen auf 100–105° ermittelten Bestandteilen nicht mehr als 0,75% betragen. Der Lösungsrückstand in Wasser soll nicht höher als 0,5%, der Glührückstand nicht höher als 0,3% sein und keinen Sand enthalten. Ammonchlorid soll nicht mehr als 0,1, Ammonsulfat nicht mehr als 0,15, Nitrit nicht vorhanden sein. Der Reingehalt soll mindestens 99,5, für weniger gute Sorten (aus Abfallsäure) 98 bis 98,5% betragen.

Untersuchung. Die Untersuchung erfolgt wie beim Kalisalpeter. Außerdem vgl. Bd. I, S. 796. Man prüft qualitativ durch Erhitzen einer kleinen Menge, wobei Ammoniakgas abgegeben wird. Den Feuchtigkeitsgehalt bestimmt man durch 24stündiges Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, den Ammoniakgehalt durch Übertreiben mit Natronlauge in n_{10} -Schwefelsäure und Titrieren oder einfacher durch Anwendung der Formaldehydmethode (Bd. I, S. 605 und 935) auf die neutralisierte Ammonsalpeterlösung, freie Säure durch direktes Titrieren mit Natronlauge. Den Nitratstickstoff ermittelt man in den französischen Fabriken nach der Methode von Schlösing (Bd. I, S. 783 und weiter unten S. 1247), in den deutschen, englischen und amerikanischen Fabriken nach der Methode von Lunge (Bd. I, S. 188 und 781) oder nach Schulze-Tiemann (ebenda s. S. 783). Eine rote Farbe deutet auf Eisen, das in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. Nitrit ermittelt man colorimetrisch mit Jodkalistärke (s. auch Bd. I, S. 520).

4. Barytsalpeter.

Der Barytsalpeter dient als Zusatz für Schießmittel, insbesondere Jagdpulver, und in der Feuerwerkerei zur Flammenfärbung. Er muß in Wasser vollständig und klar löslich sein und neutral reagieren.

Qualitativ erkennt man ihn an der grünen Flamme vor dem Lötrohre. Quantitativ prüft man ihn wie Kalisalpeter, auf Kalk, Alkalien und sonstige Metallverbindungen durch Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure, Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes.

5. Kaliumchlorat (s. Bd. I, S. 1010).

Das Kaliumchlorat dient neben dem Ammonsalpeter in ausgedehntem Maße als Grundstoff für eine besondere Klasse von Sprengmitteln. Es besitzt wie der Ammonsalpeter explosive Eigenschaften und wurde schon von seinem Entdecker Berthollet (1818) als Ersatz des Kalisalpeters im Schwarzpulver vorgeschlagen. Jedoch haben sich die Chloratsprengstoffe erst in letzter Zeit (vor dem Kriege) wegen ihrer Billigkeit als brisante Sprengmittel Bedeutung verschafft. Ein Nachteil dieser Sprengstoffe ist die leichte chemische Reaktionsfähigkeit des Chlorats und die mechanische Empfindlichkeit der Mischungen mit organischen Stoffen.

Anforderungen. Das Kaliumchlorat soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein und keinen Geruch nach Chloroxyden besitzen. Beim Absieben von 250 g auf einem Sieb von 100 Maschen pro Quadratcentimeter sollen höchstens 25 g zurückbleiben. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht mehr als 0,5% betragen. Der Lösungsrückstand in Wasser soll 0,5% nicht übersteigen und darf keine nennenswerten organischen Bestandteile und keinesfalls scharfkantigen Sand enthalten. Eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumchlorat in 10 ccm Wasser soll neutral reagieren und darf mit Bariumchlorid, Silbernitrat und Natriumammonphosphat keinen Niederschlag geben. Mit Schwefelammon darf keine Färbung auftreten. Der Bromatgehalt soll höchstens 0,15%, der Gesamtchloratgehalt mindestens 98,5% betragen.

Untersuchung. Eine eingehende chemische Untersuchung des Kaliumchlorats, wenigstens in qualitativer Hinsicht, ist nötig, da die Verunreinigungen zur Zersetzung und Selbstentzündung Veranlassung geben können. Über die Einzelheiten der qualitativen Untersuchung vgl. unter „Anforderungen“, über die Untersuchung auf Chlorid, Hypochlorit, Nitrat und den Reingehalt nach der Methode von Lunge Bd. I, S. 188. Eine bequeme Methode zur Chloratbestimmung ist auch diejenige von Hendrixson (Amer. Chem. Soc. **32**, 242; 1903) durch Reduktion mit Eisenpulver und verdünnter Schwefelsäure und Titrieren nach Volhard nach Zusatz von Silbernitrat und Vertreiben der Stickoxyde.

Eine besondere Verunreinigung ist das von Klopstock (Chem. Ztg. **33**, 21; 1909) nachgewiesene Kaliumbromat. Es kann nach Untersuchungen von Gartenmeister (Chem. Ztg. **31**, 174; 1907), der jedoch seine chemische Natur nicht erkannt hat, zur Selbstentzündung Veranlassung geben (vgl. auch Junk, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **8**, 412; 1913; Chem. Ztg. **37**, 182; 1913).

Zum Nachweis löst man 2 g Chlorat in 100 ccm Wasser, setzt 5 ccm 10%ige JodkalistärkeLösung zu, säuert mit 5 ccm Normalsalzsäure an und beobachtet die innerhalb von 10 Minuten eintretende Blaufärbung.

Auch die von Guareschi (Atti r. acad. scienc. Torino **47**, 1155; 1912) sowie von Denigès (Compt. rend. **155**, 72; 1912) angegebene Reaktion auf Brom mit Fuchsinbisulfit, läßt sich nach Nicola (Giorn. farm. chim. **61**, 538; 1912) zum Nachweis des Bromats benutzen.

6. Natriumchlorat.

Das Natriumchlorat besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Kaliumchlorat, es wird daher, namentlich in Frankreich, als Ersatz verwendet. Von größerer Bedeutung ist es als Rohstoff für die Darstellung des Kalium- und Ammoniumperchlorats über das Natriumperchlorat hinweg.

Vom Kaliumchlorat unterscheidet es sich besonders durch seine größere Löslichkeit in Wasser und seine Hygroskopizität.

Die Anforderungen und die Untersuchung sind dieselben wie beim Kaliumchlorat.

7. Kaliumperchlorat (s. Bd. I, S. 1012).

Das Kaliumperchlorat hat den Vorzug vor dem Chlorat, daß es chemisch viel weniger reaktionsfähig als dieses ist und daher nicht zu Selbstzersetzung Veranlassung gibt. Der Zerfall in Chlorkalium und Sauerstoff ist endothermer Natur, das Salz ist daher nur in Mischung mit explosiven Stoffen zur Herstellung brisanter Sprengstoffe geeignet. Es zersetzt sich nicht wie Chlorat in der Kälte mit Salz- und verd. Schwefelsäure, die gewöhnlichen Reduktionsmittel greifen es in Lösung nicht an. Am besten gelingt die Reduktion nach Rothmund (Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 108; 1909) mit Titanosulfat in schwefelsaurer Lösung.

Anforderungen. Das Kaliumperchlorat soll fein gepulvert und farblos sein. Beim Absieben von 250 g auf einem Sieb von 100 Maschen pro Quadratcentimeter sollen nicht mehr als 25 g zurückbleiben. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht mehr als 0,5% betragen. Der Lösungsrückstand in Wasser soll 0,5% nicht übersteigen und darf keine nennenswerten organischen Bestandteile und keinesfalls scharfkantigen Sand enthalten. Chlorate sollen nicht mehr als 0,2% vorhanden sein, da diese bei ammonitrathaltigen Sprengstoffen Zersetzung hervorrufen.

Untersuchung. Auf die gewöhnlichen Verunreinigungen prüft man wie bei Kalisalpeter; auf Chlorat durch Versetzen mit Salzsäure und Erwärmen, wobei ein Geruch nach Chlor oder starke Blaufärbung mit Jodkalistärke nach Verdünnen mit Wasser nicht auftreten darf.

Auf Chlorat prüft man auch praktisch durch Vermischen mit 10%igem Ammonsalpeter und 8tägiges Stehenlassen der Mischung bei 75° in verschlossenem Gefäß zusammen mit Lackmuspapier. Es darf dabei keine nachweisbare Zersetzung und keine Rotfärbung des Lackmuspapiers eintreten.

Die Bestimmung des Chlorats geschieht wie beim Kaliumchlorat, die Bestimmung des Perchlorats selbst wie bei Kalisalpeter.

8. Ammoniumperchlorat.

Das Ammonperchlorat ähnelt in den chemischen Eigenschaften (Wärmetönung, Beständigkeit gegen höhere Temperaturen usw.) dem Ammonsalpeter, in den physikalischen (Empfindlichkeit der Mischungen mit organischen Stoffen usw.) dem Kaliumperchlorat.

Anforderungen. An das Ammonperchlorat werden dieselben Anforderungen wie an den Ammonsalpeter gestellt. Insbesondere muß es aber frei von Chlorat sein, da ein solcher Gehalt die Verpuffungstemperatur der damit hergestellten Mischungen um über 100° erniedrigen kann. Bei der Aufbewahrung muß es vor der Berührung mit Metalloxyden, insbesondere Eisenoxyd, das eine starke Beschleunigung der Zersetzung hervorruft, geschützt werden.

Untersuchung. Die Untersuchung wird wie bei Ammonnitrat und Kaliumperchlorat vorgenommen. Der Gesamtchlorgehalt wird nach dem von Winteler (Chem. Ztg. 21, 75; 1897) für Kaliumperchlorat gemachten Vorschlag mit Hilfe der Cariusschen Methode durch Einschließen und Erhitzen im Glasrohr mit Silbernitrat und Salpetersäure bestimmt.

Die sonstige Reinheit stellt man nach Schlösing (Compt. rend. 73, 1273; 1871) durch Zersetzen mit schwachem Königswasser und Eindampfen zur Trockne fest.

9. Schwefel (s. auch Bd. I, S. 684).

Anforderungen. Der für die Schwarzpulverfabrikation verwendete Schwefel wird in Form von raffiniertem und zerkleinertem Stangenschwefel bezogen und ist in der Regel rein genug. Er muß frei von erdigen Bestandteilen, insbesondere Sand, mechanischen Verunreinigungen und Arsen sein.

In Frankreich darf Rohschwefel dritter Güte nicht mehr als 3% Rückstand haben, in Großbritannien darf raffinierter Schwefel nur 0,15%, in Amerika 0,25%, in Preußen 0,1%, in Österreich 0,12%, in Frankreich und der Schweiz gar keinen Rückstand haben.

Untersuchung. Man prüft auf Säure durch Kochen einer fein geriebenen Probe mit destilliertem Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier. Saurer Schwefel muß wieder zerkleinert und gewaschen werden. In einem Porzellantiegel verbrannt, darf er keinen Rückstand (Erde und Oxyde) hinterlassen.

Hellgelbe oder rötliche Farbe läßt auf Arsen schließen, dessen Vorkommen nicht geduldet wird. Man prüft durch längeres Kochen mit Salpetersäure, Abgießen der Flüssigkeit und Neutralisieren des Restes mit kohlensaurem Ammoniak, wonach Silbernitrat keinen gelben Niederschlag geben darf. Man kann auch den Schwefel mit wässrigem Ammoniak unter Erwärmen behandeln und sodann mit Salzsäure versetzen, wobei gelbes Schwefelarsen nicht ausfallen darf. Einwandfreier ist die Prüfung des ammoniakalischen Auszuges nach Gutzeit (s. Bd. I, S. 849).

10. Holzkohle.

Die Holzkohle wechselt in ihrer elementaren Zusammensetzung und demgemäß in ihrem chemischen sowie je nach der Herstellung in ihren physikalischen Eigenschaften. Da die Pulverfabriken die Kohle selbst erfahrungsgemäß herstellen, wird sie nur selten untersucht.

An die Holzkohle für Sprengmittel werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

Die Untersuchung beschränkt sich meist nur auf die physikalischen Eigenschaften. Gute Holzkohle hat einen tiefschwarzen, sammetartigen Bruch, darf poliertes Kupfer nicht ritzen und soll gut klingen. Braune Kohle erkennt man an der Farbe, zu stark gebrannte ist hart und klingt metallisch. Faulbaumholzkohle hat einen dichten Bruch und rundes braunes Mark, Weidenholzkohle ein rundes schwarzes, Erlenholzkohle ein dreikantiges und Haselholzkohle ein kleines rundes und schwarzes Mark. Falls eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, so wird die Kohle in üblicher Weise zu Kohlendioxyd und Wasser in einem Rohre verbrannt, woraus sich Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen lassen. Die Differenz nach Abzug der Asche gibt den Stickstoff und Sauerstoff.

Die zum Zwecke der leichten Entzündlichkeit für einige Jagdpulver und für das braune prismatische Pulver verwendete Rotkohle, die bei niedrigerer Temperatur ($270-300^{\circ}$ gegenüber $300-400^{\circ}$) hergestellt wird, muß auf dem Bruch eine bräunliche Farbe zeigen, mit schwach leuchtender Flamme brennen und sich in kochender Kalilauge zum Teil mit brauner Farbe lösen.

Auch die für das österreichische Dynamon und Ammonal bestimmte, durch Dämpfen mit verdünnter Schwefelsäure und scharfes Trocknen erhaltene Rotkohle besitzt ähnliche Eigenschaften.

11. Nitriersäure.

Die Nitriersäure wird von den Fabriken häufig in der Form von Mischsäure, d. h. einer Mischung aus konz. Salpeter- und Schwefelsäure, von wechselnder Zusammensetzung bezogen und zugleich mit den reinen Säuren und mit Oleum zum Auffrischen der Abgangssäure verwendet. Andere Fabriken stellen eine oder beide Säuren selbst her, wieder andere beziehen beide getrennt.

Besonders strenge Anforderungen werden an die Nitriersäuren für Nitrocellulose und Nitroglycerin, sowie an die Salpetersäure für Knallquecksilber gestellt, weniger an diejenigen für Nitroverbindungen.

a) Salpetersäure. (S. auch Bd. I, S. 803.)

Anforderungen. In den deutschen Staatsfabriken war vorgeschrieben, daß der Reingehalt um nicht mehr als 2% von dem verlangten abweichen, der Gehalt an Untersalpetersäure, als N_2O_4 berechnet, nicht mehr als $0,4\%$, der Aschengehalt nicht mehr als $0,33\%$ betragen sollte. Chlor sollte nur in Spuren vorhanden sein.

In Österreich waren $0,005\%$ Asche, $0,75\%$ Stickoxyde, als HNO_2 berechnet, und Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Jod, Schwermetallen und Erden zulässig.

Die englische Regierung berechnet die Stickoxyde gleichfalls als HNO_2 und läßt 1,5⁰/₀ davon zu¹⁾.

In Frankreich wird meist 94-, mitunter 95- und sogar 97⁰/₀ige Säure verlangt, die sehr geringe Mengen nitroser Gase, keine Schwefelsäure und nur Spuren von Chlor enthalten darf.

Manche Privatfabriken stellen noch strengere Anforderungen: Die Säure soll dort klar sein, höchstens 0,2⁰/₀ Asche, 0,1⁰/₀ Chlor und Jod, 0,005⁰/₀ Eisen enthalten und frei von Schwefelsäure und Blei sein.

Untersuchung. Man untersucht quantitativ:

Auf Salpetersäuremonohydrat, indem man in einem Kolben von 100 ccm mit eingeriebenem Glasstöpsel etwas Wasser abwägt, sodann 10 ccm Salpetersäure aus einer Pipette einfließen läßt, abermals wägt und bis zu 100 ccm auffüllt. Von der sorgfältig geschüttelten Mischung nimmt man 10 ccm und titriert mit n/10-Sodalösung und Methylorange als Indicator. Genauere Resultate erzielt man, wenn man ungefähr 2 g, wie oben angegeben, im Kolben abwägt und das Ganze nach Verdünnen mit Wasser titriert (ausführlich in Bd. I, S. 811)²⁾.

Auf salpetrige Säure (Untersalpetersäure), über deren Schädlichkeit verschiedene Ansichten bestehen, prüft man nach der von Lunge und Marchlewski (s. Bd. I, S. 811) angegebenen Methode.

b) Schwefelsäure und Oleum (s. Bd. I, S. 827 und S. 862).

Anforderungen. In den deutschen Staatsfabriken wurden für den Reingehalt ähnliche Bedingungen wie bei Salpetersäure gestellt. Arsen durfte nicht mehr als 0,2⁰/₀, Glührückstand nicht mehr als 0,3⁰/₀, Chlor nur in Spuren vorhanden sein.

In Österreich waren nur Spuren von Verunreinigungen und höchstens 0,125⁰/₀ Glührückstand gestattet.

In England ist mindestens ein spezifisches Gewicht von 1,842 bei 15,5^o und ein Mindestgehalt von 96⁰/₀ Monohydrat vorgeschrieben.

Für Oleum gelten dieselben Anforderungen bezüglich der Reinheit. In Deutschland durfte der Gehalt um nicht mehr als 0,3⁰/₀ (auf H_2SO_4 berechnet) vom verlangten abweichen. In Frankreich dürfen 0,04⁰/₀ Eisen und 0,67⁰/₀ Trockenrückstand vorhanden sein.

Die Untersuchung geschieht nach Bd. I, S. 836.

c) Mischsäure (s. Bd. I, S. 878).

Die Mischsäure wird als wasserhaltige und als wasserfreie Säure bezogen. Bei der wasserhaltigen Säure gelten die Anforderungen hin-

¹⁾ Diese Berechnungsart ist insofern unrichtig, als in konzentrierter Salpetersäure keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure enthalten ist. Da aber die letztere bei der Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht und die so entstandene Salpetersäure wirksam für Nitrierungszwecke ist, so ist die englische Berechnungsart eigentlich ganz rationell, da sie nur das bei der Anwendung Unwirksame (SO_2NH) angibt (s. Bd. I, S. 806).

²⁾ Zweckmäßig wendet man zur Titration von starken Salpetersäuren und Mischsäuren die von Berl (Chem. Ztg. 34, 428; 1910) angegebene Flüssigkeitspipette (Bd. I, S. 870) an.

sichtlich des Säuregehalts wie bei Salpetersäure, während der Höchstgehalt an fremden Bestandteilen den für die Einzelsäuren festgesetzten Grenzwerten entsprechen muß. Die sog. wasserfreie Säure mit nicht mehr als 0,5% Wasser kann um 0,3% im Monohydratgehalt schwanken.

Die Mischsäure muß im übrigen klar sein, darf nur 0,15% Arsen, 0,5% Untersalpetersäure (als N_2O_4 , in England 1,3% als HNO_2), 0,3 (in Österreich 0,5) % Glührückstand und nur Spuren von Chlor enthalten.

Über die Untersuchung s. Bd. I, S. 878.

Berl und v. Boltenstern (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 526; 1921) geben eine Methode zur direkten Bestimmung des Wassergehaltes von Mischsäuren an, welche sich an jene von Howard (vgl. Bd. I, S. 877) anschließt.

Die Apparatur¹⁾ besteht aus einem zylindrischen Dewargefäß *A* von mindestens 40 mm Durchmesser und 400 mm Höhe, das zwecks guter Isolierung in einen Kasten mit Kieselgur, Baumwolle oder dergleichen eingepackt ist. Das Gefäß wird mit einem gut paraffinierten Kork oder besser noch mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Dieser hat vier Bohrungen, eine für das Thermometer *T*, eine zweite für das Einlaufrohr *B* für Mischsäure und zwei für den Rührer *R*. Das Thermometer soll in $\frac{1}{10}^{\circ} C$ genau eingeteilt sein, einen Meßbereich von 0–50° besitzen und mindestens bis zur halben Tiefe der Flüssigkeit in das Gefäß eintauchen. Die Mischsäure läßt man aus einer Glashahnbürette mit möglichst feiner Auslaufspitze durch das Einlaufrohr in das Gefäß einfließen. Das Einlaufrohr, das oben etwas aus dem Korken herausragt, ist nach unten capillar ausgezogen und taucht einige Millimeter in das Wasser ein. Der Rührer besteht aus zwei Aluminium- oder Glasplättchen, die für das Thermometer und die Einlaufcapillare Aussparungen haben, und durch zwei Glasstäbe miteinander starr verbunden sind. Um jede Reibung innerhalb der Apparatur zu vermeiden, erhält der Rührer durch den Korken hindurch doppelte Führung. Der Antrieb des Rührwerks geschieht durch einen kleinen Motor. Die Tourenzahl soll 60–80 pro Minute betragen. Es ist darauf zu achten, daß der Rührer die Flüssigkeit rasch und gut durchmischt.

Die Arbeitsweise ist folgende: Man füllt mit einer Pipette 200 ccm destilliertes Wasser von etwa 14–15° C in das Dewargefäß *A* ein, setzt die Apparatur zusammen und stellt das Rührwerk an. Nach 3–4 Minuten kann der Versuch beginnen. Dieser wird genau durchgeführt wie bei der Heizwertbestimmung mit der Mahler-Berthelot-Bombe (vgl. Bd. I, S. 438) beschrieben. Ist der Temperaturgang des Wassers

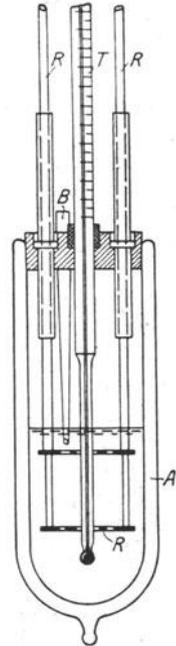


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts von Mischsäure.

¹⁾ Lieferant: Erhardt und Metzger, Darmstadt.

konstant geworden, so gibt man aus der Bürette 20 ccm der zu bestimmenden Säure, die ungefähr dieselbe Temperatur wie das Wasser haben soll, langsam zu, und zwar so, daß die Einlaufzeit der Säure stets dieselbe ist (z. B. 60 Sek.). Nunmehr wird das Thermometer wieder von Minute zu Minute abgelesen, bis der Temperaturgang konstant ist. Die Berechnung des Temperaturunterschiedes geschieht in der gleichen Weise wie bei der Heizwertbestimmung (vgl. oben). Um nun aus dem erhaltenen Wert den Wassergehalt festzustellen, muß man sich vorher eine Eichkurve herstellen. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man von einer möglichst nitrosetreien Säure, die mehrmals genau analysiert ist, ausgeht. Durch Verdünnen einer genau gewogenen Menge dieser Säure mit bekannten Wassermengen stellt man sich Säuren von verschiedenem Wassergehalt her, bei denen das relative Säureverhältnis konstant bleibt. (Kontrolle einiger Proben durch Analyse!) Nunmehr werden mit diesen einzelnen Proben Messungen in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die ermittelten Temperaturpunkte werden in ein Koordinatensystem, auf dessen Ordinate die Celsiusgrade, auf dessen Abszisse der Wassergehalt in Prozenten aufgetragen ist, eingetragen und durch eine Kurve miteinander verbunden. Aus dieser Eichkurve lassen sich dann die Werte für die Einzelversuche direkt ablesen.

Die Methode liefert nur dann brauchbare Werte, wenn das relative Verhältnis von H_2SO_4 : HNO_3 sich nicht stark ändert, was im allgemeinen bei technischen Säuren auch nicht der Fall ist. Man stellt sich zweckmäßig eine Eichkurve für Ausgangssäuren und für Abgangssäuren her. Der Nitrogehalt der Säuren ist in der Weise zu berücksichtigen, daß für je 1% des gefundenen N_2O_3 , von dem gefundenen Wassergehalt 1% in Abzug zu bringen ist. Ein Gehalt an organischer Substanz beeinflusst die Resultate nicht. Es kommt bei der Durchführung der Wasserbestimmung nach dieser Methode darauf an, daß die einmal eingeschlagene Arbeitsweise bei allen Versuchen peinlich genau eingehalten wird, weil sonst erhebliche Fehler auftreten können.

d) Abfallsäure (vgl. Bd. I, S. 878).

Die Abfallsäure muß genau untersucht werden, ob sie nun wieder aufgefrischt oder denitriert wird. Sie enthält einen Mindergehalt an Salpetersäure und einen Mehrgehalt an Wasser, außerdem geringe Mengen der Nitrierprodukte und anorganische Sulfate. Die Sulfate sammeln sich im Schlamm an, während die Schießwollteilchen suspendiert, das Nitroglycerin (und andere Nitrierprodukte), das nicht nitrierte oder aus dem Nitroglycerin zurückgebildete Glycerin (als Sulfosäure) und organische Säuren, je nach Temperatur- und Wassergehalt darin gelöst sind oder sich auf der Oberfläche abscheiden.

Vor der Untersuchung, die wie bei Mischsäure vorgenommen wird, läßt man absitzen und filtriert über Glaswolle ab.

Das bis zu 4% gelöste Nitroglycerin bestimmt man nach dem vorsichtigen Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren der Säure mit Soda durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform. Dieser Nitro-

glyceringehalt muß bei der Salpetersäurebestimmung nach der Nitrometermethode berücksichtigt werden.

Die Gesamtmenge der organischen Stoffe läßt sich nach Michel (Chem. Ztg. **33**, 1210; 1910) durch Messen des bei der Oxydation mit Permanganat gebildeten Kohlendioxyds in einem von ihm angegebenen Apparat bestimmen.

Nach Coffetti und Maderna (Gaz. chim. ital. **37**, II, 13; 1907) und nach Chandelon (Bull. soc. chim. Belg. **28**, 58; 1914) ist die direkte Titrierung der Stickoxyde mit Permanganat wegen der organischen Stoffe nicht anwendbar (vgl. hierzu Bd. I, S. 879).

12. Cellulose (vgl. Bd. IV, Abschnitt Cellulose und Celluloseindustrie).

Die chemische Reinheit und die Art der Vorbehandlung der Cellulose ist von großem Einfluß auf die Beschaffenheit der daraus hergestellten Nitrocellulose, die physikalische Beschaffenheit von großem Einfluß auf den Fabrikationsgang. Die genaue Untersuchung der Cellulose begegnet bei der noch ungeklärten chemischen Konstitution großen Schwierigkeiten; man hat sich daher in der Hauptsache auf konventionelle Methoden geeinigt.

Anforderungen.

a) Baumwolle.

Die Baumwolle wird entweder in gereinigtem oder in ungereinigtem Zustand bezogen. In letzterem Falle wird sie einem Reinigungsverfahren unterworfen, d. h. mit Alkalien entfettet und mit Chlor gebleicht. In diesem Zustand muß sie von gleichmäßiger Beschaffenheit und von weißer Farbe sein. Sie kann entweder aus Rohbaumwollabfällen (Linters) oder aus Baumwollspinnereiabfällen bestehen, soll aber kein Gemenge von beiden sein. Sand, Staub, Papier, Samen und Samenkapseln und sonstige Verunreinigungen darf sie nur in ganz geringen Mengen (in Frankreich 2%) enthalten, auch soll sie frei von den zum Entfetten und Bleichen verwendeten Stoffen (Alkalien, Chlorkalkrückständen usw.) sein. In gerissenem Zustand darf sie Fäden und Knoten nicht enthalten.

In Deutschland ist ein Feuchtigkeitsgehalt von nicht über 9% und ein Fettgehalt von nicht über 0,5% vorgeschrieben. Es dürfen nur Spuren von Chlor und ein 1% nicht übersteigender Aschengehalt vorhanden sein. Die Baumwolle muß ferner eine gute Tauchfähigkeit besitzen, so daß 1 g leicht zusammengedrückt, auf Nitriersäure geworfen, innerhalb von 3 Minuten untersinkt. Außerdem wird sie einem Nitrierungsversuch mit der üblichen Mischsäure unterworfen, wobei sie keine breiige Beschaffenheit annehmen und nicht zur Zersetzung neigen darf. Schließlich darf der Holzgummigehalt, d. h. der Gehalt an in Natronlauge löslichen Bestandteilen nicht über 2% hinausgehen. Andere Fabriken schreiben 5% Feuchtigkeit, 0,2% Fett und 0,1% Asche vor.

In England soll die Rohbaumwolle nach vierstündiger Behandlung im Soxhletapparate mit 100 ccm Äther nicht mehr als 1,1% Fett und

im Luftbade bei 100° getrocknet nicht mehr als 8% Feuchtigkeit abgeben. Sie darf in gut gereinigtem Zustand nicht alkalisch reagieren und soll in destilliertem Wasser binnen zwei Minuten zu Boden sinken, ferner nur Spuren von Chloriden, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure haben. Im Augenblicke der Nitrierung soll die Baumwolle nicht mehr als 0,5% Feuchtigkeit enthalten. Der Aschengehalt soll 0,8% nicht übersteigen.

In Frankreich sind verschiedene Bedingungen vorgeschrieben, je nachdem es sich um Linters oder Spinnereiabfälle handelt: Fett 0,4 bis 1,0 (Linters 0,3) %, Feuchtigkeit 10% (Linters 6%), Asche 0,4 bis 0,6%. Ferner dürfen nur 1% in verdünnter Schwefelsäure (350 ccm auf 215 ccm Wasser) unlöslicher Stoffe und Spuren von Chlor (0,05% als NaCl berechnet) vorhanden sein.

b) Holzzellstoff.

Der Holzzellstoff besitzt ein lockereres Gefüge als die Baumwolle und dadurch eine erhöhte Saugfähigkeit, wodurch aber auch der Säureverbrauch beim Nitrieren größer wird. Er wird vielfach in Form von Krepppapier verwendet.

Er soll eine gute Saug- und Tauchfähigkeit besitzen, so daß 5 g in 4 Minuten durchtränkt sind, ohne breiig zu werden. Auf Trockensubstanz bezogen soll der Aschengehalt 1%, der Fettgehalt 0,5% und der Holzgummigehalt 1% nicht übersteigen.

Untersuchung.

Bei der chemischen Untersuchung verwendet man gleichzeitig einen Vergleichstyp aus chemisch reiner Baumwollcellulose, doch kann als solcher Verbandwatte und Filtrierpapier nicht angesprochen werden, da diese infolge der starken Bleiche große Mengen Oxy- und Hydrocellulose enthalten (Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 521; 1913).

Feuchtigkeit entfernt man am besten durch 24stündiges Trocknen im Vakuumexsiccator, wenn mit dem getrockneten Muster weitere Untersuchungen ausgeführt werden sollen, sonst trocknet man nach Schwalbe (Ber. 40, 1348; 1907) in einer besonderen Probe im Toluoltrockenschrank bei 105–107°. Beim Wägen ist zu beachten, daß die trockene Cellulose äußerst hygroskopisch ist.

Asche bestimmt man wie bei Holzmehl (S. 1235) angegeben.

Chlor weist man nach dem Ausschütteln mit Wasser und Ansäuern durch schweflige Säure mit Jodkalistärke nach.

Alkali und Säure bestimmt man auf ähnliche Weise durch Titrieren mit $n/5$ -Salzsäure oder $n/5$ -Alkali,

Fett, Harz und Wachs (Cutin) durch aufeinanderfolgendes Extrahieren mit Äther, Alkohol, Benzin, die verschiedene Bestandteile ausziehen, so daß jeweils bei den Ergebnissen das Lösemittel anzugeben ist.

Über die Beschaffenheit und mikroskopische Untersuchung der unreifen und toten Baumwollfaser vgl. die Angaben von Herzog (Chem. Ztg. 38, 1089; 1914).

Holzgummi. Der Holzgummi (Xylan) ist als Pentosan ein Bestandteil der Hemicellulose, d. h. des mit verdünnten Säuren leicht hydrolysierbaren Bestandteils der Cellulose. Zur Ermittlung eines Gehalts an solchem werden 15 g getrocknete Baumwolle bei 18–20° C mit 300 ccm genau 5%iger Natronlauge übergossen; die Mischung wird 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann werden 100 ccm des abgesaugten Filtrats mit 200 ccm 95%igem Alkohol versetzt und nach Zusatz von Phenolphthalein und 9,5 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit Normalsalzsäure neutralisiert. Man setzt noch einen Überschuß von mindestens 5 ccm Normalsalzsäure zu und sammelt nach 24stündigem Stehen den Niederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit 95%igem Alkohol und mit Äther aus und wägt nach dem Trocknen bei 100°.

Als Ergänzung zur Bestimmung des schwer charakterisierbaren Holzgummis nimmt man auch eine Bestimmung des Furfurols nach Tollens vor, das sich aus gewissen Bestandteilen der Cellulose bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) bildet. (Vgl. darüber Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 51; 1918.)

Bleichgrad (Oxycellulose). In allen Fällen ist die Ermittlung des Bleichgrades erwünscht, was annähernd mit Hilfe der Schwalbe-Vignonschen Kupferzahl geschehen kann. Über die Ausführung der Methode vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 924; 1910.

Den Grad der Oxycellulosebildung kann man auch colorimetrisch bestimmen, indem man 0,5 g fein verteilte Cellulose 24 Stunden mit 200 ccm einer Lösung von Methylenblau (0,005 g in 100 ccm) digeriert und das noch in Lösung befindliche Methylenblau im Colorimeter von Krüß durch Vergleich mit einer Standardlösung ermittelt.

Hydrocellulose Die Hydrocellulose entsteht neben der Oxycellulose und außerdem bei der Einwirkung von Salz- und Schwefelsäure namentlich beim Erhitzen unter höherem Druck. Als Maßstab dient die „Hydrolysezahl“, die nach Schwalbe und Schrimppf mittels der Kupferzahl nach Kochen mit 5%iger Schwefelsäure ermittelt wird (s. Schrimppf, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **14**, 201; 1919).

Merцерisierungsgrad (Hydratcellulose). Beim Behandeln mit Alkalien (Entfetten) entsteht Hydratcellulose, deren Gehalt die Kupferzahl beeinflusst. Schwalbe bringt daher bei dieser eine Korrektur durch Bestimmung des „Hydratkupfers“, d. h. des aus kalter Fehlingscher Lösung (100 ccm auf 300 ccm Wasser) innerhalb einer $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde festgebundenen Kupfers an. Man kann auch den Mercerisierungsgrad nach Hübner (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 105; 1908) durch Eintauchen in eine Jod-Jodkaliumlösung und Auswaschen colorimetrisch ermitteln oder nach Knecht (Journ. Soc. Dyers a. Colour. **21**, 3; 1905) durch Bestimmen der beim Behandeln mit „Benzopurpurin 4 B“ aufgenommenen Farbstoffmenge mittels Titanchlorür ermitteln.

Über die Bestimmung der Reincellulose und den Nachweis des Lignins, bzw. die Methoxylbestimmung, die nur für unreine und verholzte Faserstoffe in Betracht kommen, vgl. Bd. I, S. 396, Bd. IV Abschnitt „Zellstoff und Zellstoffindustrie“.

13. Glycerin.

Über die Herkunft und Eigenschaften der verschiedenen Sorten des Rohglycerins, die zum Teil erst in den Dynamitfabriken gereinigt und auf chemisch reines sog. „Dynamitglycerin“ verarbeitet werden und über die allgemeinen Eigenschaften des letzteren, sowie über die Bestimmungsmethoden des Glycerins vgl. Bd. III, Abschnitt „Erzeugnisse der Fettindustrie“.

Anforderungen. An die Reinheit des Dynamitglycerins werden besonders hohe Anforderungen gestellt. Es soll vor allem möglichst wasserfrei sein, so daß das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer bestimmt mindestens 1,262 (bei 15,5°, in Österreich 1,260) entsprechend etwa 1% Wasser beträgt. Bei der direkten Bestimmung der Feuchtigkeit soll nicht mehr als 1,5% gefunden werden. Es soll ferner durchsichtig und nur sehr leicht gefärbt sein und darf keine freie Säure, außer Spuren von Fettsäure, enthalten. Es muß frei von Kalk, Schwefelsäure, Salzsäure (nicht mehr als 0,01, in Österreich 0,04% als Natriumchlorid berechnet), Chloriden, Arsen, Zucker und sonstigen Verunreinigungen sein. Auf der Hand verrieben, soll es keinen unangenehmen Geruch, höchstens einen solchen von Caramel haben. Ferner soll es durch Schwefelammon in der Farbe nicht verändert werden und mit Bleiacetat keine Trübung geben. Mit einer 10%igen Lösung von Silbernitrat zu gleichen Teilen gemischt, soll es nach 10 Minuten keine schwarze Färbung zeigen (Arsen). (Anderswo wird verlangt, daß es mit einem Viertel seines Volumens an 10%iger Silbernitratlösung, an einem dunklen Orte aufbewahrt, nach 15 Minuten keine dunkelbraune Färbung annehmen soll und daß mit dem gleichen Volumen normaler Fehlingscher Lösung gemischt, nach 12stündigem Stehen im Dunkeln keine Reduktion infolge der Anwesenheit von Zucker usw. eintritt.) Mit 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure gemischt oder mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt soll es sich nicht oder nur schwach gelb färben und keinen üblen Geruch entwickeln. Beim Abdampfen (bei 160°) soll es nicht mehr als 0,25% Rückstand hinterlassen. Die Asche des Rückstandes soll nicht mehr als 0,05% betragen.

Der Glyceringehalt soll, nach der Acetinmethode bestimmt, mindestens 98,5% (in Österreich 97%) ergeben. Der Verseifungswert soll nicht mehr als 0,1% Natriumoxyd (Na_2O) entsprechen. Manchmal wird verlangt, daß eine 50%ige Lösung mit Untersalpetersäure behandelt und zwei Stunden lang auf einem Wasserbade erhitzt, keinen Niederschlag geben soll, auch wenn sie dann weiter verdünnt wird (Elaïdinprobe auf Fettsäure). Mit einem Teil Salpetersäure und zwei Teilen Schwefelsäure nitriert muß das daraus erzeugte Nitroglycerin sich nach 10 Minuten glatt und ohne Flocken scheiden lassen. Wird das so erzeugte Produkt in Wasser gegossen, so darf sich dieses nicht milchig trüben, während das Nitroglycerin selbst alsbald nach dem Waschen klar werden muß.

Untersuchung. Man prüft auf das spezifische Gewicht in einem Sprengelschen Pyknometer, ferner qualitativ auf Chlorion durch

Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Bariumchlorid, auf Kalk durch oxalsaures Ammon, auf Arsen durch die oben beschriebene Silberprobe.

Die organischen und anorganischen Rückstände werden gefunden, wenn man 25 g Glycerin in einer Platinschale auf dem Sandbade bei 160° langsam erhitzt, bis der Rückstand ziemlich dick geworden ist, dann endgültig in einem Luftbade bei 160° zur Trockne verdampft, wobei man jedoch nach Schalkwijk wiederholt etwas Wasser in den Rückstand spritzt, um Verdicken zu verhindern. Nach Verdampfung zur Trockne kühlt man im Exsiccator und wägt den Rückstand, welcher die Summe der organischen und anorganischen Verunreinigungen ergibt. Hierauf verascht man durch Glühen der Platinschale, besser indem man den erst verkohlten Rückstand mit Wasser auszieht, abfiltriert, das Filtrat eindampft und den hier erhaltenen Rückstand mit dem ausgewaschenen und für sich mit dem Filter veraschten kohlehaltigen Teil vereinigt und nach abermaligem Abkühlen im Exsiccator wägt. Die Asche ist nun die Menge der anorganischen und die Gewichts-differenz die der organischen Verunreinigungen.

Die Feuchtigkeit bestimmt man nach dem Aufsaugen von 1–1,5 g des Glycerins durch 2–3 g von mit Säuren und Wasser gewaschenem und gut getrocknetem Asbest im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

Die quantitative Bestimmung des Chlorions kann nach Sulman und Berry (*The Analyst* 11, 12 ff.; 1886) nur in der Asche (z. B. durch Titrieren) vorgenommen werden, da das Chlorsilber in Glycerin etwas löslich ist.

Die oben angegebene Probe auf Arsen zeigt auch noch andere reduzierende Stoffe (Acrolein, Ameisensäure usw.) an, man prüft daher im besonderen nach Gutzeit, wie dies Bd. I, S. 849 angegeben ist.

Den „Verseifungswert“ ermittelt man durch einstündiges Erhitzen von 100 g Glycerin nach Zusatz von 3 ccm Normalnatronlauge und 200 ccm kochendem Wasser in verkorkter Flasche auf dem Wasserbad und Zurücktitrieren.

Nitrierprobe. Die endgültige Probe auf Brauchbarkeit des Glycerins zur Nitroglycerinfabrikation bildet der Nitrierversuch, den man nach der von Lewkowitsch (vgl. Bd. III, Abschnitt „Erzeugnisse der Fettindustrie“) beschriebenen Methode vornimmt. In dem Scheidetrichter muß sich das Nitroglycerin innerhalb von 10 Minuten glatt und flockenlos unter Bildung einer scharfen Grenzlinie abscheiden. Außerdem wird die Ausbeute bestimmt, indem man die Säure sorgfältig abzieht, das Nitroglycerin wiederholt mit 40–50° warmem Wasser, lauwarmer 2% iger Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat und wieder mit kaltem Wasser so auswäscht, daß im ganzen nicht

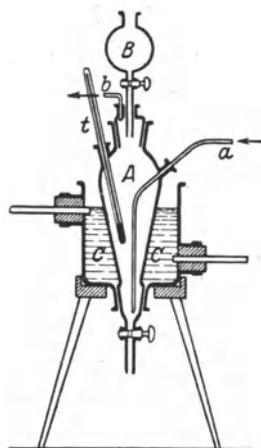


Fig. 2. Glycerinnitrierapparat von Schlegel.

mehr als 1 l Wasser verbraucht wird, und das Nitroglycerin nunmehr in eine 100-ccm-Bürette bringt. Nach halbstündigem Stehenlassen wird abgelesen. Multipliziert man die Zahl der gefundenen Kubikzentimeter mit dem spezifischen Gewicht von 1,600, so erhält man das Gewicht des gebildeten Nitroglycerins, das mindestens 207 bis 210% des angewandten Glycerins betragen soll.

In deutschen Fabriken verwendet man auch kleine Apparate zur Ausführung von Probenitrierungen. Am gebräuchlichsten ist der Apparat von Schlegel (s. Fig. 2), abgeändert durch Nowak (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 1, 23, 191; 1906), welcher von Ephraim Greiner in Stützerbach geliefert wird. Er besteht im wesentlichen aus einem in ein weites Gefäß *C* eingesetzten Scheidetrichter *A* mit Stutzen zur Einführung von Preßluft *a* und für ein Thermometer *t*, während der Glycerineinlauf *B* und der Gasabzug *b* in dem eingeschliffenen Stöpsel angebracht sind. Bei diesem Apparate kann man Kältemischungen oder sehr stark abgekühltes Wasser verwenden, wodurch eine Zersetzung möglichst verhindert wird.

14. Chlorhydrin.

Das Chlorhydrin, der Rohstoff für die Herstellung des Dinitrochlorhydrins, besteht in der Hauptsache aus der α -Verbindung (Chlorpropylen-glykol) neben geringen Mengen der β -Verbindung (Chlortrimethylen-glykol). Ein solcher Gehalt ist nicht unerwünscht, da er das daraus hergestellte Dinitrochlorhydrin schwer gefrierbar macht.

Das Chlorhydrin soll frei von Glycerin, α -Dichlorhydrin, Salzsäure und anderen Chlorverbindungen sein.

Das spezifische Gewicht ist 1,327 (15°).

Von seiner Reinheit überzeugt man sich durch eine Chlorbestimmung (Theorie = 32,09%), die folgendermaßen ausgeführt wird:

200 g des doppelt destillierten Chlorhydrins werden bei 30–35 mm Druck auf 115° erhitzt, um Wasser und Dichlorhydrin zu entfernen. Vom Rückstande werden etwa 0,5 g genau abgewogen und mit 10 ccm einer 15%igen alkoholischen Kalilauge 15 Minuten in einem mit Rückflußrohr versehenen Kölbchen gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit 3–4 ccm Wasser versetzt, noch zwei Minuten gekocht, in ein Becherglas gespült und nach erfolgter Neutralisation durch Salpetersäure mit $n/5$ -Silbernitrat nach Volhard titriert. Aus dem so gefundenen Chlorgehalt wird das Chlorhydrin berechnet. Der Rest wird als Glycerin bezeichnet.

15. Wasser.

Auch an das Wasser, das zum Waschen der Nitrocellulose und des Nitroglycerins verwendet wird, stellt man gewisse Anforderungen, wenn auch früher seine Bedeutung für die Stabilität der genannten Stoffe stark überschätzt worden ist.

Man prüft in der üblichen Weise (s. Bd. I, S. 465 und 486).

Säurehaltiges Wasser ist als schädlich anzusehen, eisenhaltiges für die Herstellung von Kollodiumwollen für technische Zwecke (Films, Lacke usw.) unbrauchbar.

16. Gelatinierungsmittel.

Neben den Rohstoffen ist die Art des Gelatinierungsmittels von Wichtigkeit, weil es die physikalischen Eigenschaften des Pulvers, zum Teil auch die Stabilität beeinflusst.

a) Äthyläther.

Der Äthyläther wird gemeinsam mit Äthylalkohol als Gelatinierungsmittel verwendet. Er soll wasserhell und klar sein und ein spezifisches Gewicht von nicht über 0,722 (15°) und einen Siedepunkt von 34–36° haben. Er soll neutral sein, so daß Wasser, das mit dem 3–4fachen Volumen Äther geschüttelt worden ist, Lackmuspapier nicht rot färbt. Oxydationsprodukte, die sich beim Stehen an der Luft und im Licht bilden, sollen nicht vorhanden sein.

Über die Prüfung vgl. Bd. III.

b) Äthylalkohol.

An den Alkohol werden in Deutschland folgende Anforderungen gestellt: Er muß mindestens 95 Vol.-% oder 92,5 Gew.-% haben, klar, ohne fremdartigen Geruch und farblos sein, und sich mit Wasser ohne Trübung mischen. Der Abdampfrückstand darf höchstens 0,01% betragen. Der Alkohol soll ferner möglichst frei von Säure sein, so daß 200 ccm mit Phenolphthalein als Indicator nicht mehr als 0,8 ccm $n/5$ -Natronlauge verbrauchen. Ferner soll er frei von Methylalkohol, Fuselöl, Acetaldehyd, Furfurol usw. sein.

In einigen Privatfabriken ist ein spezifisches Gewicht von höchstens 0,815 (15°) vorgeschrieben, auch soll der Abdampfrückstand von 1 l nicht mehr als 20 mg betragen.

In Österreich wird 96 vol.-%iger oder 93,9 gew.-%iger Alkohol verlangt, dessen Stärke mit Hilfe des spezifischen Gewichts ermittelt wird, das nicht mehr als 0,8125 (15°) betragen darf.

Über die Untersuchung vgl. Bd. III und IV.

c) Aceton.

Das Aceton ist für schießwollhaltige oder niedrigprozentige Nitroglycerinpulver das wichtigste Gelatinierungsmittel. Beim Stehen am Licht und an der Luft verändert es sich unter Gelbfärbung und Bildung von Essigsäure. Nach Richter (Chem. Ztg. **35**, 1375; 1911) ist es elektrisch erregbar. Über seine sonstigen Eigenschaften vgl. Bd. III.

Anforderungen. Das Aceton muß in Deutschland folgendermaßen beschaffen sein: Es muß wasserhell und klar sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Es soll völlig neutral sein,

so daß 10 ccm durch Phenolphthalein nicht gerötet werden, daß aber bei Zusatz von 1 ccm $n/10$ -Alkali Rötung eintritt. Eine Sublimatlösung darf keine Trübung verursachen. Das Aceton muß sich mit Wasser in jedem Verhältnis ohne Trübung oder Bildung eines Niederschlages (auch nach längerem Stehen) mischen lassen. Es soll ferner möglichst frei von Aldehyd (höchstens 0,1%) und anderen leicht oxydierbaren Bestandteilen sein. Bei der Destillation müssen bis 58° mindestens 95% übergehen, bei der jodometrischen Bestimmung nach Messinger (siehe unten) mindestens 98% gefunden werden. Das spezifische Gewicht soll bei 15° zwischen 0,796 und 0,802 betragen.

In einigen deutschen Privatfabriken soll der Säuregehalt, als Essigsäure berechnet, nicht mehr als 0,005% betragen. Das spezifische Gewicht soll 0,795–0,800 betragen. Bei 56–57° sollen 95 ccm von 100 übergehen.

In Österreich, wo ähnliche Bedingungen gelten, soll der Abdampfrückstand höchstens 0,02 und der Reingehalt, mit dem Thermoalkoholometer bei 15° gemessen, 98% betragen.

In England, wo das Aceton besonders bei der Corditfabrikation gebraucht wird, verlangt man, daß es keine anderen als kleine Mengen normaler Nebenprodukte enthält, der Destillationsrückstand muß demgemäß auch frei von fremden Verunreinigungen sein. Die allgemeinen Bedingungen über Aussehen usw. sind dieselben wie in Deutschland. Das spezifische Gewicht soll bei 15,5° höchstens 0,800 sein. Beim Hinzufügen von 1 ccm einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat zu 100 ccm Aceton bei 15° unter Luftabschluß soll innerhalb von 30 Minuten als Folge der Anwesenheit oxydierbarer Stoffe (Aldehyd usw.) keine Entfärbung eintreten. Der Säuregehalt soll (als Essigsäure berechnet) nicht mehr als 0,005%, der Kohlensäuregehalt nicht mehr als 0,002% betragen (siehe unten).

Ähnliche Bedingungen gelten in Frankreich und Belgien. Der Acetongehalt soll dort mindestens 98% betragen. Bei der Destillation sollen bis 59° 95% übergehen.

Untersuchung. Zur Bestimmung des Säuregehaltes verdünnt man 50 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser, dessen Neutralität man vorher bestimmt hat, und titriert mit $n/100$ -Natronlauge und Phenolphthalein. 1 ccm entspricht 0,006 g Essigsäure. Nach Marshall geschieht die Titration auf starke Säuren am besten mit p-Nitrophenol und Alkali, dagegen auf schwache Säuren nach 5–10 Minuten langem Kochen, und auf Kohlensäure unmittelbar (ohne Erwärmen) mit Phenolphthalein und Natronlauge.

Die Bestimmung des Aldehyds erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g kristallisiertem Silbernitrat, 3 g Ätznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spez. Gew.) und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt wird. Diese Lösung hält sich im Dunkeln längere Zeit. 10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destilliertem Wasser und mit 2 ccm Silberlösung versetzt und eine halbe Stunde lang im Dunkeln bedeckt stehen gelassen. Hierauf gießt man die Flüssigkeit vom reduzierten Silber ab und prüft mit Hilfe einer verdünnten

Lösung von möglichst hellem Schwefelammon, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1%. Der Silberüberschuß zeigt sich auch durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit an.

Die Destillationsprobe muß mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden, um ein genaues Resultat zu geben. Man wägt 80–100 g Aceton in ein getrocknetes Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt ein, stellt es auf eine 20 ccm im Quadrat große und 5 mm dicke Asbestplatte, in deren Mitte ein Loch von 20–25 mm herausgeschnitten ist, und erhitzt mit freier Flamme. Da das Kölbchen etwa 40 mm Durchmesser am Boden hat, so steht es mit Ausnahme des von der Flamme berührten Loches auf allen Seiten auf der Asbestplatte auf und ist gegen die Erhitzung durch Strahlung geschützt. Das Destillat wird in einem trockenem tarierten Fläschchen aufgefangen und gewogen. Aus den angewendeten und erhaltenen Mengen kann man den Prozentsatz des bei der Siedetemperatur übergegangenen Produktes leicht berechnen.

Zur Reingehaltsbestimmung bedient man sich vielfach noch der gewichtsanalytischen Methode von Krämer (Ber. 13, 1000; 1880). Über ihre Ausführung siehe die früheren Auflagen dieses Werkes. Vorzuziehen ist aber die jodometrische Bestimmung nach Messinger (Ber. 21, 3366; 1888), die ebenso wie die Methode von Krämer auf der Liebenschenschen Reaktion (Lieb. Ann. Suppl. 7, 218, 377; 1870) beruht:

Zur Ausführung der Bestimmung werden 2 g genau abgewogen und mit 500 ccm Wasser verdünnt. Von dieser Lösung werden 10 ccm in einem Kolben mit 25 ccm Normalalkali und unter Umschütteln mit 50 ccm n_{10} -Jodlösung versetzt. Nach 15–20 Minuten langem Stehenlassen, wobei ebenfalls öfter geschüttelt wird, wird ein Überschuß von Normalschwefelsäure zugesetzt (26 ccm) und das ausgeschiedene Jod mit n_{10} -Thiosulfatlösung, zuletzt unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator titriert; erforderlichenfalls titriert man mit n_{10} -Jodlösung zurück. 1 Mol. in Jodoform übergeführtes Aceton entspricht 6 Atomen Jod, es müssen also mindestens 40,5 ccm n_{10} -Jodlösung bei dem Versuch verbraucht werden.

Über die weitere Untersuchung vgl. auch Bd. III.

17. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole.

Als Rohstoffe für die Herstellung der besonders als militärische Sprengstoffe Verwendung findenden aromatischen Nitroverbindungen kommen Benzol, Toluol und Naphthalin und weiter Phenol und Kresol in Betracht. Das Benzol dient weniger zur unmittelbaren Herstellung des nur in Kriegszeiten verwertbaren Dinitrobenzols, als vielmehr als Ausgangsstoff für das synthetische Phenol (über Benzolsulfosäure) und das Dinitrochlorbenzol, aus dem weiterhin das Dinitrophenol (für Pikrinsäure) und mit Hilfe von Methylalkohol und Alkali das Dinitroanisol, mit Hilfe von Anilin das Dinitrodiphenylamin und mit Hilfe von Natriumthiosulfat über das Trinitrochlorbenzol das Hexanitro-

diphenylsulfid gewonnen wird. Die mit Hilfe dieser letzten drei Zwischenprodukte hergestellten Sprengstoffe Trinitroanisol, Hexanitrodiphenylamin und Hexanitrodiphenylsulfid treten aber an Bedeutung gegenüber Trinitrotoluol und Pikrinsäure zurück. Das gleiche ist mit dem Trinitrokresol und dem nitrierten Naphthalin der Fall. Einige Bedeutung hat neuerdings auch das Trinitromethylnitramin (Tetranitromethylanilin, abgekürzt „Tetryl“) für Zündmittel (Sprengkapselfüllung) gewonnen, als dessen Ausgangsstoff Dimethylanilin verwendet wird.

Von weiteren weniger wichtigen Kohlenwasserstoffen sind zu nennen das Xylol und andere Bestandteile der Solventnaphtha, wie Cumol, Mesytilen und Pseudocumol, die aber nur eine ganz geringe Rolle spielen.

a) Benzol.

In der Regel wird Reinbenzol (s. Bd. III) verwendet. Es soll wasserhell, farblos und von neutraler Reaktion sein. Bei der Destillation sollen von Siedebeginn an 90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° C überdestillieren. Nicht nitrierbare Kohlenwasserstoffe dürfen nicht in größerer Menge vorhanden sein. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen darf nicht größer sein als einem Verbrauch von 0,5 g, nach strengeren Anforderungen 0,3 g Brom auf 100 ccm Benzol entspricht. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter + 5° (Bestimmung s. unter Campher), das spezifische Gewicht nicht unter 0,880 (nach strengeren Anforderungen 0,883 bei 15° C) liegen.

Über die Untersuchung vgl. Bd. III, sowie die nachstehend sinngemäß anzuwendenden Vorschriften für Toluol. Bezüglich der Destillationsprobe ist zu bemerken, daß manche Fabriken statt der Kupferblase einen Glaskolben von bestimmten Abmessungen vorziehen, um den Beginn des Siedens und die siedende Flüssigkeit besser beobachten zu können und daß als Anfangstemperatur vielfach der Augenblick angesehen wird, in dem nicht der erste, sondern der fünfte Tropfen aus dem Kühlrohr in die Vorlage übergeht, als Endtemperatur diejenige, bei der Dämpfe (Nebel) im Kolben auftreten. Der Spielraum (fünf Tropfen) beim Siedebeginn ist deshalb erforderlich, weil ein geringer Feuchtigkeitsgehalt das Ergebnis beeinflusst.

Vielfach ist auch eine Nitrierprobe vorgeschrieben, die folgendermaßen ausgeführt wird:

500 g des Benzols werden mit 1250 g Nitriersäure, bestehend aus gleichen Teilen Schwefelsäure (ca. 66° Bé) und Salpetersäure (45° Bé), bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur nitriert. Es geschieht dies in einem Rundkolben, durch dessen Stopfen ein bis in die Flüssigkeit reichendes Thermometer, ein Rührer, ein Tropftrichter und ein 50 cm langer Rückflußkühler hindurchgehen. Tropftrichter und Kühler dürfen nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Die Säure darf nur tropfenweise unter sehr kräftigem Rühren zugegeben werden, und es ist durch Kühlen in Eiswasser darauf zu halten, daß die Temperatur von 10° nicht überschritten wird. Ist alle Säure eingetragen, so wird noch eine Stunde lang gerührt. Nach dem Nitrieren wird die absitzende Säure abgezogen,

das rohe Nitrierprodukt alkalisch gemacht (unter Zusatz von 500 ccm Wasser) und die Gesamtmenge der Destillation in einem schwachen Wasserdampfstrom mit aufgesetzter Destillierhaube so lange unterworfen, bis das übergelagerte Öl im Wasser untersinkt. Das Übergelagerte wird vom Destillatwasser geschieden und in einem graduierten Zylinder mit derselben Nitriersäure erschöpfend behandelt. Die unterste der drei Schichten stellt das Nitrierprodukt (Nitrobenzol), die oberste dagegen das Unnitrierbare dar, welches unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts (Mittel 0,73) auf Gewichtsprozente umgerechnet wird.

b) Toluol.

Besonders scharfe Bedingungen gelten auch für das Toluol und diese Forderung ist nicht unberechtigt, nachdem die Kriegserfahrungen gezeigt haben, daß die Nitrierung des Toluols zu Trinitrotoluol bei der mit großen Mengen, starken Säuren und hohen Temperaturen gearbeitet wird, keineswegs so ungefährlich ist, wie man vor dem Kriege angenommen hatte.

Anforderungen. Die allgemeinen Anforderungen bezüglich des Aussehens und der Siedegrenze sind dieselben wie bei Benzol. Außerdem wird verlangt, daß Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Toluol geschüttelt, sich nur schwach gelb färbt; beim Erwärmen soll es sich in der Schwefelsäure vollständig lösen (s. Sulfurierungsprobe). Nicht nitrierbare Kohlenwasserstoffe sollen höchstens 1,5% vorhanden sein, ungesättigte nicht mehr als einem Verbrauch von 0,25 g Brom auf 100 ccm (s. Bromierungsprobe) entspricht. Das spezifische Gewicht soll nicht unter 0,870 (chemisch rein 0,8728) (15°) liegen.

Über die **Untersuchung** vgl. die Angaben bei Benzol. Im besonderen ist noch folgendes zu erwähnen:

Bei der Ausführung der Bromierungsprobe (s. Bd. III) ist die Einwirkung von Licht zu vermeiden. Nach dem Schütteln läßt man noch $\frac{1}{2}$ Minute stehen. Den Endpunkt der Reaktion stellt man durch Tupfen eines Tropfens auf frisch bereitetes Jodzinkstärkepapier (Blaufärbung) fest. Das obenauf schwimmende Öl zeigt eine mehr oder weniger orangerote Färbung, was eine gewisse Ungenauigkeit mit sich bringt. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron hat daher eine Titrationsmethode ausgearbeitet, die folgendermaßen ausgeführt wird:

10 ccm Toluol und 20 ccm 20%ige Schwefelsäure werden in eine Glasstöpselflasche von ca. 75 ccm Inhalt gebracht. Dann fügt man eine durch eine Vorprobe ermittelte angenäherte Menge $n/_{10}$ Kaliumbromidbromatlösung zu, schüttelt 5 Minuten lang um und läßt nach dem Schütteln $\frac{1}{2}$ Minute stehen. Beim Schütteln und Stehenlassen ist die Einwirkung des Lichtes zu vermeiden; es geschieht dies am besten, wenn man die Stöpselflasche in ein dunkles Tuch einwickelt. Man setzt 0,5 g Jodkalium zu und schüttelt kräftig um. Die dem Brom äquivalente Menge abgeschiedenen Jods löst sich in dem Toluol mit rotvioletter Farbe. Man gibt nun so lange $n/_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zu,

bis die Probe nach kräftigem Umschütteln farblos geworden ist. Der Umschlag der Färbung bzw. der Entfärbung ist sehr scharf. Teile eines Tropfens beider Lösungen genügen, um einen solchen erkennbar zu machen. Die bis zur Farblosigkeit verbrauchten Kubikzentimeter der n_{10} -Natriumthiosulfatlösung sind von den verbrauchten Kubikzentimetern der n_{10} -Bromid-Bromatlösung abzuziehen.

Diese Methode verdient insofern den Vorzug vor der vorhergehenden als hierbei der wirkliche Verbrauch an Brom ermittelt wird, worauf es schließlich bei der Bewertung des Reintoluols ankommt. Gleich gute Resultate erhält man, wenn bei der Titration nur so viel n_{10} -Bromid-Bromatlösung zugegeben wird, bis ein Tropfen der Probe, auf angefeuchtetes Papier gebracht, die Jodreaktion zeigt. Das obenauf schwimmende Öl ist in diesem Falle schwach strohgelb gefärbt. Das Zurücktitrieren mit n_{10} -Natriumthiosulfatlösung ist jedenfalls vorzuziehen, da man mit der Zugabe von n_{10} -Bromid-Bromatlösung nicht so vorsichtig zu sein braucht.

Zur Untersuchung auf Fettkohlenwasserstoffe (Paraffine) benutzt man manchmal auch die Sulfurierungsprobe von Krämer und Spilker (s. Bd. III).

Die Nitrierungsprobe wird, wie dies bei Benzolan gegeben wurde, ausgeführt. Mitunter nitriert man auch 1 kg Toluol (Häussermann). Man nitriert zu Mononitrotoluol unter Verwendung der üblichen Nitriersäure.

c) Naphthalin.

An das Naphthalin, das nicht nur als Rohstoff für Nitronaphthaline, sondern auch manchmal als Ersatz für Campher (s. diesen) und als Zusatz zu Sprengmitteln gebraucht wird, werden in der Sprengstoff-fabrikation dieselben Anforderungen wie an dasjenige für Farbstoffe gestellt (s. Bd. III).

d) Phenol.

Auch das Phenol, die „krystallisierte Carbonsäure“ des Handels, ist leicht einigermaßen rein zu erhalten. Es enthält aber stets etwas Wasser und Kresol. Das reinste natürliche Handelsphenol, das meist verwendet wird, hat einen Schmelzpunkt von $39,5^{\circ}$, während das chemisch reine bei 41° schmilzt. Vielfach zieht man wegen des geringeren Salpetersäureverbrauchs und der größeren Gewähr für die Reinheit der daraus hergestellten Pikrinsäure das synthetische Phenol mit einem Schmelzpunkt von $40,5^{\circ}$ vor.

Beim Stehen, namentlich im Licht, nimmt auch das reinste Phenol eine rötliche Färbung an, an der Luft zieht es wegen seiner Hygroskopizität Wasser an.

Anforderungen. Für die Prüfung auf Reinheit ist der Schmelz-, besser Erstarrungspunkt (Ausführung s. S. 1230), die beste Gewähr. Außerdem soll sich das Phenol in 10 $\%$ iger Natronlauge und in Wasser (1:15) klar lösen (Kohlenwasserstoffe und Kresol). Auch der reine

aromatische Geruch ist eine gute Gewähr für die Reinheit. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad darf nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterbleiben.

Untersuchung. Beimengungen. Das reine Handelsphenol enthält, wie bereits erwähnt, stets etwas Wasser und Kresole. Beide machen sich durch einen erniedrigten Schmelzpunkt, merkliche Mengen der letzteren auch durch Trübung bei der Wasserlöslichkeitsprobe kenntlich. Krystallisiertes Phenol kann bis 5% Wasser enthalten. 1–2% Wasser werden beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Äther angezeigt.

Ein sicherer einfacher chemischer Nachweis der Kresole ist trotz verschiedener Angaben nicht möglich. Über den Nachweis des m-Kresols s. unten.

Die Bestimmung des Wassers kann man nach Schryver (Journ. Chem. Soc. 18, 553; 1899) durch Trocknen des Phenols in benzolischer Lösung mit entwässertem Acetat und Ermittlung des Phenolgehalts aus dem bei Zusatz von Natriumamid entwickelten Ammoniak vornehmen. Ferner kann die Methode von Lambris (Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, 24; 1913) benutzt werden, welche auf der Absorption mit Phosphor-pentoxyd und nachträglicher Bestimmung des gleichfalls absorbierten und mit Wasserdampf übergetriebenen Phenolanteils nach Koppeschaar beruht.

Eine Bestimmungsmethode der im Phenol vorhandenen Kresole ist nicht bekannt. Auf dem Umwege über das Trinitrokresol kann wenigstens das m-Kresol nach der von Kast angegebenen Methode (s. S. 1271) bestimmt werden.

e) Kresol.

Über die Beschaffenheit des Kresols und über die Bestimmung des Metakresols, das den eigentlichen Rohstoff für das Trinitrokresol bildet, vgl. Bd. III.

Für die Trinitrokresolfabrikation aus gewöhnlichem technischem m-Kresol soll die Ausbeute bei der Nitrierung wenigstens 100% des angewandten Kresols, entsprechend 60% Kresol im Gemisch, betragen. Das 90%ige liefert 150–160% Trinitrokresol. Im übrigen vgl. am angegebenen Ort.

f) Xylol und Solventnaphtha.

Die Untersuchung wird wie bei Benzol und Toluol vorgenommen. Das Xylol soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Das spezifische Gewicht soll 0,867–0,869 betragen.

Bei der Schwefelsäureprobe soll die Gelbfärbung nicht stärker sein als 1 g Bichromat in 1 l 50%iger Schwefelsäure entspricht. Der Bromverbrauch soll nicht über 1 g auf 100 ccm sein. Bei der Destillation sollen mindestens 90% zwischen 136 und 140°, der Rest darüber übergehen. Bei unreinerem Produkt kann der Bromverbrauch bis 2,5 g gehen und der Siedepunkt von 90% der Flüssigkeit zwischen 120 und 145° liegen.

Für Solventnaphtha I liegt das spezifische Gewicht bei 0,8451, während die Siedegrenze für 90% bis 160° geht, bei Solventnaphtha II sind die entsprechenden Zahlen 0,8453—0,8455 und 175°.

g) Dimethylanilin.

Das Dimethylanilin ist eine klare gelbe bis bräunliche Flüssigkeit, die bei 190° siedet, und zwar sollen 95% zwischen 190 und 191° übergehen. Es soll sich in Alkohol klar lösen. Über Untersuchung vgl. Jones (Journ. Soc. Dyers a. Colour. 35, 43; 1919).

18. Zusätze und Stabilisatoren.

a) Campher.

Der Campher wird sowohl in natürlicher als auch synthetischer Form als Zusatz zu rauchschwachem Nitrocellulosepulver verwendet. Er dient zur Herabsetzung der Explosionstemperatur und zur Regelung der Verbrennungsgeschwindigkeit. Kollodiumwolle gelatiniert er in hervorragendem Maße beim Erwärmen und in alkoholischer Lösung. Außerdem übt er eine stabilisierende Wirkung aus. Über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften vgl. Bd. IV.

Anforderungen. Der Campher muß sich leicht und farblos in Ätheralkohol lösen und darf dabei nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterlassen. Beim Erwärmen im Reagensglas muß er eine farblose klare Schmelze geben und sich bei stärkerem Erhitzen ohne wesentlichen Rückstand verflüchtigen. Beim Veraschen dürfen nur Spuren anorganischer Stoffe hinterbleiben. Der Schmelzpunkt soll in ungetrocknetem Zustand nicht unter 173—175° liegen, d. h. der Campher soll nicht unter 173° anfangen zusammenzusintern und nicht unter 175° vollständig geschmolzen sein.

Untersuchung. (Vgl. auch Crane und Joyce, Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 386; 1907; Baselli, Giorn. farm. Trieste 1907, 2 und Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 431; 1907.)

Den Abdampfdruck bestimmt man bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen.

Auf Säure prüft man durch Eintragen der alkoholischen Lösung in Wasser und Titrieren.

Mechanische Verunreinigungen. Die Bestimmung des Sublimations- und Lösungsrückstands in Äther und Alkohol geschieht in üblicher Weise. Außer diesen Rückständen ist nach Lenz (Arch. Pharm. 249, 286; 1911) die Menge des in 10 Teilen 38%iger Salzsäure Unlöslichen ein guter Maßstab zur Schätzung der Verunreinigungen.

Wasser läßt sich an der beim Lösen in Petroläther auftretenden Trübung erkennen und abscheiden. An Stelle des Schmelzpunkts bestimmt man besser den Erstarrungspunkt. Man kann dazu den Apparat von Shukoff (s. Bd. III) verwenden, doch genügt auch ein einfaches Reagensglas von 25 mm Weite, in dem man unter Verwendung eines Glycerinbades so viel Campher (etwa 30 g) schmilzt, daß das Queck-

silbergelbes eines eingetauchten Thermometers, das als Rührer benutzt wird, um etwa 2 cm von der Schmelze überragt wird. Man läßt dann unter stetem ganz langsamem Umrühren mit dem Thermometer erkalten, wobei man Sorge trägt, daß die Wände des Reagensglases nicht von dem Thermometer berührt werden. Das Thermometer fällt anfangs, steigt dann aber, sobald die Masse zu erstarren beginnt, und bleibt längere Zeit auf demselben Temperaturpunkt stehen. Dieser Punkt ist der Erstarrungspunkt. Als Thermometer benützt man ein in halbe Grade geteiltes Instrument, bei dem die Zehntelgrade mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden können. Zur Einleitung der Erstarrung impft man erforderlichenfalls die Schmelze mit einem Krystall.

Über die Unterscheidung des natürlichen vom synthetischen Campher und die Bestimmung des Drehungsvermögens bei ersterem vgl. Bd. IV.

b) Diphenylamin.

Das Diphenylamin ist eines der besten Stabilisierungsmittel, weil es die bei der Zersetzung der Salpetersäureester gebildeten Stickoxyde bindet und weil es sich infolge seiner Leichtlöslichkeit in den üblichen Gelatinierungsmitteln sehr gleichmäßig im Pulver verteilen und durch Wasser nicht auswaschen läßt. Für Nitroglycerinpulver ist es nicht gut verwendbar, weil es zusammen mit dem Nitroglycerin eine Lösung bildet, die aus dem Pulver ausschwitzt. Über seine Eigenschaften vgl. Bd. III und IV.

Anforderungen. Abgesehen von den allgemeinen Anforderungen (s. Bd. IV) soll das Diphenylamin so beschaffen sein, daß es höchstens 0,02% Lösungsrückstand hinterläßt und zwischen 52 und 54° schmilzt (Bestimmung des Erstarrungspunktes, wie bei Campher). Beim Schütteln von 0,2 g mit 2 ccm verdünnter (1:5) und 20 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure soll eine klare, farblose oder höchstens schwach grün schillernde Lösung entstehen.

In Frankreich soll das Diphenylamin kein Chlor, höchstens 0,01% Anilin u. ä. enthalten und neutral sein.

Über seine Bestimmung siehe unter „Rauchschwaches Pulver“, S. 1280.

c) Substituierte Harnstoffe (Carbamide).

Die besonders für Nitroglycerinpulver (s. Diphenylamin) als Stabilisierungsmittel wichtigen substituierten Harnstoffe, von denen namentlich der symmetrische Diäthyldiphenylharnstoff als „Centralit I“, der Dimethyldiphenylharnstoff als „Centralit II“ und der asymmetrische Diphenylharnstoff als „Akardit“ gebraucht werden, wirken nicht nur wegen der Nitrierbarkeit der Phenylgruppen, sondern auch wegen ihres Gehalts an Harnstoff stabilisierend. Der letztere bildet mit salpetriger Säure Kohlensäure und Stickstoff, mit Salpetersäure Kohlensäure und Ammonnitrat. Diese substituierten Harnstoffe sind farblose, wohl krystallisierte Verbindungen. Die Centralite sind mit Wasserdampf

unmittelbar, das Akardit nach Überführung mit Natronlauge als Diphenylamin flüchtig und sublimierbar. Die ersteren sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in kaltem Zustand, das letztere nur in warmem Zustand leicht löslich, und alle in Wasser unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Bleisuperoxyd geben sie charakteristische Färbungen (Bülow'sche Reaktion s. Tafel, Ber. 25, 412; 1892; Beissenhirtz'sche Reaktion, Lieb. Ann. 87, 376; 1855).

Anforderungen. Vom Centralit I wird ein Erstarrungspunkt von mindestens 70° ($F = 79^{\circ}$), vom Centralit II ein solcher von 120° ($F = 121,5^{\circ}$), vom Akardit ein solcher von 186° ($F = 189^{\circ}$) verlangt. Die übrigen Anforderungen sind dieselben wie beim Campher.

Untersuchung. Über Erstarrungspunkt und sonstige Untersuchung siehe unter Campher und Diphenylamin. Flüchtige Bestandteile bestimmt man durch 24stündiges Stehenlassen einer abgewogenen Menge von 10 g über Chlorcalcium.

d) Vaseline.

Das Vaseline wird besonders in England als Zusatz zu Cordit, und zwar in Form des Rohproduktes (mineral jelly) zur Verhinderung metallischer Ablagerungen im Lauf, zur Herabsetzung der Explosions-temperatur und Erosionswirkungen und als Stabilisator gebraucht.

Über seine Eigenschaften, Zusammensetzung und allgemeine Untersuchung vgl. Bd. III.

Anforderungen. Das Vaseline soll frei von fremden Bestandteilen, Schuppen und Flecken sein, einen Flammpunkt von mindestens 205° haben und bei 38° mit dem Aräometer nicht weniger als 0,87 spez. Gew. zeigen. In einer offenen Schale über kochendem Wasser oder im Trockenschrank bei $94-95^{\circ}$ erhitzt, soll es innerhalb von 12 Stunden nicht mehr als 0,2% verlieren. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 30° sein. Ferner soll das Vaseline keine festen mineralischen Bestandteile enthalten und frei von Säure sein. Verseifbare Fette, Teer und Harzsubstanzen darf es nicht enthalten. In Österreich wird verlangt, daß es sich vollkommen in Benzol löst, nicht über 0,2% Aschengehalt besitzt, daß bei 70° keine Entmischung eintritt und daß die Viscosität im Englerschen Viscosimeter (s. Bd. III) mindestens 200 Sekunden beträgt.

In manchen Fabriken ist als Höchstgrenze an Säure (durch Titrieren nach Ausschütteln mit warmem Wasser bestimmt und als Essigsäure berechnet) ein Gehalt von 0,005% vorgeschrieben.

e) Paraffin.

Das Paraffin wird als minderwertiger Ersatz für Campher und Vaseline, als Zusatz zu Sprengmitteln und als Hilfsstoff zum Abdichten von Patronen und Sprengkörpern meist in Form des Hartparaffins (Schmelzpunkt $50-55^{\circ}$) verwendet. Es muß möglichst durchscheinend, von weißer Farbe, geruch- und geschmacklos, frei von mechanischen Ver-

unreinigungen und von Säure sein, den vorgeschriebenen Schmelzpunkt (der je nach der Verwendungsart wechselt) besitzen und innerhalb enger Grenzen schmelzen. In Schwefelkohlenstoff und Aceton soll es vollständig löslich sein. Der Aschengehalt soll nicht über 0,1% betragen. Über Arten, Eigenschaften, Untersuchung s. Bd. III.

f) Natrium- und Ammoniumoxalat.

Natrium- und Ammoniumoxalat dienen als Mittel zur Beseitigung des Mündungsfeuers bei rauchschwachem Pulver und als Zusatz für schlagwetterssichere Sprengmittel.

Sie sollen von rein weißer Farbe und frei von mechanischen und sauren Verbindungen, Chloriden, Sulfaten und Metallverbindungen sein.

Die Untersuchung geschieht wie bei Kalisalpeter.

Ammoniumoxalat (mit 1 Mol. Krystallwasser, das schon bei Zimmertemperatur entweicht), wird auch auf Glührückstand und auf Wassergehalt durch Acetylenentwicklung mit Calciumcarbid geprüft (P. Dupré, *The Analyst* **30**, 266; 1905).

Auf Reinheit prüft man durch Titrieren mit Permanganat.

g) Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat wird sowohl in wasserhaltigem als auch calciniertem Zustand als Zusatz zu Schießbaumwolle, rauchschwachem Pulver und Sprengmitteln, als Entsäuerungsmittel und als Filtermaterial bei der Nitroglycerinfabrikation verwendet. Es ist auf die chemische Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur von günstigem Einfluß, bei höherer Temperatur (Stabilitätsprüfung) tritt jedoch namentlich in Gegenwart von Wasser eine verseifende Wirkung ein.

Anforderungen. In Deutschland ist beim calcinierten Produkt für den Wassergehalt 1%, für den Reingehalt 98% vorgeschrieben. Für die Nitroglycerinfiltration soll es möglichst wasserfrei (0,5%) sein, wenig Chlornatrium (1%), wenig in Wasser unlösliche, in Salzsäure lösliche Erdalkalicarbonat (0,3%) und wenig in Salzsäure unlösliche Bestandteile (0,1%) enthalten.

In Österreich sind als Reingehalt 99%, an Natriumsulfid nicht mehr als 0,1%, Natriumsulfat 0,2%, Natriumchlorid 0,25%, Eisenoxyd 0,1%, unlöslichem Rückstand 0,1% vorgeschrieben.

Untersuchung. Bei Vorhandensein sehr geringer Mengen von Verunreinigungen genügt die Bestimmung des alkalimetrischen Werts des Rückstands in geglühtem Zustand.

Im übrigen vgl. Bd. I, S. 950.

h) Natriumbicarbonat.

Das Natriumbicarbonat dient denselben Zwecken wie das Natriumoxalat. Außerdem wird es als Stabilisator verwendet. Es hat den Vorzug vor dem Monocarbonat, daß es nicht unmittelbar verseifend wirkt. Es enthält aber auch in reinstem Zustand nicht weniger als 0,2% an diesem.

Anforderungen. Für die Pulverfabrikation soll das Salz fein gepulvert (höchstens 0,1 mm) sein, mit Wasser eine klare Lösung geben, möglichst wenig Carbonat enthalten und etwa 99% Reingehalt besitzen.

Beim Erhitzen soll eine Ammoniakentwicklung nicht nachweisbar sein. Carbonate und Sulfate von Erd- und Schwermetallen sollen nur in Spuren, Chloride (als Natriumchlorid berechnet) nicht mehr als 0,05% vorhanden sein.

Untersuchung. Außer auf die üblichen Verunreinigungen (s. Bd. I, S. 965) prüft man auch auf Arsen mit Silbernitrat (ebenda S. 849).

i) Schlämmkreide.

Die sog. Schlämmkreide wird der Nitrocellulose als Stabilisierungsmittel zugesetzt. Sie soll trocken, von natürlicher weißer Farbe sein und darf nicht mehr als 3% in Salzsäure unlösliche Beimengungen enthalten. Bei der Titration mit Salzsäure und Methylorange soll sie, auf Calciumcarbonat berechnet, mindestens 95% ergeben.

Lösliche Salze bestimmt man durch Auskochen mit kohlenstofffreiem Wasser.

Auf die übrigen Metallsalze prüft man nach dem Lösen in Essigsäure.

19. Graphit.

Der Graphit dient zum Glätten und Leitendmachen der Oberfläche der Pulverkörner, wodurch die Entzündung verlangsamt und die Ladefähigkeit erhöht wird. Er muß dem Pulver einen gut haftenden Überzug und eine gleichmäßig dunkle Färbung erteilen und daher äußerst fein gemahlen sein. Beim Zerreiben zwischen den Fingern muß er sich fettig anfühlen. Er muß ferner möglichst frei von Silicaten, Schwefel und Säure sein.

Der Aschengehalt, der auf dem Gebläse im schief gelegten Tiegel durch Glühen bestimmt wird, soll im Mittel höchstens 25%, nach anderer Vorschrift sogar nur 15% betragen.

Silicate bestimmt man durch Abrauchen der Asche mit Flußsäure.

Schwefel nach Eschka (Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 498; 1873) durch Erhitzen mit gebrannter Magnesia und Natriumcarbonat, dann nach Cibulka (Chem. Ztg. **34**, 757; 1910) mit Wasserstoffsperoxyd und Titrieren der gebildeten Schwefelsäure.

Über Nachweis von Koks, Kohle, Ruß siehe die Angaben von Donath und Lang (Stahl und Eisen **34**, 1757; 1914).

20. Kieselgur.

Die Kieselgur wird gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel gefunden. Sie wird vor dem Gebrauch geschlämmt, geglüht und sehr fein gesiebt.

Anforderungen. Unter dem Mikroskop stellt sich die Kieselgur als eine Ansammlung von Diatomeenpanzern dar, deren Güte (Aufsaugefähigkeit) von dem Gehalt an röhrenförmigen Bestandteilen abhängt.

Sie soll ferner von weißer bis schwach rötlicher Farbe sein und nicht mehr als 1% Feuchtigkeit, höchstens 5% Sand und wenig organische Bestandteile enthalten, säurefrei sein und eine gute Aufsaugefähigkeit besitzen.

Untersuchung. Den Sandgehalt findet man durch wiederholtes Aufrühren von 50 g Kieselgur mit Wasser in einem Becherglas und Abschlämmen. Mitunter wird auch der nach 3 Minuten entstehende Niederschlag mit einem Holzpistill, in einer Reibschale zerrieben und schließlich aller Sand auf einem Filter gesammelt, schwach gegläht und gewogen.

Auf Schwefelsäure prüft man durch Auskochen mit Wasser und Titrieren.

Den Gehalt an organischen Bestandteilen findet man durch Glühen, anorganische Stoffe wie Eisenoxyd, schwefelsaure Tonerde und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise.

Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglycerin mit einer gewogenen Menge Kieselgur, Einfüllen der Mischung in eine beiderseits offene, auf einem Stück Pergamentpapier stehende Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Bei einem beliebig gewählten Gewichte, gewöhnlich 10 kg pro Quadratzentimeter bei 10 cm Höhe der Mischung, soll kein Nitroglycerin austreten.

Schließlich prüft man auch mit Hilfe der Abelschen (Jodkali-) Probe nach dem bei Dynamit angegebenen Verfahren.

21. Holzmehl.

Anforderungen. Holzmehl wird als Zumischpulver zu Dynamit, Ammonsalpeter-, Flüssigluf- und Schwarzpulver-Sprengmitteln verwendet. Es soll frei von Säure und aus weißem, möglichst harzfreiem (jungem) Fichtenholze hergestellt sein. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muß ferner frei von Verunreinigungen, besonders Sand, sein und darf weder Nägel noch andere Metallteile enthalten. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5% nicht überschreiten. Es muß von solchem Feinheitsgrade sein, daß es durch ein Sieb von 20 Maschen, aber nicht mehr als bis zu einem Drittel durch ein solches von 40 Maschen auf den Zentimeter geht. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen noch zu starker Hitze ausgesetzt werden, damit keine Essig- oder andere Säure oder sonst unerwünschte flüchtige Bestandteile darin enthalten sind.

Beim Veraschen darf es nicht mehr als 0,5%, nach der Extraktionsmethode in Österreich nicht mehr als 1,5% Rückstand hinterlassen.

Untersuchung. Den Feuchtigkeitsgehalt ermittelt man durch 2stündiges Trocknen bei 100°.

Die Asche bestimmt man entweder durch Verbrennen von 10 g im Tiegel oder nach der Extraktaschenmethode durch Verkohlen, schwaches Glühen, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser, Filtrieren, Trocknen und Veraschen des Filtrierrückstands nach Zugabe des Filtrats

und Eindampfen. Zuletzt wird bei schwacher Rotglut unter Zusatz von Ammoncarbonat schwach geblüht.

Das Harz findet man durch Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat.

Auf Verbrennlichkeit prüft man durch Mischen von 1 Teil Holzmehl mit 3 Teilen Kalisalpeter in einem Holzmörser und Verbrennen in einem leicht bedeckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10% betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Teiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Entzünden an einem Ende beobachtet.

22. Getreidemehl.

An das Getreidemehl werden bezüglich des Gehalts von Feuchtigkeit, Asche, mechanischen Verunreinigungen ähnliche Anforderungen wie an das Holzmehl gestellt. Außerdem soll es keinen Modergeruch besitzen.

23. Naphthalinruß.

Der für Flüssigluf-Sprengstoffe gebrauchte Naphthalinruß soll vollkommen neutral sein, sowie einen Feuchtigkeits- und einen Aschengehalt von nicht über 1,0% und einen solchen an teerigen Stoffen von nicht über 3% enthalten. Größere harte mechanische, beim Zerreiben im Mörser sich bemerkbar machende Verunreinigungen sollen fehlen.

Auf Säure prüft man durch Titrieren mit Methylorange nach Ausschütteln mit Wasser, teerige Stoffe bestimmt man durch Extrahieren mit Benzol, Auswaschen und Wägen des Rückstandes.

24. Ricinusöl.

Fette Öle, insbesondere Ricinusöl, werden vielfach den Sprengmitteln als Kohlenstoffträger zugesetzt. Wegen ihrer viscosen Beschaffenheit machen sie die damit hergestellten Gemische plastisch und geschmeidig, so daß sie sich leichter dem Bohrloch anpassen und gegen mechanische Einwirkungen unempfindlicher werden. Die letztere Eigenschaft ist namentlich für Chloratsprengstoffe (Cheddite) von Wichtigkeit.

Anforderungen. Man verlangt von solchen Ölen, daß sie sich in den organischen Lösungsmitteln klar und ohne Rückstand lösen und frei von Verfälschungen, insbesondere Paraffin, Harzöl und Harz (Kolophonium) sind. Über Ricinusöl im besonderen vgl. auch Bd. III.

Untersuchung. Harzöl weist man nach Gilbert durch Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spez. Gew. 1,31) nach, die sich schwarz färben darf.

Paraffin bestimmt man nach Shrewsbury (*The Analyst* **34**, 348; **1909**; **39**, 296; 1914) durch Verseifen von 100 g Öl mit 20 ccm Glycerin-Natronlauge (100 ccm n/10-Natronlauge und 500 ccm Glycerin) und Eintragen der heißen Flüssigkeit in technischen Weingeist. Bleibt die Mischung beim Abkühlen klar, so ist kein Paraffin vorhanden, bei 2% Gehalt

wird sie wolkig und nach einiger Zeit gallertartig, während natürliches Fett nur wenig opalescente Gallerte gibt.

Kolophonium kann nach Twitchell (s. Bd. III und IV) bestimmt werden.

25. Kolophonium.

Das Kolophonium, das als Zusatz zu Sprengmitteln, als Füllmittel für Geschosse (Schnapells) und in Mischung mit Paraffin zum Abdichten der Bergwerkssprengstoffpatronen dient, muß eine hellgelbe bis hellbraune Farbe haben, spröde, glasglänzend und ohne merklichen Geschmack und Geruch sein. Das spez. Gew. soll 1,07—1,08 betragen. In Alkohol, Fetten, ätherischen Ölen muß es vollkommen löslich, in Wasser unlöslich sein. Bei 70° muß es erweichen und zwischen 107 und 108° schmelzen. Der bei 100° eintretende Trockenverlust soll 0,2% nicht überschreiten. Bei längerem Erhitzen auf 120—140° erleidet es bereits eine geringe Zersetzung. Über seine weiteren Eigenschaften und Untersuchung vgl. Bd. III.

26. Aluminium.

Aluminium wird den Sprengmitteln, insbesondere gewissen Ammonsalpetersprengstoffen zur Erhöhung der Sprengwirkung sowie der Leuchtwirkung zugesetzt. Die Wirkung beruht auf der Ausnützung seiner hohen Verbrennungswärme. Es wird in der Form von Pulver („Aluminiumbronze“), von porösen, nach besonderem Verfahren hergestellten Körnern (österreichisches Ammonal), von Flittern und von Aluminiumwolle, d. h. klein geschnittenen Metallfäden angewandt.

Anforderungen. Das Aluminium soll möglichst wenig Oxyd und Verunreinigungen (Metalle), welche die Oxydation beim Lagern begünstigen und keine Zusätze (Zink usw.) enthalten. In der Form von körnigem Aluminium muß es frei von Staub sein und einen Reingehalt von mindestens 98,5% haben. In der Form des Pulvers ist es meist weniger rein, es enthält dann Öle, Fette, mechanische Verunreinigungen, größere Mengen Eisen und Aluminiumoxyd, das sich durch Oxydation an feuchter Luft bildet. Als Verunreinigungen kommen besonders Silicium, Eisen und Kupfer in Betracht. Ferner können Kohlenstoff, Natrium, Calcium, Blei, Titan, Phosphor, Arsen und Schwefel darin enthalten sein. Auch Gase wie Stickstoff und Kohlendioxyd finden sich im Aluminium mitunter vor.

Untersuchung. Man prüft das Aluminium chemisch auf seine Verunreinigungen, mechanisch durch Absieben auf seine gleichmäßige Korngröße, Aluminiumpulver auch durch Zerreiben zwischen den Fingern. Von seiner sprengtechnischen Brauchbarkeit überzeugt man sich durch einen praktischen Versuch.

Über die Untersuchung auf Metalle usw. vgl. S. 532, ferner die Arbeiten von Bhattacharya (Chem. News 109, 38; 1914), Belasio (Annali chim. appl. 1, 101; 1914), Clennel (Eng. Min. Journ. 103, 496; 1917).

Die wichtigste Untersuchung ist die Bestimmung des Metallwerts, die mit Hilfe eines aus Fig. 3 ersichtlichen gasanalytischen Apparats festgestellt wird. Das Aluminium wird in abgewogener Menge (etwa 0,3 g) in das Sturzfläschchen gebracht, in dem es mit 45 ccm etwa 40%iger Kalilauge zersetzt wird. Vgl. auch Klemm und Schulze (Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 302; 1863), Nicolardot und Robert (Bull. soc. chim. [4] 11, 406; 1912; Chimie et industrie 2, 641; 1919), Wogrinz (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 14, 64; 1919).

27. Quecksilber.

Der Rohstoff des Knallquecksilbers, das Quecksilber, darf nur sehr wenige mechanische, durch Wasser leicht entfernbare Verunreinigungen enthalten. Es darf nicht von einer Haut überzogen sein, sondern soll Metallglanz besitzen, der an der Luft nicht verschwinden darf. Fremde Metalle, die durch Abdestillieren von 20 g als Rückstand bestimmt werden, dürfen nur in Mengen von höchstens 0,1% vorhanden sein.

Über die Prüfung und Reinigung vgl. S. 317.

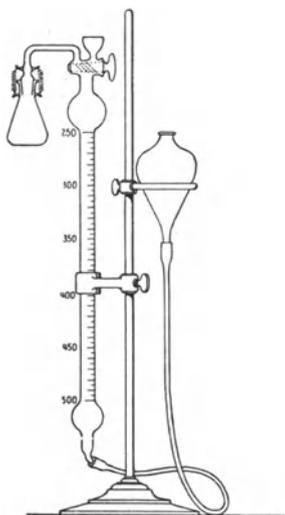


Fig. 3. Apparat zur Bestimmung des Metallwerts.

II. Erzeugnis.

1. Schwarzpulver und ähnliche Sprengmittel.

Das als Schießmittel gebrauchte Schwarzpulver besteht aus eckigen unregelmäßigen Körnern mit schwarzer schieferartig glänzender Oberfläche. Jagdpulver und Zündpulver wird auch in runden Körnern, Sprengpulver in kieselsteinartigen Stücken verschiedener Größe gefertigt. Das prismatische Pulver besitzt die Form sechskantiger Prismen oder von kleinen Würfeln. Ferner werden gewisse Sprengpulver als zylindrische oder als aus Kugelkalotten zusammengesetzte Körper vom Durchmesser des Bohrlochs gefertigt, die zur Aufnahme der Zündschnur eine Nut oder eine zylindrische Bohrung besitzen.

Die Zusammensetzung liegt beim Schwarzpulver durchschnittlich zwischen 74–78% Kalisalpeter, 12–16% Holzkohle, 9–12,5% Schwefel. Bei Sprengpulver kann der Salpetergehalt auf 60% heruntergehen, der Schwefelgehalt auf 18,5% und der Kohlegehalt auf 21,5% heraufgehen.

Bei den minderwertigen Sprengpulvern ist der Kalisalpeter häufig durch Natronsalpeter und Ammonsalpeter, die Holzkohle durch Steinkohle und Ruß, der Schwefel durch Nitrokörper, Ferricyankalium usw. ersetzt. Auch eine Reihe anderer Zusätze, Harze, Metallsalze, Pech usw. finden sich darin vor.

Als Vergleichssprengstoff für die Prüfung der nach dem Deutschen Eisenbahngütertarif zugelassenen Schwarzpulversprengstoffe dient für die Gruppe 1d (unbeschränkt zugelassene Sprengstoffe) der Sprengsalpeter aus 75% Natronsalpeter, 10% Schwefel, 15% Braunkohle; für die Gruppe 3d (nur in ganzen Wagenladungen beförderbare Sprengstoffe) staubfein gemahlene Jagdpulver aus 75% Kalisalpeter, 10% Schwefel, 15% Faulbaumkohle.

a) Allgemeine Untersuchung.

Äußere Beschaffenheit. Das Pulver wird zuerst auf seine äußere Beschaffenheit geprüft. Es soll, auch in zerriebenem Zustand, keine Verschiedenheit der Farbe zeigen, noch dürfen sich grobe Verunreinigungen wahrnehmen lassen. Wenn man es über die Hand oder ein Blatt Papier laufen läßt, so darf es nicht abfärben. Die Körner müssen fest sein, beim Zerreiben dürfen sie nur in eckige Splitter, nicht aber in Staub zerfallen. Je nach der Pulvergattung sollen die Körner sich innerhalb gewisser durch Siebgarnituren zu prüfender Größen bewegen.

Physikalische Beschaffenheit¹⁾. Das kubische Gewicht, nämlich das Gewicht eines Liters Pulver, wird durch das Normallitermaß bestimmt. Es ist in Fig. 4 abgebildet und besteht aus dem eigentlichen Litermaß *A* und dem Trichtergefäß *B*. Die untere engere Basis des Trichtergefäßes kann mittels eines Schiebers *C* geöffnet und geschlossen werden. Man stellt nach genauer Tarierung das Litergefäß auf eine horizontale feste Unterlage, setzt das mit dem Pulver gefüllte Trichtergefäß darauf und läßt das Pulver so lange in das Litergefäß einlaufen, bis es über den Rand überfällt. Durch leichte Schläge gegen die Außenwand läßt man das Pulver sich setzen, nimmt dann das Trichtergefäß herunter, streicht mit einem Lineal ab und wägt.

Das absolute spezifische Gewicht wird gegenwärtig meist durch den Dichtigkeitsmesser von Bianchi, das von grobkörnigem oder prismatischem Pulver durch den Bodeschen Dichtigkeitsmesser geprüft.

Das Prinzip des Apparats von Bianchi (s. Fig. 5) beruht auf der Verdrängung einer bestimmten Menge Quecksilber durch das in einer Stahlkapsel (*K*) eingeschlossene Pulver nach Auspumpen der Luft mit der Luftpumpe (*L*), dasjenige des Apparats

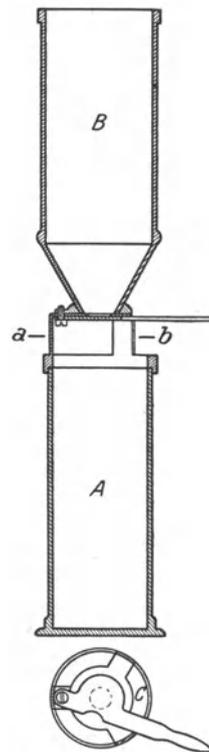


Fig. 4. Normallitermaß.

¹⁾ Sämtliche Apparate mit Beschreibung sind von der Firma A. & R. Hahn in Cassel zu beziehen.

von Bode (s. Fig. 6) auf der Bestimmung des Auftriebs unter Quecksilber. Über die Handhabung des Apparats von Bianchi s. Kast, „Anleitung usw.“, S. 1001.

Das Litergewicht soll, je nach der Sorte, für Schießpulver zwischen 905 und 980, für Zünderpulver mehr als 885, für Zündschnurpulver nicht unter 900; das wirkliche spezifische Gewicht für Schießpulver nicht unter 1,755, für Zündschnurpulver nicht unter 1,680 betragen.

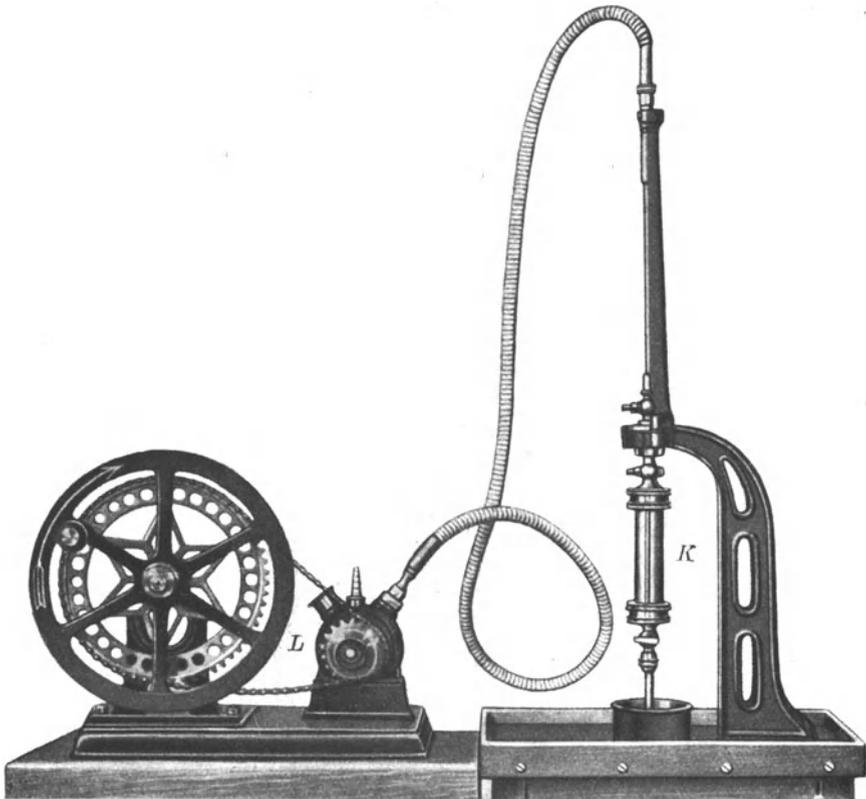


Fig. 5. Dichtigkeitsmesser von Bianchi.

Auf Innigkeit der Mischung (Auswitterungen durch Feuchtigkeitseinwirkung siehe unten) prüft man unter dem Mikroskop, auf durch Einwirkung von Säuren und Metallen verdorbenes Schwarzpulver durch den Nachweis von Nitrit.

Hygroskopizität. Man bestimmt die Hygroskopizität, die die ballistische Gleichmäßigkeit beeinflusst, gewöhnlich durch Stehenlassen einer gewogenen Menge in offener Schale unter einer Glasglocke in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft und periodische Feststellung der Gewichtszunahme. Diese Methode ist aber ungenau, da der relative Feuchtig-

keitsgehalt der Luft nicht berücksichtigt ist. Es ist deshalb erforderlich, einen Vergleichsprengstoff (siehe S. 1239) gleichzeitig zu prüfen und zur Sättigung der Luft eine Flüssigkeit mit konstanter Dampfspannung (z. B. verdünnte Schwefelsäure), die einen konstant bleibenden relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt liefert, zu benützen. (Vgl. Rodewald

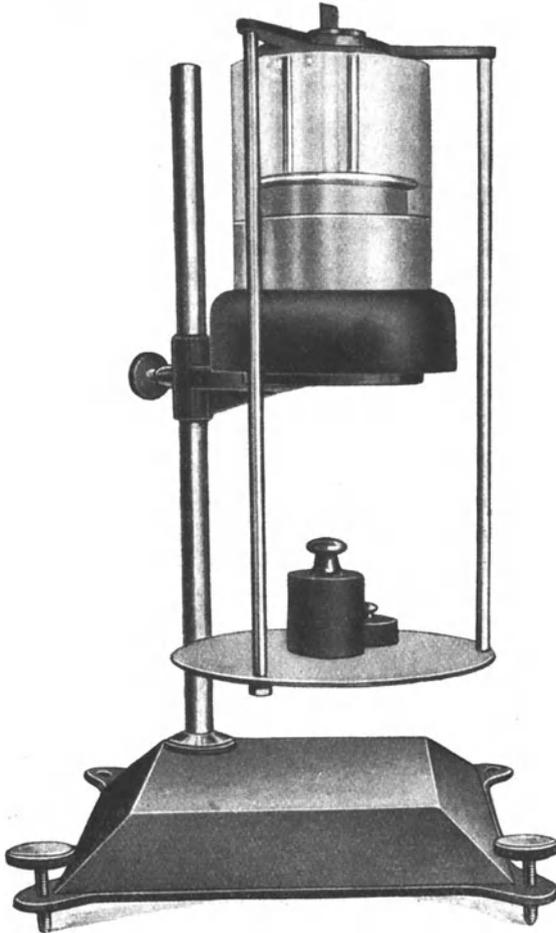


Fig. 6. Bodesche Quecksilberwage.

und Mitscherlich, Landwirtsch. Vers.-Stat. 59, 433; 1904; Frhr. von Romberg, ebenda 75, 483; 1911; Dautriche, Mém. pondr. salp. 16, 8; 1911/12).

Entmischbarkeit. Man prüft auf Entmischbarkeit entweder auf dem Rüttelapparat (bei lose gemischten Sprengstoffen) oder durch abwechselndes Lagern in trockener und feuchter Luft.

Die Deutsche Eisenbahnverkehrsordnung schreibt die erste Prüfung in folgender Weise vor:

100 g des Sprengstoffs werden in einer trockenen weithalsigen Flasche von 150 ccm Rauminhalt 5 Stunden lang auf einem sich etwa 150 mal in der Minute wagtrecht hin und her bewegendem Apparate gerüttelt. Sodann wird festgestellt, ob Entmischung stattgefunden hat.

Die zweite Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt:

Zwei Muster von je 100 g werden abwechselnd 48 Stunden feucht (unter Glasglocke mit Wasser) und dann 48 Stunden in trockener Luft (im Exsiccator) gelagert. Dieses Verfahren wird zweimal wiederholt.

b) Analytische Untersuchung.

Qualitative Analyse.

Man prüft durch Ausziehen einer kleinen Menge Pulver auf einem Filter mit heißem Wasser und Untersuchen des Extrakts und des Rückstands. Schwefel findet man durch Behandeln einer kleinen Menge mit Schwefelkohlenstoff und Abdampfen der abgegossenen Lösung in einem Porzellanschälchen, wobei Schwefelkrystalle entstehen; Kohle und ähnliche Stoffe durch Digerieren einer kleinen Menge Pulver mit Schwefelkohlenstoff, Filtrieren, Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen des Filters und mikroskopische Untersuchung des Rückstandes.

Außerdem gibt das Verbrennen einer kleinen Menge des ursprünglichen Sprengstoffs und der Extraktionsrückstände auf dem Spatel an der Luft gewisse Anhaltspunkte aus der Art des Verbrennens und dem Aussehen des Rückstandes. So kann man Holzmehl und die verschiedenen Kohlearten durch das Verhalten beim Erhitzen unterscheiden. Stein- und Braunkohle geben eine leuchtende Flamme, im Glasröhrchen Teertröpfchen, Holz und Kienruß brennen leicht weg (vgl. auch über Untersuchung der Kohle die Angaben von Donath, Bräunlich und Lang, Österreich. Chem. Ztg. 15, 128; 1912; Chem. Ztg. 36, 373; 1912; Stahl und Eisen 34, 246; 1914).

Quantitative Analyse.

Feuchtigkeit. Man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Luft- oder Wasserbade. Die einzuhaltende Temperatur ist 85–90°, in England 71° (160° F), in Frankreich 70°.

Salpeter. Man bringt 5 g des Pulvers auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und laugt den Salpeter durch wiederholtes Aufgießen kleinerer Mengen heißen Wassers vollständig aus, bis die Diphenylaminprobe keine Färbung mehr gibt. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung verdampft man zur Trockne, erhitzt vorsichtig auf etwa 280° und wägt den Rückstand. Genauer ist eine Stickstoffbestimmung.

Schwefel. Die gegenwärtig gebräuchlichste Methode ist die von Gay-Lussac (Ann. chim. phys. 16, 434; 1821). Nach der deutschen Vorschrift mischt man 5 g fein zerriebenen Pulvers mit der gleichen

Menge leicht geglühten Natriumcarbonats und setzt hierauf 5 g Kaliumnitrat und 30 g Natriumchlorid hinzu. Die Mischung wird in einem Mörser innig gemischt, sodann in einem Platintiegel anhaltend so lange erhitzt, bis sie weiß geworden ist, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit etwas Bromwasser oxydiert und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, und schließlich die entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt (vgl. Bd. I, S. 696). Aus dem erhaltenen Bariumsulfat wird der Schwefelgehalt berechnet.

In Großbritannien und Frankreich wird nach dem von Millon (vgl. Marchand, Journ. prakt. Chem. 38, 203; 1846) vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet. Man oxydiert 1 Teil Pulver mit 11 Teilen reiner konzentrierter Salpetersäure und 2 Teilen reinem Kaliumchlorat durch langsames Erhitzen; nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine neue kleine Menge Kaliumchlorat eingetragen und dies so lange unter Ersatz der verdampfenden Salpetersäure wiederholt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und gelblich geworden ist. Man verjagt schließlich alle Salpetersäure, löst den Rückstand mit heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Bariumchlorid und verfährt sodann wie gewöhnlich.

Petersen (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 406; 1903) schlägt vor, den Schwefel wie folgt zu bestimmen: Man kocht 0,8 g Pulver mit 40 ccm einer 2^o/_oigen Natriumhydratlösung 20 Minuten hindurch, gibt alsdann 50 ccm einer 3^o/_oigen Lösung von chemisch reinem Wasserstoffsperoxyd hinzu, kocht wieder 5 Minuten lang, säuert mit Salzsäure an und filtriert. Dann wird zur Vertreibung von Salpetersäure abgedampft und das gebildete Sulfat als Bariumsulfat gefällt. Ohne Abdampfen erhält man etwa 0,1^o/_o zu viel Schwefel.

Kohle. Der Gehalt an Kohle wird gewöhnlich durch Gewichts Differenz gefunden. In Deutschland besteht die Vorschrift, daß man das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Rückstande an Schwefel und Kohle wieder in den Trichter gibt und diesen in eine Metalltrichter stellt, der mit 30—40^o warmem Wasser geheizt ist. Man gießt nun auf das Filter reinen Schwefelkohlenstoff, dem man den vierten Teil Alkohol zugesetzt hat, wäscht schließlich mit reinem Alkohol aus, trocknet das Filter bei 90^o und wägt es. Das Gewicht abzüglich des Gewichtes des Filters gibt den Gehalt an Kohle, die Differenz den an Schwefel.

Chemische Beständigkeit.

Eine beim Lagern stattfindende Zersetzung äußert sich meist durch Auftreten einer sauren Reaktion. Es soll daher nach den Prüfungsvorschriften der Deutschen Eisenbahnverwaltung der wässrige Auszug von 1 g Schwarzpulver mit 2 ccm destilliertem Wasser höchstens schwach saure Reaktion zeigen.

Weiter zeigt ein fortschreitender Gewichtsverlust eine solche Zersetzung an. Es darf daher beim Lagern zweier Proben von je 10 g des nicht vorgetrockneten Sprengstoffs in lose verschlossenen Wägegläsern von 35 mm Durchmesser und 50 mm Höhe während 48 Stunden in

einem auf 75° erwärmten Trockenschrank nur ein unwesentlicher Gewichtsverlust eintreten. Über die Bestimmung der Verpuffungstemperatur s. S. 1263 unter Dynamit.

2. Cellulosenitrate (Nitrocellulose).

Die verschiedenen Nitrierungsstufen der Cellulose sind durch ihre Löslichkeit in Äther-Alkohol und durch ihren Stickstoffgehalt unterschieden. Als Verunreinigungen kommen die Aschenbestandteile und die nicht nitrierte Cellulose, als Zusätze besonders Schlammkreide und mitunter Sublimat in Betracht. In Form von englischem und belgischem Tonit werden auch Kaliumnitrat und Bariumnitrat zugemischt. Als Sprengmittel enthält die Schießbaumwolle 16–20%, zum Zwecke des gefahrlosen Transports mindestens 30% Wasser.

Anforderungen.

Die Nitrocellulose darf außer den bei den einzelnen Bestimmungsmethoden angegebenen Grenzwerten keine Fremdkörper enthalten. In Aceton muß sie vollkommen löslich sein.

Untersuchung.

Qualitative Untersuchung.

Die Nitrocellulose hat noch vollständig die Struktur des verwendeten Rohstoffs, so daß sich die aus Baumwolle hergestellte leicht, namentlich unter dem Mikroskop, von der aus Holzzellstoff hergestellten unterscheiden läßt. Im übrigen erkennt man die nitrierte Cellulose an dem rauhen Griff, ihrer heftigen Verbrennung beim Entzünden, ihrer Zersetzlichkeit mit Alkalien, ihrem Stickstoffgehalt (Diphenylaminreaktion) und nach Kindt (Pogg. Ann. 70, 168; 1847) durch Behandlung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und darauffolgende Befeuchtung mit verdünnter Schwefelsäure: Baumwolle wird blau, Schießbaumwolle gelb gefärbt. Betrachtet man ferner Nitrocellulose unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte, so erscheint nichtnitrierte Cellulose hellgelb bis rötlich, während hochnitrierte hell- oder dunkelblau aufleuchtet. Weniger stark nitrierte Cellulose erscheint manchmal grau (s. auch Ambrohn, „Über die Änderung des optischen Verhaltens der Cellulose usw.“ Langensalza 1914). Es ist dabei wichtig, daß keine Nitrokörper sich in dem Gemenge befinden, denn es ist wahrscheinlich, daß die meisten derselben im polarisierten Lichte gefärbt erscheinen. Von Dinitrotoluol ist es sicher, daß es dasselbe Verhalten zeigt, wie Cellulosenitrat.

Quantitative Untersuchung.

Für die Prüfung von Nitrocellulose, insbesondere von Schießbaumwolle, wird stets in der Übernahmebedingung ein systematischer Gang der Analyse vorgeschrieben. Die dabei mit der lufttrockenen Nitrocellulose erhaltenen Werte werden auf Trockengewicht berechnet.

Feuchtigkeit. Man nimmt ein sorgfältig hergestelltes Muster, zerreibt es mit der Hand und drückt es durch ein feines Metallsieb. Dann stellt man durch Aufbiegen von Papierbogen kleine Papiertassen her, auf welchen man die Nitrocellulose entweder in einem Luftbade bei 40—50° oder besser über Chlorcalcium oder Phosphorpenoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Asche. 5 g getrocknete Nitrocellulose werden nach Heß (Mitt. Art. u. Gen. Wes. 10, 124; 1879) mit etwas reinem Paraffin in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Man kann dies durch Umrühren mit einem glühenden Platindrahte befördern, damit die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt. Die Asche wird mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak aufgenommen und wiederholt auf 200° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt.

Man kann auch die organische Substanz durch Abrauchen mit reiner rauchender Salpetersäure zerstören.

In Österreich bestimmt man den Aschengehalt derart, daß man in einem tarierten Porzellantiegel 1 g mit ammoniakalischer Wasserstoff-superoxydlösung, die 1 ccm 30%iges reinstes Wasserstoffsperoxyd enthält, befeuchtet, auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft und schließlich vorsichtig mit der Bunsenflamme erhitzt.

Nach Berl übergießt man das Cellulosenitrat mit aschefreiem Ammoniumsulfid, trocknet auf dem Wasserbade ein und verascht.

In Deutschland und Frankreich soll der Aschengehalt nicht mehr als 1% betragen. In Österreich ist in der fertigen Nitrocellulose 0,5, in der ungeschnittenen 0,6% gestattet.

Kohlensaurer Kalk. 5 g Nitrocellulose werden mit 100 ccm Wasser und 25 ccm $n/5$ -Salzsäurelösung bei 15° versetzt. Man kocht die Mischung 6—7 Minuten lang, filtriert sie, wäscht nochmals aus und läßt die abgelaufene Lösung abkühlen. Hierauf titriert man mit $n/5$ -Natronlauge und Methylorange als Indicator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikzentimetern Salzsäure und Lauge berechnet man den Gehalt an Alkali.

Oder man digeriert 5 g Nitrocellulose 24 Stunden lang mit $n/2$ -Salzsäure, filtriert den Rückstand, wäscht ihn wiederholt aus und trocknet ihn. Der Gewichtsunterschied ergibt den Gehalt an kohlen-saurem Kalk. Er soll bei reiner Nitrocellulose nicht mehr als 0,1% betragen.

Wasserlösliche Beimengungen. (Kali-, Barytsalpeter.) 10 g trockene Nitrocellulose werden in einem gewogenen Filter mit warmem destilliertem Wasser ausgewaschen, bis nichts mehr in Lösung geht. Das Filter mit dem verbleibenden Rückstand wird bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Paraffin wird durch Ätherextraktion ermittelt.

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt; in Frankreich berechnet man ihn in Kubikzentimeter NO auf 0° und 760 mm reduziert pro Gramm Nitrocellulose. 1 ccm NO entspricht 0,0626 ($\log = 0,79633 - 2$)% N; oder 1% N = 15,98 ($\log = 1,20367$) ccm NO.

	Berechnet	
	Proz. N	ccm NO (reduz.) pro 1 g
$C_{24}H_{28}(ONO_2)_{12}O_8$	14,15	226,12
$C_{24}H_{29}(ONO_2)_{11}O_9$	13,48	215,43
$C_{24}H_{30}(ONO_2)_{10}O_{10}$	12,76	203,87
$C_{24}H_{31}(ONO_2)_9O_{11}$	11,97	191,32
$C_{24}H_{32}(ONO_2)_8O_{12}$	11,12	177,65

Die Bestimmung des Stickstoffs wird gegenwärtig fast allgemein mit dem Lungeschen Gasvolumeter (Bd. I, S. 199 und 781) ausgeführt. Man wägt etwa 0,6 g getrocknete Nitrocellulose in einem kleinen Wägeschälchen genau ab, fügt 6–8 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt 20–30 Minuten lang stehen, bis die Nitrocellulose vollständig aufgelöst ist. Hierauf wäscht man die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure in das Nitrometer ein, spült in Anteilen etwa 10 ccm 75–80%ige Schwefelsäure nach und wäscht auch den Fülltrichter des Nitrometers damit aus. Nach erfolgtem Schütteln in der üblichen Weise und Abkühlenlassen vermerkt man die Anzahl der entwickelten Kubikzentimeter Stickoxyd, liest aber Volumen und Temperatur endgültig erst nach 20 Minuten ab.

Der Stickstoffgehalt schwankt für die zu Sprengstoffen verwendete Nitrocellulose zwischen 11,5 und 13,3%, und zwar ist für die besonderen Zwecke eine Mindestgrenze vorgeschrieben. In Deutschland beträgt sie für Nitrocellulosepulver 12,7%. In Frankreich soll 1 g Schießwolle 205–215 ccm, 1 g Kollodiumwolle 185–195 ccm Stickoxyd abspalten. In Rußland wird für Schießbaumwolle 12,92% (206 ccm NO) verlangt. Englische Schießbaumwolle ist von ähnlicher Beschaffenheit (12,8 bis 12,9%). Der Stickstoffgehalt der „technischen Wollen“ beträgt zwischen 9,5 und 12,4%, im besonderen für Celluloid 9,5–12%, für Nitrokunstseide etwa 11,5%.

Über die Fehlerquellen wie Reinheit und Stärke der Schwefelsäure, Lösungstemperatur, Lösungsdruck und Lösungsdauer haben Pitman (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 982; 1900), Newfield und Marx (Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 877; 1906), Marquoyrol und Florentin (Bull. Soc. Chim. [4] 9, 234; 1911), sowie Köhler und Marquoyrol (Ann. chim. anal. appl. 18, 91; 1903) Untersuchungen angestellt.

Manche Cellulosenitrate, besonders gelatinierte und gepreßte, zeigen eine sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit in konzentrierter Schwefelsäure und werden auch von kochender Eisenchlorürlösung (Methode von Schlösing-Grandeau und Schulze-Tiemann siehe unten) nur sehr langsam angegriffen. Insbesondere entstehen, abgesehen von dem großen Zeitverluste bei der nitrometrischen Analyse, Fehler durch Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf die organischen Komponenten, wobei Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd entstehen,

welche beim Schütteln mit Quecksilber entbunden werden und ein zu hohes Resultat bedingen. In solchen Fällen gibt die Methode von Berl und Jurrissen (Bd. I, S. 194, dieser Band S. 1279) gute Resultate und kann auch bei der Analyse leicht löslicher Nitrate mit Vorteil angewendet werden, wenn es auf rasche Durchführung der Untersuchung ankommt.

Über die von Wohl und Poppenberg vorgeschlagene nitrometrische Methode vgl. man Bd. I, S. 211.

Die französische Regierung bedient sich der Schlösingschen Methode. In Deutschland wird diese in der von Schulze und Tiemann modifizierten Form angewendet. Man führt die Bestimmung mit etwa 0,3 g Nitrocellulose aus (s. auch Bd. I, S. 783).

Die mit dem Schulze-Tiemannschen Apparate erzielten Werte liegen etwas zu niedrig. Sie sind durchschnittlich auch etwas niedriger (etwa 0,2%) als die mit dem Lungeschen Nitrometer erhaltenen.

Die von Chenel vorgeschlagene Modifikation der Kjeldahlschen Methode (Mém. poudr. salp. 8, I, 45; 1895/96) hat sich nicht eingebürgert.

Busch verseift Cellulosenitrate durch Erwärmen mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd und bestimmt nach dem Ansäuern und Erwärmen die frei gemachte Salpetersäure nach seiner Nitronmethode (s. Bd. I, S. 788).

Nach unveröffentlichten Versuchen von Berl und Weiß kann man nach Verbrennung des Salpetersäureesters mit Chromsäure und Schwefelsäure im „Zersetzungskolben“ mit Wasser verdünnen, mit Ferrum reductum hydrogenio (s. Bd. I, S. 776) reduzieren und das gebildete Ammoniak durch Destillation titrimetrisch bestimmen.

Schließlich haben Köhler, Marqueyrol und Jovinet (Ann. chim. anal. appl. 18, 45; 1913; 19, 129; 1914) die Bedingungen für die Stickstoffbestimmung nach Devarda festgelegt.

Nicht nitrierte Cellulose. 1 g trockene Nitrocellulose wird genau 10 Minuten lang mit 25 ccm einer Lösung von Schwefelnatrium (1:4) gekocht. Der Rückstand wird auf einem Goochtiigel oder einem getrockneten Leinwandfilter gesammelt, dessen Gewicht bekannt ist, sodann mit heißem destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Bleiacetat keine Färbung mehr gibt. Hierauf wäscht man mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion zeigt. Man trocknet bei 50° und wägt. Das Gewicht des getrockneten Filters abzüglich des Gewichtes der Asche (s. oben) ergibt das Gewicht der nicht nitrierten Cellulose. Gut nitrierte Cellulose enthält höchstens 2% solcher Bestandteile.

In den Vereinigten Staaten kocht man nach einem von Böttger (Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 339; 1874) vorgeschlagenen Verfahren 5 g Nitrocellulose 40 Minuten lang mit 30 ccm gesättigter Lösung von zinnsaurem Natron, das man durch Versetzen von Zinnchlorid mit so viel Natronlauge erhält, bis der gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat, läßt 24 Stunden lang absitzen und dekantiert. Der Rückstand wird ein zweites Mal gekocht, dann auf einem gewogenen Filter filtriert und gewaschen. Sodann wäscht man 3- oder 4mal mit 5%iger Salz-

säure zur Entfernung metallischer Salze, endlich mit Wasser bis zur Neutralität, trocknet und wägt.

Lunge und Weintraub (Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 473; 1899) haben ein Verfahren zur Bestimmung der nicht nitrierten Cellulose angegeben, das auf der Umwandlung des Cellulosenitrats in wasserlösliche Stoffe bei der Verseifung mit Natriumäthylat beruht. Das Cellulosenitrat wird in Aceton gelöst, mit einer Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Aceton versetzt und unter Umschütteln auf 40–50° erwärmt. Dann wird der Rückstand abfiltriert und zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser nachgewaschen, wobei die braunen Alkalisalze sich lösen. Nunmehr wird die zurückgebliebene, nicht nitrierte Cellulose mit heißem, durch Salzsäure angesäuertem Wasser gewaschen. Für die meisten Zwecke ist die einmalige Behandlung mit Natriumäthylat genügend, nur in besonderen Fällen, wo wenig nicht nitrierte Cellulose vorhanden ist, oder wo es auf große Genauigkeit ankommt, wird die Behandlung mit dem Natriumäthylat – Acetongemisch wiederholt. Über die bei dieser Reaktion entstehenden Reaktionsprodukte vgl. man Berl und Fodor (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 5, 254, 269; 1910).

Lösliche Nitrocellulose. Unter Löslichkeit versteht man den Prozentgehalt der Nitrocellulose an in Ätheralkohol löslichen Bestandteilen. Dieser Gehalt muß für Ätheralkoholpulver, wenn sie gut gelatinierbar sein sollen, mindestens etwa 25% betragen.

Die Lösungsfähigkeit der Ätheralkoholgemische ist je nach ihrer Zusammensetzung verschieden. Die größte Lösungsfähigkeit besitzt ein Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 4 Teilen Äther.

Zur Bestimmung der Löslichkeit übergießt man nach der deutschen Methode in einem 500-cm-Meßzylinder mit Glasstöpsel 2 g fein gesiebtes und gut getrocknetes Cellulosenitrat mit 215 ccm Alkohol (spez. Gew. 0,816 bei 15°), fügt dann 285 ccm Äther (spez. Gew. 0,720) zu, schüttelt innerhalb 5 Stunden öfters um und läßt gut absitzen. Von der überstehenden klaren Lösung werden 250 ccm abgetrennt und nach Zusatz von ca. 10 ccm Wasser vorsichtig zur Trockne gebracht, eine halbe Stunde bei 80° getrocknet und gewogen. Bei den Abnahmeuntersuchungen darf der gefundene Wert um nicht mehr als $\pm 1,5\%$ vom verlangten abweichen.

Das Trocknen des verwendeten Musters muß vorsichtig geschehen, da längeres Erhitzen die Löslichkeit erhöht.

Nach der englischen Vorschrift gibt man genau 50 grains (etwa $3\frac{1}{4}$ g) Nitrocellulose in einen mit Stöpsel versehenen gläsernen Zylinder von 200 ccm Fassungsraum, übergießt sie mit 150 ccm Ätheralkohol (2 Teile Äther, 0,735 spez. Gew., 1 Teil Alkohol, 0,805 spez. Gew.), digeriert 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln und läßt absitzen. Sobald die Lösung oberhalb der abgesetzten Schicht klar geworden ist, werden 75 ccm davon in ein kleines, gewogenes Fläschchen gebracht, der größere Teil des Lösungsmittels daraus durch Destillation im Wasserbade entfernt und der Rest im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 50° C (120° F) ausgetrieben, bis Gewichts-

konstanz erreicht ist. Multipliziert man das Gewicht des extrahierten löslichen Teils mit 2, so erhält man unmittelbar den Prozentgehalt an löslichen Bestandteilen im Muster.

In den Vereinigten Staaten werden nach Williams (Journ. Frankl. Inst. 147, 209; 1899) 3 g Schießbaumwolle in einem graduierten Zylinder von 150 ccm Inhalt mit 50 ccm absolutem Alkohol 40 Minuten lang digerieren gelassen, dann 100 ccm reiner Äther hinzugefügt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand als lösliche Nitrocellulose angesehen. Zur Kontrolle nimmt man wiederum 50 ccm, schlägt die lösliche Nitrocellulose mit Chloroform nieder und filtriert durch ein gewogenes Leinenfilter. Dieser Niederschlag wird ein zweites Mal mit einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther aufgelöst, wieder mit Chloroform niedergeschlagen, bei 50° getrocknet und gewogen.

In Frankreich nimmt man nach Bruley (Mém. poudr. salp. 8, I, 135; 1895/96) Ätheralkohol von 56° Bé (aus Äther von 65° Bé mit Alkohol von 36° Bé), und zwar bringt man 1,5 g getrocknete Nitrocellulose in ein 200 ccm fassendes, mit aufgeschliffener Glasplatte versehenes und gewogenes Glas. Im Glase befindet sich ein Glasstab als Rührer. Man fügt nun bei fein geschnittener Nitrocellulose allmählich unter Umrühren etwa 150 ccm, bei flockiger 400–500 ccm Ätheralkohol zu, rührt während 2–3 Stunden öfters um und läßt 15–18 Stunden absetzen. Dann bestimmt man das Gewicht des Glases mit der Flüssigkeit. Die Gewichts-differenz gibt das Gewicht p der Lösung, wobei man den ungelösten Teil vernachlässigt. Man gießt dann möglichst viel der überstehenden klaren Lösung in eine Schale ab und bestimmt das Gewicht dieser Lösung p' . Nun setzt man etwas Wasser zu und erhält durch Verdampfen und 48stündiges Trocknen bei 60° das Gewicht p'' des gelösten Teils. Man hat dann den Gehalt an löslicher Nitrocellulose nach:

$$S = \frac{p'' + p}{p' + 1,5}$$

Dagegen ist bei der französischen Marine folgende Vorschrift maßgebend:

Man entnimmt aus der Mitte eines Preßkörpers ein Muster von 10 bis 15 g Schießbaumwolle und entfernt daraus zunächst mechanisch die Hauptmenge Carbonat derart, daß man das Muster in einem Kolben mit etwa 1 l destilliertem Wasser von 100° C bringt. Dann kocht man $\frac{1}{4}$ Stunde, filtriert durch feines Linnen und preßt so stark als möglich mit der Hand aus. Man macht so vier Waschungen und filtriert nach der letzten Waschung wiederum ab, preßt zwischen mehreren Lagen Papier mit Hilfe einer Spindelpresse aus und trocknet dann das Muster vollständig im Wassertrockenschrank. Nun wägt man 3 g der trockenen Schießwolle ab und digeriert sie mit 100 g einer Mischung aus einem Gewichtsteil Alkohol von 90° Gay-Lussac und 2 Teilen Äther von 65° Bé bei 15°. Man schüttelt häufig und läßt

2 Stunden stehen. Dann gießt man das Ganze durch ein feines Mousselinfilter, wickelt es, wenn die Flüssigkeit abgelaufen ist, in das Mousselin ein und preßt in einer Spindelpresse zwischen 2 Lagen Filtrierpapier stark ab. Nunmehr unterwirft man das Muster einer zweiten Ätheralkoholbehandlung und trocknet es vollständig im Wassertrockenschrank. Der Gewichtsverlust gibt die Menge der löslichen Nitrocellulose an, sie darf nicht mehr als 0,4 g betragen.

Diese Methode gibt nur dann gute Ergebnisse, wenn es sich um eine hochprozentige Schießwolle handelt, die nur ganz wenig lösliche Bestandteile enthält, was bei der für Sprengzwecke bestimmten Nitrocellulose in der Tat der Fall ist. Ist aber der Betrag an Kollodiumwolle irgendwie nennenswert, so läßt sich die Lösung nur äußerst schwer filtrieren und daher auch nicht auswaschen.

Nach den Untersuchungen von Piest (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1219; 1909) besitzt die Nitrocellulose im gut gewaschenen chemisch beständigen Zustand eine größere Löslichkeit als solche, die noch nicht genügend chemisch beständig gewaschen ist.

Auf der anderen Seite geht mit der Abnahme der Beständigkeit bei längerem Lagern eine Zunahme der Löslichkeit Hand in Hand (s. unter „Beständigkeit“).

Man hat sich daher vor Ausführung der Löslichkeitsbestimmung von dem Beständigkeitsgrad der Schießwolle (s. S. 1253) zu überzeugen.

Auch der Wassergehalt ist nicht ohne Einfluß auf die Löslichkeit. Er begünstigt nach Matteoschatt (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 9, 105; 1914) die Löslichkeit in den Fällen, wo der Äthergehalt größer als der Alkoholgehalt ist.

Löslichkeitsgrad. Bei der Verwendung von löslicher Nitrocellulose (Kollodiumwolle) zu Lacken usw. muß auch die in 100 Teilen Lösungsmittel lösliche Menge ermittelt werden, indem man zu einer gewogenen Menge der Nitrocellulose in einer Stöpselflasche unter Schütteln so viel Lösungsmittel zusetzt, bis man die gewünschte Lösung erhält. Die gelöste Menge rechnet man auf 100 T. Lösungsmittel um.

Gelatinierfähigkeit. Der Grad der Gelatinierfähigkeit der Nitrocellulose spielt für alle Verwendungszwecke eine große Rolle, insbesondere ist er gegenüber Nitroglycerin für Nitroglycerinpulver und namentlich für Sprenggelatine wichtig, da nicht jede Kollodiumwolle sich leicht und gut mit Nitroglycerin gelatinieren läßt. Man prüft daher auf diese Eigenschaft folgendermaßen:

In einen Kupferbecher von 14 cm Höhe und 5,5 cm unteren und 8,5 cm oberen Durchmesser, in dem sich 40 ccm Nitroglycerin befinden, werden 2,5 g der gut zerkleinerten Kollodiumwolle eingetragen. Das Gemisch wird mit einem Hornspatel gut durchgerührt und 10 Minuten stehen gelassen. Dann fügt man 1 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Methylalkohol und einem Teil Aceton hinzu, stellt den Becher in warmes Wasser von 70–75° und rührt wieder 5 Minuten lang gut durch. Dabei muß eine zähe Masse entstehen, die nach dem Erkalten ($\frac{1}{2}$ Stunde) sich mit dem Spatel als zusammenhängender Klumpen aufnehmen läßt, ohne Spuren von Nitroglycerin an den Wandungen des Bechers zu hinterlassen.

Viscosität (Zähflüssigkeit). Die Zähflüssigkeit der in den organischen Lösungsmitteln gelösten Nitrocellulose ist erst, seitdem diese nicht nur zur Herstellung von rauchschwachem Pulver, sondern auch für andere technische Zwecke wie Kunstseide, Films, Lacke usw. verwendet wird, als wichtig erkannt worden.

Die Anforderungen, die man in dieser Hinsicht stellt, sind verschieden. Von einer Dynamitkollodiumwolle verlangt man eine große Zähflüssigkeit, von einer solchen für Kunstseide, Celluloid zur Ersparung von Lösungsmittel eine mittlere, so daß sie nicht zu zähflüssige Lösungen gibt.

Für die Bestimmung der Viscosität ist zu beachten, daß sich die Nitrocellulose stets in demselben Zustand befindet, da nicht nur die Art des Rohstoffs und das Herstellungsverfahren, sondern auch der Reinheitsgrad (Säuregehalt, chemische Beständigkeit) der Nitrocellulose und des Lösungsmittels (Wassergehalt) von Einfluß sind. Auch die Art des Lösungsmittels ist wichtig, da man nicht ohne weiteres von der Viscosität in einem Lösungsmittel auf diejenige in einem anderen einen Schluß ziehen kann.

Je nach dem Grad der Zähflüssigkeit verwendet man verschiedene Apparate. Bei sehr dünnflüssigen Gelatinen benutzt man den für verschiedene andere Zwecke allgemein eingeführten, Bd. III beschriebenen Apparat von Engler, den man, wie dies an dieser Stelle angegeben ist, handhabt. Der Apparat leidet an dem Fehler, daß während des Versuchs Lösungsmittel verdunstet und daß man die Lösung daher nur einmal benutzen kann. Denselben Fehler, wenn auch nicht in dem gleichen Grade, besitzen die in Frankreich verwendeten Apparate, von denen der eine (s. Bruley, *Mém. poudr. salp.* 9, 136; 1895/96) aus einer von einem Wassermantel umgebenen Ausflußbürette, der andere (s. Chenel, ebenda S. 48) aus einer Pipette besteht, bei der die in einer bestimmten Zeit austretenden Tropfen gezählt werden.

Cochius (vgl. *Zeitschr. f. angew. Chem.* 19, 2055; 1906) vermeidet diesen Mißstand, indem er ein Glasrohr von 16 mm Weite benutzt, welches an beiden Seiten durch einen Glasstöpsel verschlossen und außerdem mit einem Glashahn mit weiter Durchlaßöffnung versehen ist. Der Glashahn befindet sich in einer solchen Entfernung vom einen Stopfen, daß zwischen beiden eine Luftblase von beliebiger Größe 1–3 cm abgeschlossen werden kann, welche beim Öffnen des Hahnes in der gefüllten Röhre emporsteigt. Der Apparat wird durch die Hahnseite mit der Flüssigkeit bis zu einer der gewünschten Luftblase entsprechenden Marke gefüllt, dann wird der Stopfen, der einen Schlitz zum Ausgleich eines etwaigen Überdrucks hat, und der Hahn geschlossen, die Röhre umgedreht und in senkrechter Lage in ein Stativ eingespannt. Beim Öffnen des Hahnes steigt die Luftblase nach oben, wobei die Zeit, welche zwischen den Marken *a* und *b* verstreicht, gemessen wird. Der Apparat kann mit einem Kühlmantel versehen werden.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht das Viscosimeter von Valenta (*Chem. Ztg.* 30, 582; 1906), bei dem eine Silberkugel durch die Flüssigkeit

herabsinkt und das Viscosimeter der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 968; 1911), bei dem eine hohle Glaskugel die Stelle der Luftblase vertritt. Die Einrichtung des Apparats ist aus Fig. 7 ersichtlich. Eine im Innern des Apparats befindliche Messingstange dient zum Auslösen der Glaskugel, eine zweite mit einer am unteren Ende rechtwinklig abgelenkten Gabel zum Einklemmen derselben in die Festhaltevorrichtung.

Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 2, 384; 1907) benutzten bei ihren Untersuchungen über nitrierte Cellulose das Capillarviscosimeter von Ostwald (vgl. Ostwald-Luther, „Physikochemische Messungen“, 3. Aufl., 1910, S. 231 und Holde, „Untersuchungen der Mineralöle und Fette“, Berlin 1905, S. 114).

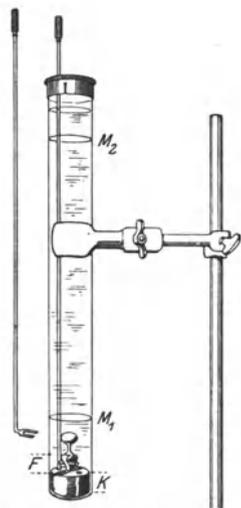


Fig. 7. Viscosimeter der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen.

Zu den Messungen nimmt man 2–3%ige Lösungen. Es muß dabei eine bestimmte Temperatur (18–20° C) eingehalten werden. Bei der Herstellung der Lösungen ist zu beachten, daß die Lösung, welche auf einem Quellungsvorgang beruht, nur sehr langsam vor sich geht, und daß man das Lösungsmittel nicht auf die abgewogene Nitrocellulose gießen darf, sondern daß man diese allmählich dem Lösungsmittel unter kräftigem Umschütteln zusetzen muß. Beim Lösen in Ätheralkohol verfährt man, wie dies bei der Bestimmung der Löslichkeit angegeben ist, namentlich ist auch das Trocknen in derselben Weise unter Beobachtung besonderer Vorsicht vorzunehmen, da ein längeres Trocknen bei höheren Temperaturen den Viscositätsgrad beeinflusst.

Die Lösung muß, womöglich unter Verwendung einer Schüttelmaschine, mehrere Stunden geschüttelt werden. Dann läßt man mindestens 48 Stunden absitzen und entnimmt die er-

forderliche Menge mit einer Pipette.

Die Viscosität frisch bereiteter Lösungen nimmt im Laufe der Zeit ab und erreicht erst nach etwa 4 Wochen einen konstanten Wert. Vermutlich wird erst nach dieser Zeit eine vollständige Lösung erzielt.

Sublimat (s. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 3, 412; 1908). Der früher bei den Schießbaumwollkörpern für die technischen Truppen zur Verhinderung der Schimmelbildung gemachte Zusatz von Sublimat hat den Nachteil, die Abelsche Wärmeprobe (s. S. 1293) zu verschleiern, so daß eine Prüfung auf chemische Beständigkeit mit dieser Probe unmöglich ist. In Großbritannien ist daher ein solcher Zusatz verboten. Er ist auch bei der Verwendung der Schießbaumwolle für rauchschwache Pulver und Dynamit zwecklos und unnötig. Man hat daher eine ganze Anzahl von Methoden erdacht, um das Sublimat

nachzuweisen. Da es sich hier um ganz geringe Mengen handelt (eine Menge von 1 Teil in 100000 Teilen genügt, um den Test um mindestens 20 Minuten zu erhöhen), so müssen sehr empfindliche Methoden zur Anwendung kommen.

In Deutschland erhitzt man den Sprengstoff in einem Reagensglase im Wasserbad auf 80° und läßt die Dämpfe über Blattgold streichen, auf welchem sich dann Amalgamflecke zeigen, falls Quecksilber, das sich durch Reduktion aus dem Sublimat gebildet hat, vorhanden ist. Diese Methode ist sehr empfindlich und kann in verschiedenen Modifikationen auch zur quantitativen Bestimmung verwendet werden.

In Großbritannien wird dagegen das Sublimat nach A. Dupré (Ann. rep. insp. explos. 31, 18; 1906) durch Erhitzen und Beobachtung eines durch die Dämpfe schlagenden elektrischen Funkens mittels Spektroskopes nachgewiesen (s. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 4, 52; 1909).

Patterson (ebenda, 5, 47; 1910) hat diese Methode weiter ausgebildet. Er löst in einem organischen Lösungsmittel oder dampft mit Salpetersäure ein und nimmt mit Wasser auf. Die erhaltene Lösung wird angesäuert und elektrolysiert, die Kathode nach dem Reinigen und Trocknen in eine Röhre eingeschmolzen und spektroskopisch untersucht.

Schließlich eignen sich auch die klinischen Methoden (vgl. u. a. Raaschou, Zeitschr. f. anal. Chem. 49, 172; 1910), denen auch diejenige von Jannopoulos (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 5, 47; 1910) nachgebildet ist, für diesen Zweck.

Die Faserlänge wird mit dem Mikrometer gemessen. Sie soll 1 mm nicht überschreiten. In Frankreich (vgl. Buisson, „Le problème des poudres“, S. 35) untersucht man auf den Feinheitsgrad durch Aufschlämmen mit Wasser und Messen der innerhalb einer bestimmten Zeit in einem Meßzylinder sich absetzenden Schicht.

Chemische Beständigkeit (Stabilität).

Bei der Nitrocellulose ist die Prüfung auf chemische Beständigkeit (s. S. 1289) besonders wichtig, weil das daraus hergestellte rauchschwache Pulver langer Lagerung unterworfen und verschiedenen klimatischen Einwirkungen ausgesetzt wird. Außerdem gewinnt die Beständigkeitsprüfung eine erhöhte Bedeutung für die Nitrocellulose als Körper von kompliziertem organischen Aufbau, der noch die Struktur der Rohstoffe besitzt und sich schwer reinigen läßt. Sie dient daher auch zur Kontrolle des Reinigungsverfahrens im Fabrikationsbetriebe.

Anforderungen. Je nach dem Lande werden bei der Prüfung verschiedene der Methoden, die S. 1289 ff. beschrieben sind, bevorzugt.

In Deutschland ist bei der Jodzinkstärkeprobe, die aber kaum mehr ausgeführt wird, eine Temperatur von 80° und eine Testzeit von 10 Minuten vorgeschrieben, doch hält stabile Nitrocellulose die Probe 30 Minuten aus. Für dieselbe Probe gilt in den Niederlanden eine Grenze von 20 Minuten, während für den Abel-(Jodkali-) Test

in Großbritannien bei $76,7^{\circ}\text{C}$ (170°F) 10 Minuten verlangt werden. Auch in den Vereinigten Staaten ist, wie in Frankreich, der Abel-Test bei einer Badtemperatur von 66° eingeführt, und zwar soll dort die Nitrocellulose 40 Minuten aushalten.

Viel mehr angewandt als der Jodtest wird die Erhitzungsprobe bei 132 und 135° , die qualitativ oder quantitativ (nach Bergmann-Junk, s. S. 1295) ausgeübt wird. In der ersten Form ist sie in den Vereinigten Staaten, Spanien und den Niederlanden eingeführt („Deutscher Test“). Es soll dort die Rö-tung des Lackmuspapiers erst nach 30 Minuten, das Auftreten roter Dämpfe erst nach 45 Minuten eintreten.

In Österreich soll ein in einem Glasrohr eingebrachtes und mit einer weißen Porzellanplatte überdecktes Muster von 1 g nach ein-stündigem Erhitzen bei 135° bei der Draufsicht höchstens eine schwache Gelbfärbung ergeben.

In der quantitativen Form wird verlangt, daß 1 g Schießwolle bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 ccm, Kollodiumwolle nicht mehr als 2 ccm Stickoxyd abspalten. Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung und in Österreich, wo die quantitative Methode gleichfalls eingeführt ist, sind für beide 3 ccm zulässig.

Außerdem ist in den Prüfungs-vorschriften der Deutschen Eisenbahnverkehrsordnung eine quali-tative Probe bei 145° angegeben, die zwar weniger Zeit als die 135° -Probe erfordert, aber viel unsichere Werte gibt, weshalb

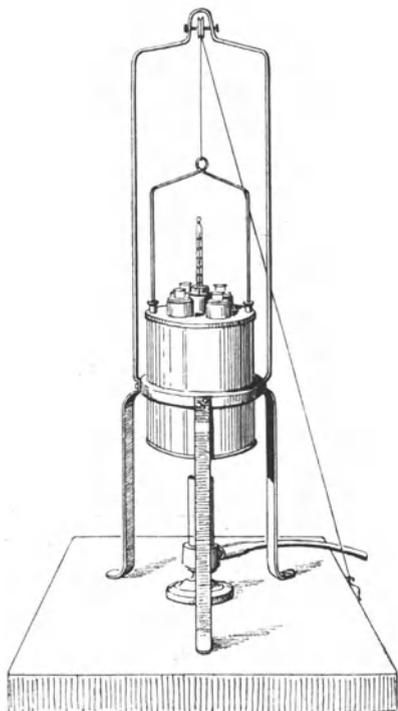


Fig. 8. Apparat zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur.

auch nirgends nach dieser Methode geprüft wird.

Mitunter wird auch die Vieille-Probe (s. S. 1295) und die manometrische Methode von Obermüller (s. S. 1298) angewendet.

Hierher gehört auch die Bestimmung der Verpuffungstemperatur, wenn diese auch nur grobe Unterschiede erkennen läßt. Sie wird bei Nitrocellulose in dem nebenstehenden Apparat (s. Fig. 8) folgendermaßen vorgenommen:

Etwa 0,1 g getrocknetes Cellulosenitrat wird in ein Reagensglas (125 mm Höhe, 15 mm lichte Weite, 0,5 mm Wandstärke) gebracht, das sich in einem auf 100° angewärmten Ölbad befindet. Das Reagensglas muß genau 45 mm tief in das Öl eintauchen und 40 mm über

den Deckel des Ölbades herausragen; ferner muß sich die Mitte der Quecksilberkugel des benutzten Thermometers in gleicher Höhe mit dem Boden der Reagensgläser befinden. Durch Erhitzen wird die Temperatur des Öles in der Minute um rund 5°C gesteigert, so daß nach 16 Minuten 180°C erreicht werden. Die Verpuffung darf nicht unter 180°C stattfinden.

3. Glycerinnitrate.

Von den Salpetersäureestern des Glycerins wird nur das Trinitrat („Nitroglycerin“, Sprengöl) in großem Umfang angewendet. Der allgemeinen Einführung des Dinitrats, die mehrmals versucht wurde, stehen die ungünstigen Eigenschaften dieses Produktes (schwierige Reinigung, Wasserlöslichkeit) im Wege. Mehr verwendet als das letztere wird der nitrierte Chlorwasserstoffsäureester, das Dinitrochlorhydrin, das besonders für ungefrierbare Dynamite einige Bedeutung erlangt hat.

Das Nitroglycerin kommt selten für sich allein im Handel vor, höchstens manchmal mit Äthylalkohol oder Aceton versetzt. Eine Untersuchung wird deshalb nur im Fabriklaboratorium nötig sein. Befindet es sich in einer Lösung, so wäscht man es mit Wasser aus und filtriert es durch scharf getrocknetes Salz.

Anforderungen. Das Nitroglycerin soll klar und nur schwach gelb gefärbt sein und sich beim Stehen nicht verändern. Da es, wie erwähnt, in der Regel am Verwendungsort hergestellt wird, ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts (im Pyknometer), des Gehalts an Wasser, Säure und Alkali, sowie die Beständigkeitsprüfung ausreichend.

Untersuchung. Zur Prüfung auf Säure und Alkali übergießt man eine Probe in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser, schüttelt kräftig durch und scheidet das Wasser ab. Einige Tropfen Methylorange oder Kongorot zeigen, ob das Nitroglycerin neutral ist. 1–2 Tropfen $n/4$ -Salzsäure sollen sofort Farbumschlag ergeben.

Den Stickstoffgehalt bestimmt man (zum Zwecke des Identitätsnachweises) mit dem Lungeschen Gasvolumeter, wobei man in den Werten Schwankungen von $0,1\%$ erhält. Auch die Schlösingsche Methode ist in verschiedenen Modifikationen vorgeschlagen worden, die aber an Genauigkeit der Nitrometermethode nachstehen.

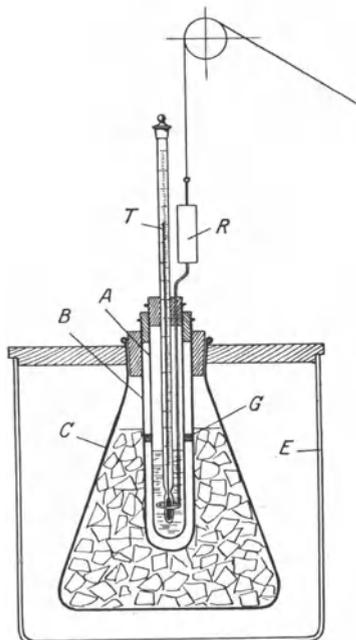


Fig. 9. Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Nitroglycerin.

Dynamite, d. h. nitroglycerinhaltige Sprengstoffe mit höherem Nitroglyceringehalt (über 12%) haben ein fettiges Aussehen. Dabei ist Sprenggelatine gummiartig, zähe und durchscheinend, Gelatinedynamit mehr oder weniger durchscheinend und elastisch, Gurdynamit plastisch, aber leicht zerbröckelnd, Mischdynamit pulverförmig. Ammonsalpetersprengstoffe haben meist das Aussehen eines trockenen Pulvers. Chloratsprengstoffe besitzen weiße bis hellgelbe Farbe, sind teils plastisch, teils körnig, und fühlen sich im ersteren Fall wegen ihres Gehaltes an nitrierten und nicht nitrierten Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Dynamite, fettig an. Mitunter, wie z. B. in Frankreich, sind sie mit Farbstoffen gefärbt. Glycerinnitrate machen sich an dem süßlichen, Nitrokörper an dem ihnen charakteristischen Geruch kenntlich.

Eine Unterscheidung gelingt auch meist durch Reiben einer ganz kleinen Menge in Porzellanmörser, das zweckmäßig stets vor der chemischen Untersuchung vorgenommen wird, um über die Handhabungssicherheit Aufschluß zu erhalten. Chloratsprengstoffe, etwas schwieriger die Dynamite, geben hierbei ein knatterndes Geräusch durch Auftreten kleiner Explosionen. Ammonsalpetersprengstoffe lassen keine Einwirkung erkennen.

Qualitative Untersuchung.

Man behandelt¹⁾ den Sprengstoff durch aufeinander folgendes Ausziehen mit Äther, Alkohol und Wasser, Eindampfen der Lösungen und qualitative Prüfung des Rückstands. Ist Nitroglycerin vorhanden und prüft man das zurückbleibende Öl, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrierpapier aufsaugt, dieses auf einen Amboß legt und mit einem Hammer darauf schlägt, so erfolgt ein scharfer Knall. Bringt man einen Tropfen des Öles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen des Nitroglycerins in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspänen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkekleister, so wird die Flüssigkeit blau. Wenn der ölige Rückstand offensichtlich gleichförmig ist und keinen besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, daß er nur aus Nitroglycerin besteht (s. auch S. 1262). Hat man unreinen Äther angewendet, was zu vermeiden ist, so finden sich dessen Verunreinigungen im Rückstande vor und können zu Explosionen Veranlassung geben (vgl. König, Landwirtsch. Vers.-Stat. 37, 1; 1890; Witte, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 15, 145; 1920).

Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas (Verpuffungsprobe) machen sich Salpetersäureester (Nitroglycerin und Nitrocellulose) durch Auftreten roter Dämpfe bei 180–200° bemerkbar. Ferner ist Nitroglycerin mit Wasserdämpfen flüchtig und kann dann im wässrigen Destillat nachgewiesen werden.

¹⁾ Über Analysengang für Dynamite vgl. Heß, Mitt. Art. Gen.-Wesen 12, 15; 1881, Snelling und Storm, Bull. Bur. of mines Washington 51, 1913; über Schlagwetter-Sprengstoffe Hampe, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. 31, 107; 1883, Storm, Bull. Bur. of mines 82, 1914; 96, 1916, Küppers, Glückauf 50, 1485; 1914.

Nennenswerte Mengen von Schwefel, Paraffin oder Harz scheiden sich aus dem Nitroglycerin aus. Um sie nachzuweisen, nimmt man etwas von der Substanz und preßt zwischen Filtrierpapier ab. Der Schwefel ist dann an seiner Krystallform, sowie an dem Geruche und seiner Flamme beim Entzünden zu erkennen. Wenn man das von Äther befreite Extrakt mit kaltem 90%igem Alkohol behandelt, so bleiben die Nitrokörper und Paraffin zurück. Etwa vorhandenes Harz läßt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder isolieren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig im Dynamit vorhanden sind, so dekantiert man zuerst das Nitroglycerin und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und trocknet ihn. Einen Teil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in Form von Bariumsulfat nachzuweisen; einen anderen Teil kocht man mit Schwefelammoniumlösung, wobei sich Schwefel unter Bildung von Ammoniumpolysulfid löst, das Paraffin aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann.

Den beim Extrahieren mit Äther entstandenen Rückstand prüft man zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselgur, Getreide-, Holzmehl und Holzkohle durch Struktur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (s. „Schwarzpulver“) unterschieden.

Wenn man den Rückstand einäschert, so findet man neben der Holz- und Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen Mineralsubstanzen, die sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen. Durch Behandeln mit Salzsäure entfernt man die Carbonate.

Chlorate erkennt man an dem Auftreten eines Chlorgeruchs beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure. Durch konzentrierte Schwefelsäure entzünden sich die meisten Chloratsprengstoffe.

Ammoniak (Ammonsalpeter) weist man auf übliche Weise (mit Alkalilauge) nach.

Aluminiumhaltige Sprengstoffe erkennt man an der Anwesenheit des Metallpulvers oder -korns.

Naphthalin verrät sich durch seinen Geruch.

Quantitative Untersuchung.

Zur quantitativen Untersuchung gibt man entweder eine gewogene Menge auf ein getrocknetes und gewogenes Filter in einen Trichter und laugt durch häufiges Aufgießen von Äther aus, oder man digeriert eine gewogene Menge mit Äther in einem Erlenmeyer-Kolben unter häufigem Umschütteln und filtriert ab, wonach man noch mehrmals mit Äther nachwäscht. Der Ätherauszug wird in einem gewogenen Becherglase auf einem Wasserbade bei 40° vorsichtig (zur Vermeidung von Nitroglycerinverlusten) abgedunstet; von dem Augenblicke an, wo der Aus-

zug sich trübt, ist er zu beobachten, und sobald die Trübung wieder verschwunden ist, gibt man das Becherglas über Chlorcalcium unter die Luftpumpenglocke, um es von den letzten Spuren von Äther und Feuchtigkeit zu befreien.

Falls in dem Sprengmittel außer dem Nitroglycerin noch Nitroverbindungen, Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen anwesend waren, so wird der von Äther befreite Auszug nach dem Trocknen gewogen und mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht das Harz in Lösung und kann durch Dekantieren und Nachwaschen mit destilliertem Wasser von dem Reste getrennt werden. In dieser Lösung fällt man sodann das Harz durch Salzsäure, sammelt es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht, trocknet und wägt es, oder stellt es durch Titrieren nach Snelling und Storm (Bull. Bur. of mines 51, 41; 1913) fest. Nitroglycerin kann man unmittelbar im Ätherextrakt durch eine Stickstoffbestimmung mittels des Nitrometers oder nach Schulze-Tiemann bestimmen, nachdem man es in Essigsäure gelöst hat.

In dem Rückstande von der vorhergehenden Operation nimmt man das Nitroglycerin mit 90%igem Alkohol auf, dekantiert und spült das zurückbleibende Gemenge von Nitroverbindungen, Paraffin usw. mit Alkohol ab, trocknet und wägt es. Um Schwefel von Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit einer wässrigen Lösung von Schwefelammon, läßt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekantiert, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird aus der Differenz gefunden.

Bei der Trennung der Einzelbestandteile durch Lösungsmittel ist zu beachten, daß gewisse Stoffe auch in anderen Mitteln als den zu ihrer Extraktion verwendeten löslich sind und daß sie sich gegenseitig auflösen. So ist Kollodiumwolle in Campher und Nitrokörper enthaltendem Alkohol, Natriumnitrat und Ammonnitrat auch in Aceton, Alkohol, Äther usw., Kaliumperchlorat bei Gegenwart von Ammonsalzen in kaltem Wasser löslich.

Äußerst schwierig sind die Nitroverbindungen mit Lösungsmitteln abzusondern. Eine Trennung damit in ihre Einzelbestandteile gelingt nicht ohne weiteres. Dinitrobenzol läßt sich durch Wasserdampfdestillation übertreiben (s. auch S. 1266). Im übrigen muß man sich mit dem qualitativen Nachweis der Einzelbestandteile an der Hand des wechselnden Schmelzpunkts begnügen. Auf Einheitlichkeit prüft man mittels des Mischschmelzpunkts, d. h. durch Zusatz reiner Stoffe.

Hyde (VIII. intern. Kongr. f. angew. Chem., New-York 4, 60; 1912) empfiehlt zur Scheidung von Nitroglycerin und (niedriger nitrirten) Nitroverbindungen wiederholtes Ausschütteln der in Schwefelkohlenstoff gelösten Mischung mit verdünnter Essigsäure (65:35). Der Verlust an den leichter flüchtigen Nitroverbindungen ist aber ziemlich groß, daher hat Hyde später (Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1173; 1913) die Methode durch Anwendung eines kontinuierlich wirkenden Systems von Extraktionsapparaten zu verbessern gesucht, doch ist der Apparat dann für einmalige Untersuchungen sehr umständlich zu handhaben.

Quecksilber (Sublimat) bestimmt man in Sprenggelatine nach der Spektralmethode (s. S. 1253). Man zerreibt zu diesem Zweck 4 g des Sprengstoffs mit vorgeprüftem Talkum. Feuchtigkeit absorbiert man durch Einführung von Chlorcalciumstückchen in den Apparat (Dupré, Arms a. explosives 16, 122; 1908). Mann (Explos. Rep. Western Australia f. 1907, sowie Hargreaves und Rowe (Eng. a. Min. Journ. 84, 443; 1917) prüfen auf dieselbe Weise elektrolytisch.

Zur Trennung der verschiedenen Salze empfehlen Storm und Hyde (Techn. Pap. Bur. of mines 78, 5; 1914) die Anwendung spezifisch schwerer Flüssigkeitsgemische aus Bromoform ($D. = 2,83$) und Chloroform ($D. = 1,49$).

Nitrocellulose findet man durch Behandeln des Wasserauszuges mit Aceton und Eindampfen.

Der Rückstand aus der Extraktion wird im Luftstrom bei 60° getrocknet und gewogen, sodann eingeäschert und nach dem Erkalten wieder gewogen, um aus einer etwaigen Differenz zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen darin enthalten sind. Ist dies der Fall, so wird er erst auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit heißem destilliertem Wasser behandelt. Dann wird die Lauge eingedampft, bei 120° getrocknet und der nunmehr erhaltene Rückstand gewogen. Sind Carbonate vorhanden, so wird der Auszug, falls er keine chloresäuren Salze enthält, wieder mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Carbonate in Nitrate verwandelt, ohne etwaige organische Extraktivstoffe zu verändern. Aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte berechnet man unter Berücksichtigung der Umwandlung zu Nitrat die Menge der vorhandenen Kohlensäure.

Die erhaltene trockene Masse wird hierauf gegläht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, von der freien Salpetersäure wieder befreit und gegläht, endlich nach dem Erkalten gewogen. Man hat dann alle durch Wasser extrahierten Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen gibt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Wenn in dem wässrigen Extrakte auch chloresäure Salze enthalten waren, so muß man darin durch Versetzen mit salpetersaurem Kalk die Kohlensäure als Calciumcarbonat, und in einem Teile desselben nach Eindampfen und Glühen, besser nach Reduktion mit schwefliger Säure, die Chloresäure in Form von Chlorsilber ausfällen. Perchlorat bestimmt man im Wasserauszug wie dies bei Salpeter (S. 1206) angegeben ist.

Der naheliegende Gedanke, etwa vorhandene Ammonsalze aus der Differenz nach dem Abrauchen im Tiegel zu finden, ist nicht ohne weiteres durchführbar, weil sich die Überchlorsäure im Kaliumperchlorat mit den Ammonsalzen zu Ammonperchlorat umsetzt, das sich als solches verflüchtigt.

Oxalat fällt man zuerst nach Küppers (Glückauf 50, 1485; 1914) mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung und titriert dann nach Auflösen des Calciumoxalats in verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat.

Die Menge der Salpetersäure ermittelt man in einem zweiten Teile des Extrakts durch Überführen in Ammoniak.

In dem Rückstande von der Extraktion mit Wasser können nur Holzkohle oder ähnliche organische Stoffe, sowie unlösliche Aufsaugestoffe enthalten sein. Man beseitigt die organischen Stoffe durch Einäschern und wägt den Rest nach der Abkühlung, wodurch man das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugestoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man sie nach bekannten Methoden einzeln bestimmen. Schwieriger ist die Trennung organischer Stoffe, man muß sich hier meist mit der Schätzung unter Zuhilfenahme des Mikroskops und der Elementaranalyse begnügen.

Für Sprenggelatine und Gelatinedynamit im besonderen hat Heß (Mitt. Art. Gen. Wes. 10, 122; 1879) den nachfolgenden Analysengang angegeben, welcher noch heute mustergültig ist:

a) Qualitative Untersuchung. Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zerteilt sie möglichst fein mit Hilfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergießt sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus zwei Teilen wasserfreien Äthers und einem Teile wasserfreien Alkohols. Hierdurch erhält man Nitroglycerin, Kollodiumwolle sowie etwa vorhandene Beimengungen von Campher, Harz, Paraffin und Schwefel in Lösung. Der Auszug wird mit einem Überschusse von Chloroform versetzt, wodurch die Kollodiumwolle ausfällt. Man gießt die überstehende Lösung ab und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier aus. Die ausgeschiedene Kollodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodierbarkeit durch Schlagen zwischen Hammer und Amboß, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie in der Wärme gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muß sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der größte Teil des Äthers, Alkohols und Chloroforms sich verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch die Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie dies oben angegeben wurde. Falls man in dem von Chloraten und Nitraten befreiten Rückstande noch Schießwolle vermutet, so kann man sie erkennen:

1. Durch Betrachtung unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte. Die Schießwolle zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrierte Cellulose ein rotgelbes Farbenspiel erkennen läßt.
2. Durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol, wobei das Cellulosenitrat die Stickoxydreaktion gibt.
3. Durch Kochen des Rückstands mit alkoholischer Ätzkalilösung und Filtrieren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so läßt es freie Salpetersäure und salpetrige Säure erkennen (s. auch S. 1257).

b) Quantitative Untersuchung. Man bereitet sich ein Muster, wie oben angegeben, und läßt es 5 bis 6 Tage lang im Exsiccator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen.

Das beste Mittel, um das Nitroglycerin und die Kollodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist auch hier die Behandlung mit Ätheralkohol. Heß hat hierfür den Soxhletschen Extraktionsapparat vorgeschlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß zur vollständigen Lösung der Salpetersäureester aus einer nur wenige Gramm betragenden Menge mindestens 50maliges Abhebern nötig ist, was ungefähr 24 Stunden lang dauert. Trotz aller Vorsicht ist dabei ein Verdunsten des Nitroglycerins kaum zu vermeiden. Man ist deshalb von diesem Extraktions-Apparate wieder abgekommen und verwendet bloß ein Erlenmeyersches Kölbchen, in welches man etwa 5 g des fein verteilten gelatinösen Sprengstoffs mit 200 ccm Ätheralkohol übergießt und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang oder über Nacht stehen läßt. Die Lösung versetzt man mit einem Überschuße von Chloroform und filtriert das zurückbleibende Gemenge durch ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei etwa 30° vom Ätheralkohol befreit. Falls darin Campher enthalten ist, so wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch den Ätherextrakt sofort filtrieren und erst im Filtrate die Nitrocellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann noch Nitrocellulose sowie Zuzusammensetzung enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrom und wägt ihn. Sodann verfährt man, wie oben bei der Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze usw.) und organischer Extraktivstoffe angegeben. Einen Teil des Rückstandes kocht man mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die hochnitrierte Cellulose in Lösung geht. Man filtriert die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverluste berechnet sich der Gehalt an Cellulosenitrat. Aus einem anderen Teile des Rückstandes zieht man mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Carbonate von Kalk oder Magnesia aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand organische und mineralische Aufsaugstoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Da die Extraktion der Salpetersäureester aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergibt und die Bestimmung der Zuzusammensetzung besser mit größeren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine größere Menge des Sprengmittels vorzubereiten und stets bestimmte Teile desselben gesondert zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beenden.

Auch die unmittelbare Extraktion der Kollodiumwolle mit Ätheralkohol und das Ausfällen mit Chloroform ist nicht unter allen Umständen empfehlenswert, da man hierbei nur kleine Mengen in Angriff nehmen kann. Es ist vielfach besser, zuerst die Extraktion mit Äther, dann mit Wasser vorzunehmen und im Rückstand die Kollodiumwolle durch Lösen in Ätheralkohol zu bestimmen. So schlägt Scheiding (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 614; 1890) vor, die Sprenggelatine zuerst mit Äther

allein zu behandeln, wodurch bloß das Nitroglycerin entfernt wird. Hierauf zieht er den Salpeter mit kochendem Wasser aus und aus dem Rückstände durch kalten Essigäther die Nitrocellulose. Wenn der Gehalt an Schießwolle zu bestimmen ist, so extrahiert er zuerst mit Ätheralkohol und dann mit Essigäther.

Auf Feuchtigkeit und Hygroskopizität untersucht man nach S. 1240 und 1245.

Auf chemische Beständigkeit (Stabilität) prüft man die Dynamite wie Nitroglycerin (s. S. 1256).

In England wird das Nitroglycerin im Gurdynamit und ähnlichen Sprengmitteln, aus denen es sich durch Wasser verdrängen läßt, für sich dem Abel-Test unterworfen. Man bringt es dazu auf einen mit frisch geglühtem Asbest lose verstopften Trichter, nachdem die Asbestschicht mit einer 3 mm dicken Schicht Kieselgur belegt ist, und läßt durch vorsichtiges Aufgießen von Wasser die nötige Menge Nitroglycerin in einen Meßzylinder abfließen. Mit dem Nitroglycerin durchgegangenes Wasser entfernt man mit Fließpapier. Bei Sprengelatine u. a. mischt man 3,24 g (50 grains) innig mit dem doppelten Gewicht fein gepulverten, gut gewaschenen und lufttrockenen Talks im hölzernen Mörser, bringt die Masse in die Teströhre und drückt sie auf 37 mm zusammen. Als Testzeit ist 10 Minuten vorgeschrieben.

In Deutschland prüft man die brisanten Sprengmittel ebenso wie die schwarzpulverähnlichen (s. S. 1243) durch längeres Erhitzen auf 75°. Die nitroglycerinhaltigen Sprengmittel stehen bei dieser Prüfung den Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffen nach, da das Nitroglycerin sich bald zersetzt. Auch Ammonsalpeterstoffe werden schnell sauer, kenntlich an der Rötung von Lackmuspapier.

Nach der Eisenbahnverkehrsordnung sollen in 48 Stunden keine wesentlichen Veränderungen und Zersetzungserscheinungen eintreten.

In England müssen Ammonsalpetersprengstoffe der Wärmeprobe für Nitrocellulose, Chloratsprengstoffe, wenn sie Nitroverbindungen enthalten, derjenigen für Nitroglycerin genügen.

Die Dynamite prüft man auch auf die Möglichkeit des Ausschwitzens von Nitroglycerin, das namentlich dann eintritt, wenn sie Feuchtigkeitseinflüssen ausgesetzt und erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur (30°) unterworfen werden, oder wenn sie gefrieren und

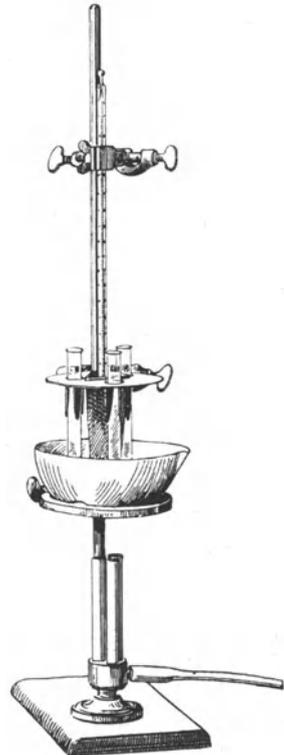


Fig. 10. Apparat zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur.

wieder auftauen. Sie werden durch das Ausschwitzen gefährlicher in der Handhabung.

Die Verpuffungstemperatur bestimmt man mit Hilfe des in Fig. 10 abgebildeten Apparats. Dieser besteht aus einer halbkugelförmigen eisernen Schale von 14 cm Durchmesser und 7 cm Tiefe, die bis zu 2 cm vom Rande mit geschmolzenem Woodschen Metall gefüllt ist. Der Sprengstoff, dessen zulässige größte Menge (bis zu 0,5 g) wegen der Heftigkeit der manchmal eintretenden Explosionen erst (von 0,05 g an), ausprobiert werden muß, kommt in die S. 1254 bei Nitrocellulose beschriebenen Probegläser, die samt dem Thermometer in einer durchlocherten Metallscheibe so befestigt sind, daß sich die Mitte des Thermometergefäßes in der Höhe des Sprengstoffes befindet. Die Probegläser werden bei 100° in das geschmolzene Metallbad 2 cm tief eingesetzt, dann wird die Temperatur mit Hilfe eines Dreibrenners um 20° in der Minute so lange gesteigert, bis Verpuffung oder Zersetzung eintritt. Die Verwendung eines Metallbades ist deshalb erforderlich, weil eine Zertrümmerung der Probegläser und ein Umherschleudern der Flüssigkeit manchmal nicht zu vermeiden ist. Das Thermometer schützt man durch eine Metall- oder Asbesthülse, die eigene Person durch eine vor den Apparat gestellte Schutzscheibe, die aus zwei dicken, in einen Holzrahmen eingespannten, durch einen Gummiwulst getrennten Glasscheiben besteht.

Für Chloratsprengstoffe gelten, namentlich in Großbritannien, besonders strenge Bedingungen. Chloride dürfen darin, als Chlorkalium berechnet, nicht mehr als 0,25% enthalten sein. Auch dürfen sie nicht zu empfindlich sein und durch Auswittern von Chlorat nicht empfindlicher werden (Thomson und Cooper - Key, „A primer of explosives“, London 1905, S. 44).

Die Vernichtung der Untersuchungsmuster von Dynamit, Schießwolle u. dgl. erfolgt am besten durch Auslegen im Freien in langen Strecken, und Anzünden mittels Zündschnur, so daß der Wind die Flamme vom Sprengstoff wegbläst. Nitroglycerin läßt man von Sägespänen gleichmäßig aufsaugen und zündet diese in dünner Schicht an. Alkalische Verseifung (Berl und Delpy, Ber. 43, 1421; 1910) erzeugt etwas Glycerindinitrat, das noch explosive Eigenschaften besitzt. (Vgl. auch Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, S. 480.)

5. Militärische Sprengmittel.

Die militärischen Sprengmittel stellen meist gepreßte oder gegossene Massen dar, die in Behälter, Granaten, Torpedos, Minen, Blechbüchsen eingefüllt oder in Form von Preßkörpern eingesetzt sind. Sie sind von einfachster Zusammensetzung, entweder chemisch einheitliche Stoffe, organische Nitrate und Nitroverbindungen, oder einfache Gemische aus den vorgenannten Stoffen ohne oder mit Sauerstoffträgern.

Bei der Probeentnahme ist folgendes zu beachten: Besteht der Sprengstoff aus kompakten Stücken ohne Umhüllung, so läßt er sich ohne Gefahr unter Zuhilfenahme von Werkzeugen, durch Abschaben mit

dem Messer, durch Sägen und durch Zerstoßen im Mörser zerkleinern. Ist er in feste Hüllen (Granaten usw.) eingeschlossen, so muß mit größerer Vorsicht zu Werke gegangen werden. Die Muster können dann zwar gleichfalls durch Abschaben der Oberfläche, nachdem diese frei gemacht ist, entnommen werden, doch darf dies auf keinen Fall durch Herausmeißeln mit Hilfe von Meißel und Hammer geschehen, da durch die Einwirkung gewaltsamer Schläge eine Explosion eintreten kann. Größere Mengen gegossener Sprengstoffe müssen durch Ausschmelzen (nach Einsetzen der Hülle in ein heißes Wasserbad) entnommen werden.

Schießbaumwolle, Tonit usw.

Für Sprengzwecke wird die Schießbaumwolle in Form gepreßter Körper von verschiedener Form verwendet, die einen Wassergehalt von 15–20% besitzen und meist äußerlich paraffiniert sind. Die Paraffinschicht entfernt man durch Lösen in Ligroin, den Wassergehalt bestimmt man durch Trocknen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz, d. h. so lange, bis nach weiterem (10stündigem) Trocknen mit der vorhergehenden Wägung kein größerer Unterschied als 0,5% eintritt.

Der im belgischen und englischen Tonit bis zu 50% enthaltene Kali- und Barytsalpeter wird durch Auslaugen mit heißem Wasser und nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt.

Zur Untersuchung, die, wie bei Nitrocellulose angegeben, ausgeführt wird, entnimmt man aus der Mitte der Körper die erforderliche Menge durch Abschaben.

Aromatische Nitroverbindungen.

Von den aromatischen Nitroverbindungen kommen als Sprengmittel besonders in Betracht: Trinitrophenol (Pikrinsäure), Trinitrokresol („Cresylit“), Trinitrotoluol („Trotyl“), weniger Hexanitrodiphenylamin, Hexanitrodiphenylsulfid, Tetranitromethylanilin („Tetryl“), Dinitrobenzol und die niedriger nitrierten Toluol-, Xylol- und Naphthalinverbindungen. Sie dienen, soweit sie nicht in geringen Mengen als Zusätze zu den gewerblichen Sprengmitteln verwendet werden, ausschließlich militärischen Zwecken. Für ihre Untersuchung sind in den einzelnen Ländern genaue Abnahmebedingungen vorgeschrieben, die sich in der Regel auf den Gehalt an Feuchtigkeit, Säure, mechanischen und anderen Verunreinigungen, insbesondere anorganischen und organischen Salzen, ferner den Schmelz- und Erstarrungspunkt (Reinheitsgrad) beziehen.

Der Stickstoffgehalt gibt nur über den Nitrierungsgrad und die Identität, nicht aber hinsichtlich des Reinheitsgrades Anhaltspunkte. Zur Feststellung der Identität können auch der Mischschmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften (s. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921) dienen.

Die analytische Trennung von Gemischen mit Hilfe von Lösungsmitteln ist schwierig durchzuführen, auch wenn es sich um solche von an und für sich löslichen und nicht löslichen Verbindungen handelt, da die Nitroverbindungen sich selbst gegenseitig leicht lösen.

In Ligroin, Petroläther u. a. sind die höher nitrierten Verbindungen in der Kälte schwer löslich. Ein gutes Lösungsmittel ist das Benzol, das dem Alkohol wegen seiner Wasserfreiheit vorzuziehen ist. So gut wie unlöslich darin und auch in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln sind Hexanitrodiphenylamin und die höher nitrierten Naphthaline. Diese lösen sich aber in Eisessig, Nitrobenzol und -toluol, während das Hexanitrodiphenylamin außerdem in Form seines Pyridinsalzes in Aceton löslich ist. In Aceton sind auch die sonst nur wasser- und alkohollöslichen Salze der sauren Verbindungen (Pikrate, Trinitrokresylate, Hexanitrodiphenylaminsalze) löslich. (S. Kast, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 6, 7ff.; 1911, sowie Kast und Langhans, ebenda 14, 1ff.; 1919).

Durch Wasserdampfdestillation lassen sich die Mononitroverbindungen und, wenn auch schwierig, Dinitrobenzol und Dinitrophenol, auch 3,5-Dinitrotoluol abtrennen.

Bei der Untersuchung binärer Gemische ohne anderweitige lösliche Stoffe kann ferner die thermische Analyse gute Dienste leisten, nachdem die beiden Bestandteile qualitativ festgestellt worden sind. Man kann dann aus empirisch hergestellten Kurven den Gehalt an dem einen oder anderen Bestandteil feststellen.

Auch gewisse Farbreaktionen können zur colorimetrischen Ermittlung der Bestandteile Anwendung finden. Diese Methode ist aber nur anwendbar, wenn es sich um den Nachweis reiner Stoffe ohne nennenswerte Verunreinigungen handelt.

Der Nachweis der Nitrogruppe soll sich nach Olivier (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37, 241; 1918) durch die nach dem Lösen in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid eintretende intensiv orangerote Färbung ermöglichen lassen. Sicherer scheinen die früher von Mulliken und Barker (Amer. Chem. Journ. 21, 271; 1898) angegebenen Methoden zu sein. Nach der einen reduziert man in alkoholischer Lösung mit Zink (nach Zusatz einer Spur Chlorcalcium) zu Hydroxylamin und weist dieses durch den Silberspiegel (ammoniakalische Silberlösung) nach; nach der anderen oxydiert man durch Kochen von 3–4 Tropfen der Verbindung mit 2 ccm Anilinrotöl (gleiche Teile Anilin, o- und p-Toluidin), 2 ccm Wasser, 2 ccm konzentrierte HCl und 1 g Eisenfeile zu Fuchsin, dessen Farbe durch Eingießen der Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure am besten hervortritt.

Schmelz- und Erstarrungspunkt. Den Schmelzpunkt bestimmt man nach den üblichen Methoden in den Fällen, wo man nur kleine Mengen zur Verfügung hat. Da er sich nur bei verhältnismäßig reinen Stoffen scharf festlegen läßt, ist es vorteilhafter, den Erstarrungspunkt zu nehmen, der auch bei Gemischen bis auf Zehntelgrade scharf bestimmbar ist. Bei der Bestimmung des Erstarrungspunkts verfährt man wie bei Campher (S. 1230).

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt kann am genauesten durch Verbrennung nach Dumas bestimmt werden. Nitrometrisch läßt er sich nur nach der Methode von Berl und Jurrisen (s. Bd. I, S. 194 und diesen Band, S. 1247 und 1279) in gleicher Weise wie die Analyse von

schwer löslichen Cellulosenitraten ausführen. Die auf gewöhnliche Weise (ohne Verbrennung mit $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) durchgeführte nitrometrische Stickstoffbestimmung sowie die Methode von Schlösing-Grandeau zeigen den Nitrogruppenstickstoff nicht an.

Die Kjeldahl-Methode wendet man zweckmäßig in der von Williams (Journ. Frankl. Inst. 147, 206; 1899) empfohlenen Modifikation nach Wilfahrt - Scovell - Förster - Gunning an:

0,5 g des fein gemahleneu Musters werden in ein langhalsiges Kjeldahlsches Digerierkölbchen gegeben, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, in welcher 2 g ganz stickstofffreier Salicylsäure aufgelöst wurden, übergossen und bis zur vollständigen Auflösung beiseite gestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn die Lösung vollständig ist, gibt man allmählich 5 g krystallisiertes Natriumthiosulfat hinzu und erwärmt allmählich, bis die heftige Reaktion und das Schäumen vorüber sind. Man setzt dann einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farblos und blaß bernsteingelb geworden ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden Sprengstoffen sind dazu oft 4—5 Stunden nötig. Endlich oxydiert man vollständig mit Kaliumpermanganat. Dies kann sehr beschleunigt werden, wenn man etwa 15 Minuten nach Beginn des Kochens 5—10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendigter Oxydation wird das Kölbchen gekühlt und sein Inhalt nebst 200 ccm Wasser und etwas Zink oder Platin (zur Vermeidung des Stoßens) in einen Destillationskolben gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfidlösung hinzu, um Quecksilberverbindungen zu zersetzen, und dann genügend Ätzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen, destilliert in $n/2$ -Säure und titriert mit $n/10$ -Ammoniak.

Nach der Methode von Berl und Weiß (S. 1247) kann man ebenfalls den Nitrogruppenstickstoff titrimetrisch bestimmen. Diese Methode zeigt auch den Amidostickstoff, z. B. in Dinitroanilin an, so daß durch Kombination der Methoden von Lunge, Berl und Jurrissen und von Berl und Weiß eine getrennte Bestimmung des Salpetersäureester- (Nitrat-), des Nitrogruppen- und des Amidostickstoffs ermöglicht ist.

Für denselben Zweck (organische Nitrate neben Nitroverbindungen) kann man auch die Methode von Schulze - Tiemann neben der Kjeldahl-Methode, ebenso — aber nur bei Abwesenheit nitrierter aromatischer Verbindungen — die Nitrometermethode neben der Kjeldahl-Methode anwenden. Bei Anwesenheit anorganischer Nitrate neben Nitroverbindungen kann die Kjeldahl-Methode auch mit den Methoden von Ulsch und Devarda kombiniert werden.

Utz (Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 140; 1908) empfiehlt, den Nitrogruppenstickstoff der Pikrinsäure durch Kochen mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd zu Nitratstickstoff zu oxydieren und die nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure freiwerdende Salpetersäure als Nitronnitrat (Bd. I, S. 788) zu fällen. Busch und Blume (Ber. 38, 4049; 1915; Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 354; 1908) benutzen zur Bestimmung der Pikrinsäure das schwerlösliche Nitronpikrat. (Vgl. auch Cope und Barab, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 504; 1917.)

Die Nitrogruppe der aromatischen Verbindungen läßt sich auch unmittelbar titrimetrisch bestimmen. Zu diesem Zweck hatten Limpricht (Ber. 11, 35; 1878; s. auch Colver und Prideaux, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 480; 1917) und Altmann (Journ. prakt. Chem. 63, 370; 1901) Reduktion mit Zinnchlorürlösung und Zurücktitrieren mit Jod oder Permanganat vorgeschlagen, doch ist diese Methode für Pikrinsäure nicht brauchbar und gibt auch nur bei den niedriger nitrierten Verbindungen unter gewissen Bedingungen (Sachs, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 915; 1917) brauchbare Werte.

Besser eignet sich nach Knecht und Hibbert (Ber. 36, 166 u. 1549; 1903) das Titanchlorür als Reduktionsmittel, das man mit Eisenalaun einstellt und zurücktitriert. Als Indicator dient Rhodanammon (vgl. Salvaterra, Chem. Ztg. 38, 90; 1914; van Duin, Chem. Weekbl. 16, 1111; 1919).

Feuchtigkeit bestimmt man durch Trocknen von 10 g eines fein zerriebenen Musters im Vakuum über Schwefelsäure; fremde Bestandteile durch Lösen in Benzol usw. (s. oben); Asche, durch Verbrennen des Filters mit dem unlöslichen Rückstand im Porzellantiegel. Pikrate und Nitrokresylate, die nicht nur in Pikrinsäure, sondern auch in Trinitrotoluol und Dinitrobenzol usw. vorhanden sein können, zeigen sich dabei durch Verpuffen an.

Freie und an lösliche Sulfate gebundene Schwefelsäure ermittelt man durch Auskochen von 10 g mit Wasser, Filtrieren der Lösung nach dem Abkühlen, Erhitzen derselben und Ausfällen mit Bariumchlorid. Bei Pikrinsäure muß ein großer Überschuß an Bariumchlorid vermieden werden, auch ist es nötig, die Lösung vor dem (heißen) Filtrieren 20 Stunden stehen zu lassen.

Chlorwasserstoff und Oxalsäure fällt man gleichfalls in der wässrigen Lösung durch Silbernitrat bzw. nach Versetzen mit Ammoniak und Essigsäure durch Chlorcalcium aus.

Auf Salpetersäure prüft man derart, daß man die bei der Bestimmung der Schwefelsäure erhaltene Lösung auf 10 ccm eindampft und 5 ccm davon in einer reinen Porzellanschale (blinder Versuch!) mit 0,1 ccm Diphenylaminlösung (1:100) und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure zusammenrührt, und die dabei eintretende Blaufärbung mit einer sehr verdünnten Salpeterlösung vergleicht.

In den nichtsauereren Nitroverbindungen (Trinitrotoluol, Dinitrobenzol usw.) kann man die freie Gesamtsäure durch Titrieren bestimmen.

Die Ermittlung der Stabilität, wie sie noch in England mit Hilfe der Wärmeprobe üblich ist, ist zwecklos, da die Nitroverbindungen mit Ausnahme der sehr hoch nitrierten (z. B. Tetranitroanilin), praktisch vollkommen beständig sind und sich ein etwaiger Gehalt an Stickstoffsäuren sicherer im Wasserauszug nachweisen läßt. Im Notfalle prüft man nach der Gewichtsverlustmethode bei 75° (s. S. 1243).

Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung prüft man außerdem auf Wasserlöslichkeit durch Schütteln von genau 1 g mit 100 ccm destilliertem 15–20° warmem Wasser eine halbe Stunde lang, Abfiltrieren, Trocknen und Wägen; auf

Säure durch Eintauchen von Lackmuspapier in die wässrige Lösung und gutes Abspülen des Papiers mit neutralem Wasser zwecks Feststellung einer Rotfärbung; auf

Neigung zur Bildung von gefährlichen Salzen dadurch, daß man

a) 1 g des Stoffes mit 100 ccm Wasser bei 15–20° im verschlossenen Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde wiederholt schüttelt, die erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem entfetteten blanken Bleiblech 24 Stunden in Berührung läßt und nach Entfernung der Lösung durch Abspritzen mit Wasser (nötigenfalls auch nach sanftem Abreiben mit einem feuchten Wattebäuschchen) feststellt, ob eine Einwirkung, insbesondere Salzbildung stattgefunden hat,

b) 0,5 g mit einer Lösung von 1 g Natronhydrat in 10 ccm Wasser 5 Minuten lang schüttelt, wobei ein Niederschlag beim Übersättigen des Filtrats nicht auftreten darf,

c) die nach b) erhaltene Lösung mit Essigsäure ganz schwach ansäuert und dann mit Bleiessig versetzt, einen etwa entstehenden Niederschlag trocknet und nach der Fallhammerprobe auf Empfindlichkeit prüft.

Über die quantitative Bestimmung der Nitrogruppe vgl. Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ Berlin 1916, 913.

Pikrinsäure und Trinitrokresol.

Chemisch reine Pikrinsäure schmilzt bei 121,5° und hat einen Erstarrungspunkt von 121,3°, während Trinitrokresol bei 107° schmilzt und bei 105° erstarrt. Wegen der übrigen Eigenschaften vgl. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, 239.

Anforderungen. Die Anforderungen, die an Pikrinsäure hinsichtlich ihrer Reinheit gestellt werden, sind verschieden:

In Deutschland gelten folgende Bedingungen:

Die Pikrinsäure soll von gleichmäßiger krystallinischer Beschaffenheit, sowie von gleichmäßiger Farbe und frei von größeren Verunreinigungen sein. Pikrate dürfen nicht vorhanden sein, andere Nitroverbindungen nicht in nennenswerter Menge. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht mehr als 0,1% betragen. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter 120° C, der Gehalt an benzolunlöslichen Bestandteilen nicht über 0,09% liegen. Der Aschengehalt soll nicht größer als 0,06% und frei von Sand und Pikraten sein. Der Schwefelsäuregehalt darf nicht mehr als 0,05%, der Salpetersäuregehalt nicht mehr als 0,004% betragen. Ein Chlorwasserstoffgehalt darf mit Silbernitrat nicht nachweisbar sein.

In Großbritannien soll der Schmelzpunkt zwischen 120 und 122,8° C (248–253° F) liegen. Feuchtigkeit und mineralische Bestandteile sollen nicht über 0,3%, Gesamtschwefelsäure nicht über 0,2%, freie Schwefelsäure nicht über 0,1%, im Wasser unlösliche Stoffe nicht über 0,2% vorhanden sein.

Untersuchung. Für die Bestimmung der freien Schwefelsäure neben den löslichen Sulfaten in der Pikrinsäure und im Trinitrokresol gibt es noch keine genaue Methode.

Dinitrophenol kann man von Pikrinsäure durch scharfes Überreiben mit Wasserdampf abtrennen (s. Kast, „Anleitung usw.“ S. 977) oder nach Allen (Journ. Soc. Dyers a. Colour. 4, 84; 1888) durch Bromieren bestimmen. Man schüttelt zu diesem Zweck eine 1%ige Lösung mit 1%igem Bromwasser in der Kälte, versetzt mit Jodkalilösung im Überschuß und titriert mit Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Methode ist aber nicht sehr genau, da auch Pikrinsäure — wenn auch schwerer — angegriffen wird (s. Marquoyrol und Carré, Bull. soc. chim. [4] 27, 127; 1920). Durch fraktionierte Umkrystallisierung aus heißem Benzol kann man die neben Pikrinsäure vorhandenen anderen Nitroverbindungen, die leichter löslich sind, anreichern und das Trinitrokresol colorimetrisch, das Dinitrophenol durch Wasserdampfdestillation bestimmen.

Für den Nachweis der Pikrinsäure und des Trinitrokresols gibt es eine Reihe von Reaktionen. Die bekannteste ist die zuerst von Hlasiwetz (Ann. Chem. Pharm. 110, 289; 1859; vgl. auch Baeyer, L'institut, sections des sciences mathém. etc. 1859, S. 370) aufgefundene „Isopurpursäurereaktion“, die in einer Blutrotfärbung einer Pikrinsäurelösung beim Erhitzen auf 60–70° mit Cyankalilösung und Natronhydrat besteht. Es ist damit noch $\frac{1}{100000}$ g Pikrinsäure nachweisbar.

Ferner kann man die Pikrinsäure durch Gelbfärbung von Wolle und Seide, durch einen grünblauen Niederschlag mit ammoniakalischer Kupferlösung, durch Dunkelfärbung bei Zusatz von Alkali und Entfärbung bei Zusatz von Salzsäure, durch den mit Methylenblau entstehenden violetten Niederschlag (Rawson und Knecht, Chem. Ztg. 12, 857; 1888; Swoboda, Zeitschr. allg. österr. Apoth. Ver. 50, 617) durch Rotfärbung mit Ammoniak (oder Cyankali) nach Kochen mit Brom (Castets, Journ. Pharm. Chim. [7] 13, 46; 1916) und an der gleichfalls entstehenden Rotfärbung durch Alkali und Traubenzucker nachweisen. Die letzte Reaktion beruht auf der Entstehung von Pikraminsäure, die man sonst am besten mit dem Ferrotartratreagens von Rupeau-Le Muthouard (Ann. chim. analyt. appl. 23, 15; 1918; s. auch Barrel, Ann. fals. 9, 231; 1916), einer Lösung von 2 g Ferrosulfat, 10 g Weinsäure, 100 ccm Wasser) durch Rotfärbung bei Überschichten ermittelt.

Schließlich kann auch die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes und der meisten Alkaloidsalze (vgl. Hager, Pharm. Zentralh. 1869, S. 131; Gruterink, Zeitschr. anal. Chem. 52, 176; 1912) als Nachweis dienen. Die letztere Eigenschaft teilt die Pikrinsäure mit dem Trinitrokresol, wenn auch Unterschiede in der Löslichkeit vorhanden sind (s. Kast, „Anleitung usw. S. 973); in der ersteren unterscheidet sie sich wesentlich von diesem, das ein sehr leicht lösliches Kaliumsalz bildet. Die Pyridinsalze verhalten sich umgekehrt.

Von ihren Salzen unterscheiden sich die freien Säuren durch ihre Löslichkeit in Benzol und durch ein ruhiges Abbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Trinitrokresol gibt dieselben Färbungen mit Schwefelammon und Cyankali wie Pikrinsäure, sie treten aber erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen auf.

Schwierig ist die Unterscheidung der beiden Körper bei gleichzeitiger Anwesenheit derselben in wässriger Lösung. Sie gelingt aber leicht durch eine von Kast (s. Kast, „Anleitung usw., S. 974) aufgefundene Reaktion, die auf der Rotfärbung einer wässrigen Lösung von Kalumpikrat bei Gegenwart von Kaliumtrinitrokresylat und freiem Alkali beim Erwärmen auf etwa 80° beruht. Das reine Pikrat und Trinitrokresylat zeigen beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge diese Reaktion nicht. Die Färbung ist um so stärker, je mehr von dem einen oder anderen Bestandteil vorhanden ist. Auf diese Weise lassen sich 0,1 mg Trinitrokresol in 100 ccm Lösung noch deutlich nachweisen, auch kann damit der Gehalt an Trinitrokresol in Pikrinsäure (und umgekehrt) quantitativ auf colorimetrischem Wege ermittelt werden. Die anderen Pikrate geben mit Trinitrokresol oder seinen Salzen dieselbe Reaktion. Sonst ist eine Färbung nur bei Pikraten und 2,4-Dinitrotoluol, schwieriger (durch konzentriertere Lauge und beim Stehen) bei Trinitrokresylaten und m-Dinitrobenzol wahrzunehmen.

Die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure usw. selbst kann (unter Berücksichtigung des Trinitrokresolgehaltes) durch Ausfällen mit Acridin, durch Titrieren mit Kalilauge und Phenolphthalein nach Küster (Ber. 27, 1102; 1894), besser mit Methylrot nach Minovici und Kollo (Bull. sect. de l'acad. Romaine 3, 61; 1914/15) oder durch ihre Eigenschaft, aus Kaliumjodid und -jodat Jod freizumachen und demnach durch Titrieren des letzteren nach Feder (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 12, 216; 1906) und Sander (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 192; 1914, vgl. auch Pfeiffer, ebenda S. 383) oder durch Titanchlorid nach Knecht und Hibbert (s. S. 1268) vorgenommen werden.

Einen Analysengang über die chemische Untersuchung des Nitriervorgangs bei der Fabrikation von Pikrinsäure haben Marquayrol und Lorette (Bull. soc. chim. [4] 25, 377; 1919) angegeben, während Richardson (Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 13; 1917) Angaben über Untersuchung der Pikrinsäureabwässer gemacht hat.

Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Dinitrobenzol.

Das Trinitrotoluol kommt in Form verschiedener Produkte von wechselnder Reinheit in den Handel, die vor allem durch ihren Schmelzpunkt gekennzeichnet sind. Man unterscheidet technische Produkte für gewerbliche Sprengstoffe von 72–74° und 77–79°, und das reine umkrystallisierte für militärische Sprengmittel benutzte von 81–82° Schmelzpunkt. Die organischen Verunreinigungen bestehen bei den niedriger schmelzenden Produkten hauptsächlich aus Dinitrotoluolen, bei den höher schmelzenden aus den isomeren Trinitrotoluolen.

Beim Dinitrotoluol unterscheidet man das krystallisierte und das flüssige oder halbflüssige Produkt. Das letztere wird auch als „flüssiges Trinitrotoluol“ bezeichnet, weil es aus den Mutterlauge beim Umkrystallisieren des technischen Trinitrotoluols gewonnen wird.

Anforderungen. Die Anforderungen an diese Produkte sind dieselben wie bei Pikrinsäure mit dem Unterschiede, daß beim umkrystallisierten Trinitrotoluol ein Erstarrungspunkt von $79,6^{\circ}$ (chemisch rein $80,6^{\circ}$) und ein Gehalt an Benzolunlöslichem von weniger als $0,13\%$, an Asche von nicht über $0,1\%$, an Schwefelsäure von nicht über $0,02\%$, bei den technischen Rohprodukten die entsprechenden Erstarrungspunkte, bei dem Rohdinitrotoluol ein Erstarrungspunkt von 56° vorgeschrieben sind.

Außerdem soll bei den zuletzt genannten beiden Sorten und beim „flüssigen Trinitrotoluol“ das Benzollösliche nicht über $0,2\%$, der Aschengehalt nicht über $0,15\%$, Schwefelsäure nicht über $0,1\%$ betragen. Auch sollen sie eine klare nicht zu dunkel gefärbte Schmelze geben.

Der Stickstoffgehalt soll beim „flüssigen Trinitrotoluol“ mindestens $15,5$, beim Rohdinitrotoluol mindestens $14,6\%$ sein.

In den anderen Ländern gelten ähnliche Bedingungen, die meist den deutschen nachgebildet sind.

Für das zur Herstellung des Chloratsprengstoffes Cheddit verwendete Dinitrotoluol ist in Frankreich ein Schmelzpunkt von nicht unter 60° festgesetzt.

Das Dinitrobenzol soll von hellgelber Farbe sein und möglichst aus m-Dinitrobenzol bestehen. Es darf nur geringe Mengen der isomeren Dinitrobenzole, nicht aber Mononitrobenzol und andere aromatische Nitroverbindungen enthalten. Der Erstarrungspunkt darf nicht unter 80° liegen (Schmelzpunkt des reinen m-Produkts 91°). Die sonstigen Bedingungen sind denen für Dinitrotoluol entsprechend.

Ein Dinitrobenzol von 80° Erstarrungspunkt enthält etwa $6,5\%$ o- und $1,5\%$ p-Dinitrobenzol.

Untersuchung. Zur Untersuchung der Nitrotoluole und -benzole ist folgendes zu bemerken:

Freie Mineralsäuren bestimmt man durch Titrieren, dabei findet man die freie Schwefelsäure nach Abzug der auf colorimetrischem Wege ermittelten Salpetersäure (s. oben).

Bei der Bestimmung des Benzolunlöslichen wird, wenn nennenswerte Mengen freier Schwefelsäure vorhanden sind, das Filter beim Trocknen zerstört. Man vermeidet dies durch Zusatz von etwas Benzidin zur Benzollösung, das ein unlösliches Sulfat liefert.

Zugleich mit der Salpetersäure wird auch ein im nicht umkrystallisiertem Produkt stets vorhandener Tetranitromethangehalt (s. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, S. 230 u. 260) nachgewiesen.

Für den Nachweis der Nitrotoluole und -benzole gibt es verschiedene Reaktionen, die aber meist nicht eindeutig und namentlich in Mischungen sehr unzuverlässig sind. Über den Nachweis des Nitrobenzols vgl. Bd. III, über den Nachweis von Nitrotoluol neben Nitrobenzol Bd. IV, über den Nachweis von p-Nitrotoluol in Rohnitrotoluol Bd. IV, sowie Reverdin und de la Harpe (Chem. Ztg. 12, 787; 1888).

Den Nachweis des Dinitrobenzols kann man nach Späth (Süd-deutsche Apotheker-Ztg. 58, 153; 1918) durch Überführen mit Zink-

staub und Salzsäure in *m*-Phenylendiamin und Anstellung der Nitritreaktion führen. Überhaupt ist die Überführung der niedrig nitrierten Stoffe in Amidverbindungen (Anilin, Toluidin) ein brauchbares Mittel zur Charakterisierung. Weiter gibt Dinitrobenzol bei Gegenwart von Dinitrothiophen, das meist vorhanden ist, mit Kalilauge rote Färbung.

Alkalilauge ist auch sonst ein Unterscheidungsmittel für die verschiedenen Verbindungen. So werden die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe im Gegensatz zu Pikrinsäure und Trinitrokresol durch verdünnte Kalilauge intensiv rot gefärbt, und zwar Trinitrobenzol sofort, Trinitrotoluol bei längerem Stehen oder beim Kochen.

Ein Mittel zur Unterscheidung von Dinitrotoluol und Trinitrotoluol ist Kalilauge oder Ammoniak in Gegenwart von Aceton:

Es geben	In Aceton gelöst		In Alkohol gelöst mit KOH
	mit 1 Tr. 10%igem KOH	mit NH ₃	
Nitrobenzol	violette Färbung	rosa Färbung	
Technisches Dinitrobenzol	dunkelblaue Färbung	blaßrötliche Färbung	hellbraune Färbung
<i>m</i> - und <i>p</i> -Nitrotoluol	keine Färbung		
2-4-Dinitrotoluol	intensiv blaue Färbung	keine Färbung	schwach blaue Färbung
2-6-Dinitrotoluol	intensiv rote Färbung mit schwach blauem Stich	keine Färbung	schwach rote Färbung
α -Trinitrotoluol	bordeauxrote Färbung		dunkelbraune Färbung
Trinitroxylol	dunkelgrüne bis schwarze, später dunkelviolette Färbung	dunkelbraune Färbung	
Technisches Trinitronaphthalin	braunrote Färbung		rotgelbe Färbung

Auch die 3 isomeren Trinitrotoluole (α -, β -, γ -) lassen sich nach Will, Knöfler und Beetz (Ber. 47, 713; 1914) damit unterscheiden. (Vgl. auch Storm, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New-York 4, 121 u. 123; 1912.)

Über den Nachweis von Trinitrotoluol im Harn vgl. die Angaben von Elvove (Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 860; 1919).

6. Physikalische und sprengtechnische Prüfung der Sprengmittel.

Außer der chemischen Untersuchung ist auch eine physikalische und sprengtechnische Prüfung auszuführen.

Die physikalische Prüfung erstreckt sich auf Feststellung der Korngröße mit Hilfe von Sieben, Ermittlung des kubischen Gewichts oder der Ladedichte mit Hilfe der üblichen Methoden und Ermittlung der entwickelten Wärme- und Gasmenge bei der Explosion in geschlossener Bombe.

Über die Art der Ausführungen dieser Prüfungen vgl. man Kast, „Anleitung usw.“ S. 999 ff.

Die sprengtechnische Prüfung umfaßt die Feststellung der

- a) Empfindlichkeit gegen mechanische und Wärme- einwirkungen,
- b) Detonationsempfindlichkeit,
- c) Detonationsübertragungsfähigkeit,
- d) Detonationsgeschwindigkeit,
- e) Sprengwirkung und Brisanz, sowie
- f) Wettersicherheit.

Die meisten dieser Untersuchungs-Methoden erfordern umfangreiche Apparate oder besondere Versuchsplätze und lassen sich nicht im Laboratorium vornehmen. Es sei deshalb auf die oben angegebene Literaturstelle verwiesen. Erwähnt seien hier diejenigen Proben, die in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschrieben oder sonst üblich sind:

- a) Empfindlichkeit gegen Schlag (Fallhammerprobe).

Vorbereitung der Sprengstoffe. Die Proben müssen fein zerteilt sein und — höchstens 1 cm hoch geschichtet — im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium 24 Stunden lang getrocknet werden.

Die Fallhammervorrichtung (in der von Kast angegebenen Einrichtung, s. Fig. 11) besteht aus einem Fallgewicht mit Aufhängevorrichtung

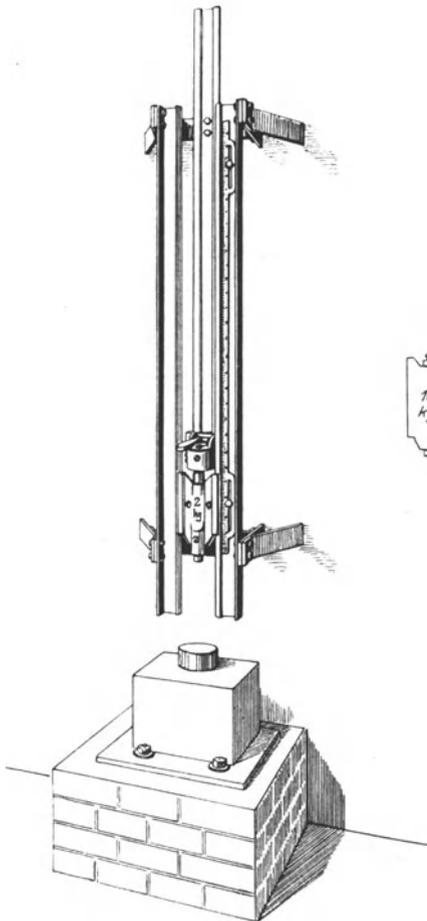


Fig. 11. Fallhammer nach Kast.

tung, zwei Schienen zur Führung des fallenden Gewichts und einem Amboß aus gehärtetem Stahl, der in eine gußeiserne, in solidem Mauerwerk verankerte Unterlage eingelassen ist. Etwa 0,05—0,1 g des Sprengstoffs werden in dünner Schicht auf dem Amboß ausgebreitet und mit einem kurzen gehärteten Stahlstempel bedeckt. Anstatt den Sprengstoff lose auf den Amboß zu legen, kann man sich auch des Stempelapparats bedienen (s. unten). (Vgl. auch VI. intern. Congr. f. angew. Chem. Rom 2, 530; 1906; Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 1, 289; 1906; Kast, „Anleitung usw.“ und Post, „Chem.-techn. Analyse“, Spreng- und Zündstoffe, 3. Aufl., Bd. II, S. 1015.) Jeder Sprengstoff muß mit einem 2-kg- und mit einem 10-kg-Fallhammer geprüft werden. Bei jeder Fallhöhe sind 6 Versuche (jedemal mit einer neuen Probe) auszuführen, bei jedem Versuch darf jedes Gewicht nur einmal auffallen. Die Versuchstemperatur muß 15—20° betragen. Diejenige Fallhöhe, bei welcher die Probe anfängt, regelmäßig (unter 6 Versuchen 1 mal) zu detonieren (deutlicher Knall oder vollständige Verpuffung), ist für den Empfindlichkeitsgrad maßgebend. Vor jedem Versuch sind Amboß und Stempel sorgfältig zu reinigen.

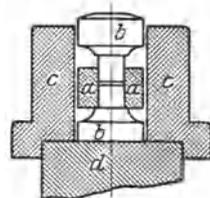


Fig. 12. Stempelapparat nach Kast.

Der vorstehende erwähnte, von Kast konstruierte Stempelapparat, bei dessen Anwendung viel zuverlässigere Werte erhalten werden als bei der gewöhnlichen Prüfungsmethode, besteht (s. Fig. 12) aus zwei in einem Führungsring *aa* eingepaßten Stempeln *bb*, zwischen die der Sprengstoff in dünner Schicht eingebracht wird. Der Apparat wird, um Beschädigungen beim Zurückfallen des Fallgewichts zu vermeiden, auf dem Amboß *d* durch einen Schutzring *c* festgehalten.

b) Auf Empfindlichkeit gegen Reibung

prüft man durch Reiben einer ganz geringen Menge des Sprengstoffs im Porzellanmörser.

c) Auf Empfindlichkeit gegen Wärme

prüft man nach der S. 1264 angegebenen Verpuffungsprobe und dadurch, daß man 3 g des Sprengstoffs in ein kurzes Reagensglas einfüllt, ein Stück einer Zündschnur aufsetzt und beobachtet, ob nach Abbrennen der Zündschnur Entzündung eintritt.

Alle diese Untersuchungen sind mit der gebotenen Vorsicht z. B. hinter Schutzwänden aus doppelwandigen Glasscheiben auszuführen.

d) Trauzlsche Bleiblockprobe.

Die Sprengmittel werden nach den vom V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin (2, 463; 1904) getroffenen Vereinbarungen derart untersucht, daß 10 g in einem Bleizylinder (s. Fig. 13) von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser, der mit einer zylindrischen,

125 mm tiefen und 25 mm weiten Ausbohrung versehen ist, auf elektrischem Wege mit einer Sprengkapsel von 2 g Ladung gezündet werden. Der Sprengstoff wird in Zinnfolie nach Fig. 14, von der das Quadratmeter 80–100 g wiegt¹⁾, eingewickelt, mit der Sprengkapsel und der elektrischen Zündung versehen, in das Bohrloch eingeführt und der übrig bleibende Hohlraum mit scharf getrocknetem Quarzsande von etwa 0,5 mm Korngröße ausgefüllt.

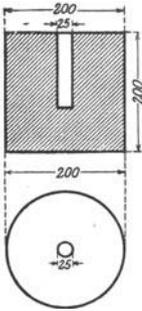


Fig. 13.
Trauzlscher
Bleiblock.

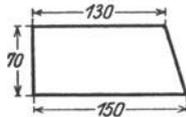


Fig. 14. Patronen-
hülle für die Blei-
blockprobe.

Der durch die Explosion des Sprengstoffs gebildete Hohlraum wird mit Wasser ausgemessen. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter ergibt nach Abzug des ursprünglichen Bohrlochinhalt das Maß für die Wirkung, d. h. den Energieinhalt des Sprengstoffs.

Bei der Prüfung empfiehlt es sich, gleichzeitig einen Sprengstoff von bekannten Eigenschaften zu untersuchen

und mehrere Sprengungen hintereinander auszuführen, aus deren Ergebnis das Mittel zu ziehen ist.

In Österreich wird die Bleiblockprobe mit 20 g Sprengstoff vorgenommen und für das Volumen des Bohrloches von der Ausweitung nach dem Schusse 60 ccm abgezogen.

e) Stauch- (Brisanz-) Probe.

Die Bleizylinderprüfung bedarf einer Ergänzung durch die Stauch-

probe, da nur diese über die eigentliche Arbeitsleistung eines Sprengstoffs Aufschluß gibt (s. Kast, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 15, 173; 1920). Der als Apparat verwendete „Stauchungsmesser“ ist in Fig. 15 und 16 abgebildet. Auf den Metallklotz *a* ist ein hohler Gußeisenzylinder *b* aufgesetzt, in den der 680 g schwere Stahlstempel *c* saugend eingepaßt ist. Der Stempel trägt eine 20 mm dicke, 320 g schwere, widerstandsfähige Nickelstahlplatte *d*, die zum Schutz gegen allzu große Deformierung von zwei 4 mm dicken runden Bleiplatten *f* bedeckt ist, *e* ist ein genau zentrierter weicher Kupferzylinder von 10 mm Durchmesser, wie er zum Messen

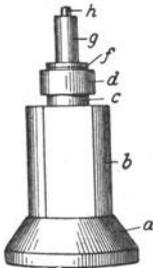


Fig. 15.
Stauchapparat
(Ansicht).

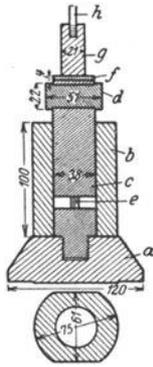


Fig. 16.
Stauchapparat
(Durchschnitt).

des Gasdrucks in Gewehren gebraucht wird.

¹⁾ Neuerdings verwendet man an Stelle der Zinn- auch Aluminium- oder Zinkfolie, deren Gewicht verschieden ist.

Auf die Mitte der Bleiplatten wird die mindestens 70 mm hohe Sprengstoffpatrone *g* (Durchmesser 21 mm) mit der Sprengkapsel *h* aufgesetzt. Die Patrone ist entweder bei militärischen Sprengmitteln durch Pressen oder bei gewerblichen Sprengmitteln durch Einstopfen in eine dünne Zinkblechhülse hergestellt. Da die Sprengkapsel zur Zündung mancher Sprengstoffe nicht ausreicht, verwendet man zweckmäßig allgemein eine aus 10 g gepreßter Pikrinsäure bestehende Zündladung. Die Zündung erfolgt mit Bickfordscher Zündschnur, die man in ein über den Apparat gesetztes Gestell einklemmt.

Bei der Detonation wird der Kupferzylinder auf ein bestimmtes Maß zusammengequetscht. Die Verkürzung dient als Maßstab für die Brisanz.

7. Rauchschwache Pulver.

Eine einheitliche Methode zur Untersuchung von rauchschwachen Pulvern konnte bisher nicht aufgestellt werden, weil diese fast in jedem Lande nach besonderen, von den einzelnen Regierungen festgestellten Normalien stattzufinden hat, und weil auch die Zusammensetzung vielfach wechselt. Wie immer die Untersuchung stattfinden mag, ist es vor allem nötig, das Pulver durch Zerkleinern vorzubereiten. Dies geschieht am besten in einer Mühle nach Art der Kaffeemühlen mit stählernem Reibkegel. Die Mühle soll so eingerichtet sein, daß sämtliche Teile derselben durch einfaches Lösen einiger Schrauben auseinandergenommen und gereinigt werden können. Um sicher zu gehen, daß keinerlei Verunreinigungen von der Mühle in das Pulver gelangen, läßt man zuerst eine kleine Menge hindurchgehen und gibt sie beiseite. Die sodann gemahlene eigentliche Probe läßt man durch einen Siebsatz hindurchgehen und verwendet bloß das Siebgut von mittlerer Feinheit. Unter Umständen kann man auch das gemahlene Pulver mit einem starken Magneten bestreichen, falls man befürchtet, es seien kleine Eisenteilchen von der Mühle abgebrochen worden. Das Pulver wird sodann im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz ausgesetzt, ferner ein bestimmter Teil davon zwischen 60 und 70° zur Entfernung des Lösungsmittels getrocknet. Bei nitroglycerinhaltigen Pulvern soll die Trocknung bei 60° nicht länger als eine Stunde dauern, weil sonst auch Nitroglycerin verdampft wird.

Zur Feststellung, ob ein Pulver nitroglycerinhaltig ist, genügt das Aussehen nicht immer; wenn auch die nitroglycerinhaltigen meist eine verhältnismäßig glatte Oberfläche besitzen, etwas durchscheinend und von weicher Beschaffenheit sind. Am besten gibt die Ätherextraktion Aufschluß.

Man führt auch hier zunächst eine qualitative Untersuchung aus. Neben dem Nitroglycerin können Nitroverbindungen vorhanden sein (s. darüber S. 1259). Campher macht sich durch seinen Geruch bemerkbar; Diphenylamin wird durch Kochen mit Natronlauge frei und mit Wasserdampf übergetrieben; Centralit usw. auf ähnliche Weise isoliert und nach S. 1231 nachgewiesen.

Quantitative Untersuchung. Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit auf die übliche Weise durch Erwärmen oder Stehenlassen im

Vakuum werden auch die Reste der (flüchtigen) Gelatinierungsmittel ausgetrieben. Diese Methoden sind daher für den Wassergehalt nicht maßgebend. Man bestimmt vielmehr auf diesem Wege die flüchtigen Stoffe. Für ihre Ermittlung im Nitroglycerinpulver (Cordit) hat L. W. Dupré eine Methode angegeben, die von Marshall verbessert und von der Pulverfabrik in Waltham Abbey eingeführt wurde. Bei dieser Methode wird das entweichende Nitroglycerin kondensiert,

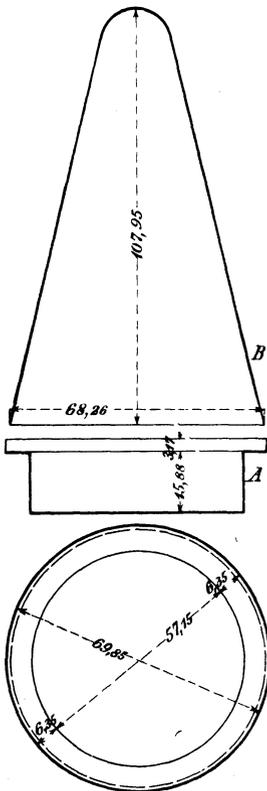


Fig. 17. Feuchtigkeitsbestimmungsapparat.

so daß also nur der Verlust an Wasser und Lösungsmittel in Frage kommt. Der hierzu verwendete Apparat (Fig. 17) besteht aus einer Aluminiumschale *A* von den angegebenen Maßen und einem konischen Glasdeckel *B*, welcher nicht mehr als 30 g wiegt. Das Pulver wird wie bei der später angegebenen Wärmeprobe für Cordit (S. 1299) vorbereitet, in einer Menge von 5 g in gleichmäßiger Korngröße (s. oben) in die Aluminiumschale eingewogen und diese mit dem Konus *B* bedeckt. Nach genauem Abwägen wird der Apparat auf eine Metallplatte gestellt, die auf einem kochenden Wasserbade ruht. Mit dem Gehalt an Nitrocellulose steigt die Erhitzungsdauer, sie beträgt z. B. für Cordit von 37% eine Stunde, für solches von 65% zwei Stunden, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 1,3% Feuchtigkeit vorhanden sind. Nach dem Erwärmen läßt man eine halbe Stunde lang im Exsiccator abkühlen und wägt. Der Glaskonus darf nicht genau schließen, deshalb wird der Rand der Aluminiumschale etwas gebogen, um die Aceton- und Wasserdämpfe entweichen zu lassen; das Nitroglycerin schlägt sich vollständig innen am Glaskonus nieder.

Zur weiteren Untersuchung ist es vorteilhaft, die Lösung stufenweise vorzunehmen. Man wird z. B. bei einem Pulver, welches Nitroglycerin, Nitrobenzol, Nitrotoluol u. dgl. enthält, zuerst das Nitroglycerin usw. durch Äther extrahieren, indem man eine gewogene Menge im Soxhletschen Apparate behandelt oder besser in einem Erlenmeyerschen Kölbchen unter häufigem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung stehen läßt und sodann unter wiederholtem Nachwaschen mit Äther filtriert.

Silberrad, Philips und Merriman (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1601; 1906) empfehlen die alleinige Extraktion des Nitroglycerins mit Äther in einem etwas abgeänderten Soxhletapparat, bei welchem Nitroglycerinverluste durch Vorschalten eines mit $n/10$ -Salzsäure gefüllten Kolbens vermieden werden.

In dem Rückstande wird man sodann durch Ausziehen mit Ätheralkohol die lösliche Nitrocellulose bestimmen und den verbleibenden unlöslichen Teil in der üblichen Weise zur Bestimmung von unlöslicher Nitrocellulose und nicht nitrirter Cellulose behandeln. Die Analyse kann natürlich beschleunigt werden und es können unter Umständen besser übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn man bestimmte Teile zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile für sich verwendet. Reines Schießwollpulver wird wie Schießbaumwolle untersucht.

Den Stickstoffgehalt bestimmt man im Nitrocellulosepulver nach Schulze-Tiemann (s. Bd. I, S. 783), oder, im Nitroglycerinpulver, mit dem Gasvolumeter, wobei der von Lunge angegebene syphonartige Ansatz (Bd. I, S. 193, Fig. 72) zu verwenden ist, da rauchschwaches Pulver sich nur langsam in Schwefelsäure löst. Zweckmäßiger wird auch hier die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Berl und Jurrisen oder Berl und Weiß in dem fein geschabten und gepulverten Muster nach der Modifikation für schwer lösliche Cellulosenitrate (s. S. 1247) vorgenommen.

Man darf dabei nur so viel Chromsäurelösung verwenden, als zur Oxydation der Substanz eben erforderlich ist, weil sonst bei der nachfolgenden Reduktion der gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen mittels Quecksilber diese gar nicht oder nur unvollständig zu Stickoxyd reduziert werden.

Nach Zufließenlassen der konzentrierten Schwefelsäure läßt man von der Chromsäurelösung 2—3 Tropfen in den Kolben eintropfen, erwärmt vorsichtig und schüttelt dabei kräftig durch. Hört die Gasentwicklung auf, und ist noch ungelöste Substanz vorhanden, so läßt man einen weiteren Tropfen Chromsäure zufließen, erwärmt wieder unter Schütteln usf. bis die Oxydation eben beendet ist, was sich auch dadurch zu erkennen gibt, daß die anfangs klare grüne Lösung anfängt dunkel und undurchsichtig zu werden. Es ist dabei besonders darauf zu achten, daß sich in dem Einfüllrohr keine Chromsäure ansammelt. Man bewirkt dies dadurch, daß man jeden einzelnen Tropfen durch entsprechendes Schütteln in den Kolben bringt. Nun spült man mit wenig verdünnter Schwefelsäure die Einfüllcapillare aus, und gibt 2—3 Tropfen Quecksilber in den noch warmen Kolben. Durch kräftiges Schütteln färbt sich der Kolbeninhalt sehr rasch hellgrün, ein Zeichen dafür, daß die Reduktion beendet ist. Man schüttelt etwa 10 Minuten und verfährt weiter wie in Bd. I, S. 196 ausgeführt.

Zugesetzte Stabilisatoren wie Diphenylamin, Harnstoff und Anilin beeinträchtigen das Resultat nicht. Nitroverbindungen können vorher mit Benzol oder Chloroform extrahiert werden.

Campher (s. a. Bd. IV, Abschnitt „Plastische Massen“). Eine gewogene Menge des Schießmittels (s. Förster, Ber. 23, 2981; 1890; Kast, „Anleitung usw.“ S. 957), die ca. 2 g Campher entspricht, wird in einem für Wasserdampfdestillation eingerichteten Kolben mit 150 ccm Wasser übergossen und unter Erwärmen mit 200 ccm 30%iger Natronlauge verseift. Nach beendeter Verseifung, wobei die Struktur des Pulvers völlig zerstört ist, wird der freigewordene Campher mit

einem Teile des Wassers in eine Vorlage abdestilliert, die aus zwei durch eine Röhre verbundenen Kugeln besteht. Von den Kugeln, die je 150 ccm fassen, besitzt die obere 2 Tubus, einen seitlichen zur Aufnahme des Kühlrohres und einen anderen, der mit einer offenen, mit Benzol beschickten U-Röhre verbunden ist. Das die Kugeln verbindende Rohr ist in 30 ccm so eingeteilt, daß sich $\frac{1}{10}$ ccm noch ablesen lassen. Wenn etwa 120 ccm abdestilliert sind, spült man Kühler und U-Röhre mit Benzol in die Vorlage aus, stellt durch Zufügen von Wasser und Benzol die wässrige Lösung auf die untere, die Benzollösung auf die obere Marke ein, bringt die Vorlage in ein Gefäß mit 20° warmem Wasser, liest nach beendeter Abkühlung die Anzahl Kubikzentimeter der Benzollösung ab, schüttelt um und läßt klären. In einem bestimmten Teil der Benzollösung ermittelt man den Campher mit dem Polarisationsapparat nach der Formel:

$$c = 115,2 \left(-1 + \sqrt{1 + 0,0437 \frac{\alpha}{l}} \right), \text{ wobei}$$

c = die Konzentration der Lösung,

α = den Drehungswinkel,

l = die Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern bedeuten.

Den Prozentgehalt erhält man durch Multiplikation von c mit der Anzahl der Kubikzentimeter und Division des Produkts durch die angewandte Menge (g) des Pulvers.

Die Methode ist ursprünglich für die Bestimmung des Camphers im Celluloid ausgearbeitet worden.

Für synthetischen Campher, der die Polarisationssebene nicht dreht, ist diese Methode nicht anwendbar. Man nimmt dann den überdestillierenden Campher mit Äther auf (wobei man etwas Kochsalz in die Vorlage bringt, um das Lösungsvermögen des Wassers für Äther herabzusetzen), trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium, verdunstet 100 ccm davon auf dem Wasserbad aus einem gewogenen Kolben von 200 ccm Inhalt und entfernt die letzten Reste von Äther und Wasser im Vakuum-exsiccator in einer mit Campher gesättigten Atmosphäre.

Utz (Die Celluloidindustrie, Beil. zur Gummiztg. 7, 55; 1907) empfiehlt die Bestimmung mit dem Eintauchfraktometer von Zeiß in methylalkoholischer Lösung, die man durch Abdunsten des Äthers und Aufnehmen mit Methylalkohol erhält.

Diphenylamin. Das Pulver wird, wie beim Campher beschrieben, durch alkalische Verseifung zerstört, das Diphenylamin mit Wasserdampf übergetrieben, bis mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr eintritt, und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung wird das Diphenylamin durch Verdunsten des Äthers abgeschieden und durch seinen Schmelzpunkt (54°) und die Salpetersäurereaktion identifiziert. In ähnlicher Weise wird Anilin bestimmt.

Genauer ist die von Dreger (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 4, 123; 1909) ausgearbeitete Bestimmung als Tetrabromdiphenylamin, die derart ausgeführt wird, daß zu der alkoholischen

Lösung des Diphenylamins Brom tropfenweise zugegeben wird, bis ein Überschuß davon vorhanden ist. Nach Zufügung des doppelten Volumens Wasser zur Flüssigkeit wird unter stetem Umrühren gekocht, bis Alkohol und Brom verjagt sind und das Flüssigkeitsvolumen sich auf die Hälfte verringert hat. Der Niederschlag von Tetrabromdiphenylamin wird auf einem Goochtiegel abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 80–100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bedeuten nun

n die gewogene Menge Tetrabromdiphenylamin,
s die Menge der angewandten Substanz,

dann ergibt sich der Prozentgehalt an Diphenylamin aus

$$x = \frac{34,87 (\log = 1,54245) \times n}{s}$$

Zur Trennung des Camphers von Diphenylamin und Anilin wird das bei der Wasserdampfdestillation Übergehende mit Säure geschüttelt. Wird nun mit Benzol extrahiert, so wird nur Campher aufgenommen. Der wässerige Auszug wird nach Entfernung des Camphers alkalisch gemacht und Diphenylamin und Anilin wie oben bestimmt. Es kann auch das Wasserdampfdestillat nach Zusatz von Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung unter Zusatz von Alkohol eingedampft und das Diphenylamin nach Dreger bestimmt werden.

Naphthalin kann wie Campher usw. abgetrennt und mit Pikrinsäure nach Colman und Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 128; 1900) gefällt werden.

Einen Lacküberzug findet man durch Behandeln mit kaltem Alkohol,

Anorganische Salze durch Wassereextraktion.

Asche wird wie bei Nitrocellulose bestimmt.

Natriumoxalat ist in der Asche als Carbonat vorhanden und kann aus der Differenz beim Titrieren der wasserlöslichen Salze und der Asche, und durch Titrieren dieser Salze mit Permanganat ermittelt werden.

Quecksilber wird wie bei Nitrocellulose nachgewiesen. Vgl. auch Dupré (Ann. rep. insp. explos. 32, 17; 1907; Arms a. explos. 16, 122; 1908; 17, 8; 1909) und Berghout (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 7, 67; 1912).

Chemische Beständigkeit. Hinsichtlich der chemischen Beständigkeit (s. auch S. 1298) schreibt die deutsche Eisenbahnverwaltung folgende Bedingungen vor:

- a) Nitrocellulosepulver müssen eine Verpuffungstemperatur von mindestens 170° haben und bei der Stabilitätsprüfung mindestens eine Stunde auf 132° erhitzt werden können, ohne deutlich erkennbare gelbrote Dämpfe abzuspalten.
- b) Nitroglycerinhaltige Nitrocellulosepulver müssen eine Verpuffungstemperatur von mindestens 160° haben und bei der Stabilitätsprüfung mindestens 1½ Stunden auf 120° erhitzt werden können, ohne deutlich erkennbare gelbrote Dämpfe abzuspalten.

Im allgemeinen ist die Verpuffungstemperatur der rauchschwachen Pulver niedriger als die der Nitrocellulose, außerdem wird durch die vorhandenen Zusätze, wie Diphenylamin, Natriumoxalat usw. die Temperatur noch weiter erniedrigt, so daß für solche Pulver ein Grenzwert von 168° vorgeschrieben ist.

Nach der Jodzinkstärkeprobe werden in Deutschland nur noch die Nitroglycerinpulver geprüft; als Grenze gelten 10 Minuten bei 80°. Nach der Abelschen Jodkaliprobe werden in Großbritannien für Cordit 15 Minuten bei 82,2° (180° F), in den Vereinigten Staaten für Nitrocellulosepulver 10 Minuten bei 100° verlangt.

Lagerbeständigkeit. Zur Prüfung, inwieweit die Pulver die nötige Lagerung aushalten, werden auch besondere Muster in Glasflaschen bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur, gewöhnlich 40°, eingelagert und von Zeit zu Zeit auf ihre Beständigkeit mit den üblichen Methoden geprüft.

Brisanz (Offensivität). Hinsichtlich der Brisanzgrenze für die zum Transport auf Eisenbahnen zugelassenen Pulver ist in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschrieben, daß Nitrocellulosepulver und nitroglycerinhaltige Nitrocellulosepulver bei der Trauzlschen Bleiblockprobe (S. 1275) im Vergleich mit einem nitroglycerinhaltigen Nitrocellulose-Würfelpulver von 2 mm Seitenlänge, das aus 60% Nitrocellulose mit 12% Stickstoffgehalt und 40% Nitroglycerin besteht, eine höchstens um 10% stärkere Ausbauchung ergeben dürfen als dieses.

Die **ballistische Prüfung** der Schießmittel auf Gasdruck und Anfangs-(Mündungs-)Geschwindigkeit unter dem Einfluß der Ladedichte und der atmosphärischen Einflüsse ist rein physikalischer Natur und kann hier nicht näher erörtert werden. Vgl. darüber Kast, „Anleitung usw.“ S. 1004 ff.

8. Knallsätze und Zündsätze.

Das Knallquecksilber wird selten allein angewendet, sondern in den Knallsätzen für Sprengkapseln mit Sauerstoffträgern, besonders Kaliumchlorat, in den Zündsätzen für Zündhütchen usw. außerdem mit Salpeter, Nitrokörnern, Schwefelantimon und Mehlpulver vermennt.

Ist der Satz in Zündhütchen eingepreßt, so löst man ihn durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von dem Kupferhütchen ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrmals bedeckt und die Öffnung des Zündhütchens nach unten hält, so daß der losgelöste Zündsatz herausfallen kann.

Sprengkapseln müssen auf mechanischem Wege hinter einer Schutzwand aufgeschnitten oder ausgequetscht werden.

a) Knallquecksilber.

Qualitativ prüft man das Knallquecksilber auf Säure mit Lackmuspapier, das man auf das feuchte Salz aufdrückt, auf leichtzersetzliche

Verbindungen (lösliche Quecksilberoxydulsalze) durch Verreiben in feuchtem Zustande mit etwa der halben Menge Natriumbicarbonat, wobei eine bläuliche Färbung nicht auftreten darf.

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach Rose (Pogg. Ann. 110, 529; 1860) durch Auflösen in schwach verdünnter heißer Salzsäure (wobei längeres Erhitzen wegen der Flüchtigkeit des gebildeten Sublimates zu vermeiden ist), Ausfällen des Quecksilbers als Chlorür mittels phosphoriger Säure, längeres Stehenlassen in der Kälte oder Erhitzen auf etwa 60°, Abfiltrieren durch ein getrocknetes und gewogenes Filter und Trocknen bei 100°.

Man kann auch das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid ausfällen und wägen.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Knallquecksilbers ist von Divers und Kawakita (Journ. Chem. Soc. 45, 17; 1884) angewandt worden. Sie besteht in der Titration der durch Lösen des Knallquecksilbers in rauchender Salzsäure gebildeten Ameisensäure mit Kalilauge und gleichzeitiger Ausführung eines blinden Versuchs mit derselben Menge rauchender Salzsäure.

Ferner beschreibt Brownsdon (Chem. News. 89, 303; 1904) eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber, darauf beruhend, daß bei der Zersetzung desselben mit Natriumthiosulfat freies Alkali entsteht, das durch $n/10$ -Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange titriert wird. Man stellt auf reines Knallquecksilber ein, das man aus dem gewöhnlichen Präparate durch Auflösen in Cyanalkalilösung, Niederschlagen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen bei 80–90° erhält. Hiervon werden 0,04 bis 0,05 g in ca. 30 ccm Wasser gelöst, etwa 1 g Thiosulfat zugesetzt, bis zur Auflösung (genau 2 $\frac{1}{2}$ Minuten) geschüttelt, auf 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm der Lösung mit der Säure titriert, bis die Farbe umschlägt.

Die Methode ist nach Versuchen von Kast nur bei reinem Knallquecksilber brauchbar, insbesondere wirken schon geringe Mengen von Oxydulsalzen, wie sie im sog. „weißen“ unter Zusatz von Salzsäure hergestellten Knallquecksilber vorhanden sind, störend, indem z. B. aus dem vorhandenen Mercurchlorid durch Einwirkung von Thiosulfat Quecksilbersulfid entsteht. Bei größeren Mengen Chlorür versagt die Methode vollständig. Auch Solonina (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 5, 71; 1910) hält die Methode nur bei reinem Knallquecksilber für brauchbar, während Philip (ebenda 7, 109; 1912) auf Grund eingehender Versuche, bei denen aber der vorerwähnte Fehler nicht berücksichtigt wurde, die Methode, die er etwas abgeändert hat, für anwendbar hält. Die Titration kann man dabei alkalimetrisch und jodometrisch ausführen.

Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers, die in der Literatur zuerst von Solonina (a. a. O.) erwähnt und angegeben ist, wird nach Losanitsch (Monatsh. f. Chem. 35, 307; 1904) folgendermaßen ausgeführt:

Man bringt 0,4–0,5 g bei 75–80° getrocknetes Knallquecksilber in ein angefeuchtetes Glas, versetzt mit 2,5–3,5 ccm Salpetersäure (spez.

Gew. 1,40), erwärmt zunächst vorsichtig, schließlich nach 10 Minuten, wenn die Auflösung beendet ist, zum gelinden Sieden, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Dann verdünnt man mit Wasser auf 120 ccm und elektrolysiert mit einer Drahtnetzelektrode nach A. Fischer (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 444; 1911) in der Kälte, wobei die Stromstärke anfänglich 0,4 Amp. bei 1,9–2,0 Volt, nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde etwa 0,25 Amp. bei 2,6 Volt beträgt. Nach 6 Stunden ist das Metall vollständig abgeschieden.

Auch diese Methode ist nur für reines Knallquecksilber brauchbar, da auch andere Quecksilbersalze elektrolysiert werden.

Diese Salze und das freie Quecksilber, das mitunter in dem Knallquecksilber vorhanden ist (vgl. darüber Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, 420) bestimmt man gewöhnlich durch Herauslösen des Knallquecksilbers aus dem technischen Produkt mit Ammoniakflüssigkeit oder Cyankalilösung und Wägen des Rückstandes. Qualitativ kann man das Quecksilber durch Goldfolie nachweisen.

Nach Nicolardot und Boudet (Bull. soc. chim. [4] 24, 165; 1918) bestimmt man das metallische Quecksilber für sich durch Schütteln mit 5%iger Ammoniumhyposulfitlösung, wobei das Quecksilber als graues Pulver oder glänzende Kügelchen zurückbleibt.

Zur Bestimmung der vorhandenen Oxalsäure wird nach Solonina das Quecksilber aus der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammon ausgefällt, abfiltriert und im Filtrat die Oxalsäure mit Chlorcalcium als Calciumoxalat abgeschieden.

Der Nachweis des Knallquecksilbers in Mischungen kann durch Ausfällen des Quecksilbers als Sulfid mit Schwefelwasserstoff, oder nach Lösen in starker Salzsäure aus dem Hydroxylamingehalt geführt werden. Zur Identifizierung hat Langhans (Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 161; 1918; Zeitschr. f. anal. Chem. 57, 401; 1918; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 98, 255; 1918) verschiedene Farbreaktionen angegeben: Durch Eisenammonsulfat entsteht mit in Natriumthiosulfat gelöstem Knallquecksilber und durch salzsaure Eisenalaunlösung in Salzsäure eine rote, durch Natriumnitrit in Cyankalilösung eine blaugrüne, durch Einwirkung von Hypobromit auf Knallquecksilberkristalle und durch Ammoniummetavanadinatlösung in salzsaurer Lösung eine blaue Färbung. Am kennzeichnendsten ist aber, daß sich Knallquecksilber beim Übergießen mit Phenylhydrazin erst olivgrün, dann grau, schließlich rotbraun färbt. Es zersetzt sich dabei unter Abscheidung von Quecksilber. Wird nach einigen Stunden das Phenylhydrazin, das sich erst bräunlich, dann rotbraun gefärbt hat, mit Alkohol verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt eine prachtvolle rotviolette Färbung ein. Die Reaktion geht auch in frischen Lösungen vor sich, nicht aber bei Gegenwart von Ammoniak.

b) Bleiazid.

Als Rohstoff bei der Darstellung des Bleiacids dient das Natriumazid. Die Analyse desselben kann nach Curtius und Rissom (Journ. prakt. Chem. [2] 58, 262ff.; 1898) und West (Journ. Chem. Soc. 77,

705; 1900) durch Austreiben der Stickstoffwassersäure mit gemessenem Überschuß $n_{/10}$ - H_2SO_4 und Zurücktiteren vorgenommen werden. Sie geschieht aber besser nach Raschig (Chem. Ztg. 32, 1203; 1908 und Ber. 48, 2088; 1915) derart, daß man zu der neutralen oder essigsauren Lösung Jodlösung und ein Stück festes Thiosulfat hinzufügt; es entwickelt sich dann beim Schütteln Stickstoff, der gemessen werden kann.

Sommer und Pinkas (Ber. 48, 1963; 1915), die die Methode von Raschig nur dann empfehlen, wenn man mit verhältnismäßig konzentrierten Lösungen arbeiten kann, führen die Oxydation mit Cerisalz (Ceriammonnitrat) durch und verwenden zum Messen des Stickstoffs das Wagner-Knopsche Azotometer (vgl. Bd. I, S. 184).

Nach Thiele (Ber. 41, 2681; 1908) kann das Natriumazid in essigsaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt und nach dem Abfiltrieren des Silberazids und Ansäuern durch Salpetersäure mit Rhodanammon wie Chlorion titriert werden.

Erfolgt die Darstellung des Natriumazids über Natriumamid, so kann man dieses dadurch analysieren, daß man nach Dennis und Browne (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 593; 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 89; 1904) im Kjeldahl-Kolben mit H_2O zersetzt, das Ammoniak abdestilliert und das zurückgebliebene Natronhydrat titriert.

Die Bestimmung des Stickstoffwasserstoffs im Bleiazid auf dem einfachen Wege durch Austreiben mit Schwefelsäure nach der Methode von Curtius und Rissom (s. oben) ist nicht möglich, da das Bleiazid hierbei wegen seiner schweren Löslichkeit nur langsam angegriffen und zersetzt wird. Die Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt. Ges. verfährt daher bei der Analyse des Bleiazids folgendermaßen:

1. Bleibestimmung. Etwa 0,3 g Bleiazid werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Verjagung der Stickstoffwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. In dem zurückbleibenden Bleinitrat wird das Blei als Bleisuperoxyd in der üblichen Weise elektrolytisch bestimmt.

2. Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure. a) 0,5 bis 0,6 g Bleiazid werden in einem 250 ccm fassenden Meßkolben mit etwa 150 ccm Wasser übergossen und 50 ccm doppelt normaler Salpetersäure hinzugefügt. Hierauf wird bis zur Lösung geschüttelt und durch Hinzufügen von 50 ccm $n_{/10}$ -Silbernitratlösung und Umschütteln die Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid ausgefällt. Zur Verminderung der Löslichkeit des Silberazids setzt man noch 10 ccm 2n.-Natriumacetatlösung hinzu, füllt bis zur Marke auf und läßt 2 Stunden stehen. Nun wird durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Schließlich wird in 100 ccm des Filtrats die überschüssige Silbernitratlösung unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Salpetersäure und einigen Tropfen Ferriammonsulfatlösung mit Rhodanammonlösung zurücktitriert.

b) 1,455 g Bleiazid werden in den äußeren Teil eines Gasentwicklungsfläschchens gegeben. In den inneren Teil kommen 5 ccm 6 n.-Natronlauge. Das durch ein Trichterchen eingeführte Bleiazid spült man mit 15 ccm destilliertem Wasser nach, gibt dann 15 ccm n-Salpeter-

säure zu und verschließt das Gasentwicklungsfläschchen schnell mit einem luftdicht schließenden Gummistopfen, um keine Stickstoffwasserstoffsäure zu verlieren. Alsdann wird durch mäßiges Bewegen des Gläschens das Bleiazid in Lösung gebracht, wobei darauf zu achten ist, daß aus dem inneren Gefäß keine Natronlauge ausfließt. Nach vollständiger Lösung des Bleiazids wird kräftig geschüttelt, so daß sich der Inhalt der beiden Gefäßteile vereinigt. Hierbei bildet sich ein weißer Niederschlag von Bleihydroxyd, während die Stickstoffwasserstoffsäure in Natriumazid übergeführt wird. Den Inhalt des Gefäßes bringt man nun in einen 100 ccm fassenden Meßkolben, in den bereits vorher 1,5 g Natriumbicarbonat zum vollständigen Ausfällen des Bleis eingeführt waren. Nun wird bis zur vollständigen Auflösung des Bicarbonats kräftig geschüttelt, auf 15 ccm gebracht, zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 10 ccm des Filtrats wird der Stickstoffgehalt nach dem Verfahren von Raschig ermittelt.

Nach Marqueyrol und Loriette (Bull. soc. chim. [4] 23, 401; 1918) soll man durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure den Stickstoffwasserstoff aus dem Bleiazid abtreiben, in Silbernitrat auffangen und als Silberazid wägen können.

Zum Nachweis der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze kann die von Curtius und Rissom (s. S. 1284) beobachtete Rotfärbung mit Ferrisalzen benutzt werden. Die Färbung ist nach Dennis und Browne (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 603; 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 99; 1904) beständig, wenn man einen Überschuß an Ferrisalz anwendet.

c) Knall- und Zündsätze.

Die Analyse der Knallsätze erfolgt in üblicher Weise durch Extraktion. Es ist dabei zu beachten, ob der Satz aus einer Mischung (Knallquecksilber und Chlorat usw.) oder aus verschiedenen räumlich getrennten Schichten (Nitrokörper, insbesondere Tetranitromethylanilin im unteren Teil, und gewöhnlichem Knallsatz oder Bleiazid mit oder ohne Auflage anderer Stoffe wie Schwarzpulver, Schießbaumwolle usw. im oberen Teil) besteht.

Beim Extrahieren mit Wasser ist zu beachten, daß das Knallquecksilber etwas löslich ist (vgl. Hagen, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 6, 312; 1911); man fällt daher mit Schwefelwasserstoff aus, wandelt das Chlorat mit Salpeterschwefelsäure in Kaliumsulfat um und raucht ab.

Die Zündsätze sind viel mannigfaltiger als die Knallsätze zusammengesetzt. Sie können knallquecksilberhaltig oder knallquecksilberfrei sein. Man hat somit zunächst das Knallquecksilber, wie oben angegeben, oder dadurch nachzuweisen, daß man nach Hagen eine kleine Menge auf einem Uhrglas durch einen glühenden Draht entzündet. Etwa vorhandenes Quecksilber bildet dann einen Spiegel. Neben Knallquecksilber sind in der Regel Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Glaspulver vorhanden. Sogenannte rostfreie Zündsätze enthalten auch Nitroverbindungen, Bariumsalze und an Stelle von Kaliumchlorat

andere Oxydationsmittel (Bichromate, Bleisuperoxyd usw.). Man weist diese Stoffe auf übliche Weise nach. Im besondern machen sich Ferrocyanverbindungen durch Hinterlassung einer roten Asche beim Verbrennen, Rhodansalze durch Rotfärbung mit Eisenchlorid kenntlich.

Quantitativ bestimmt man das Knallquecksilber im Zündsatze nach der Methode von Brownsdon (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **24**, 382; 1905), dabei soll die angewandte Satzmenge so bemessen sein, daß etwa 0,05 g Knallquecksilber darin enthalten sind. Nach der Bestimmung des Knallquecksilbers wird abfiltriert, gut ausgewaschen, das Antimonsulfid in ein Reagensglas gebracht und mit starker Salzsäure bis zur Lösung wenige Sekunden gekocht. Dann setzt man 2–3 ccm gesättigter Weinsäurelösung zu und spült in einen 250-ccm-Erlenmeyerkolben über. Schließlich neutralisiert man annähernd mit Soda, fügt einen Überschuß von Bicarbonat und etwas Stärkelösung zu und titriert mit $n/20$ -Jodlösung. Kaliumchlorat und anderes bestimmt man indirekt aus der Differenz.

Besser verfährt man nach dem Vorgang von Philip (Boforser Methode, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes.* **7**, 181; 1912) derart, daß man den Inhalt eines Zündhütchens oder etwa 0,03 bis 0,05 g genau abwägt, in 30 ccm einer ungefähr $n/100$ -Natriumthiosulfatlösung, die auf 1 l 50 g Jodkalium enthält, kurze Zeit digeriert, bis alles Knallquecksilber herausgelöst ist. Dann neutralisiert man mit Schwefelsäure, titriert das unverbrauchte Thiosulfat mit $n/100$ -Jodlösung, die auf Kaliumbichromat und obige Thiosulfatlösung genau eingestellt ist, zurück.

Jones und Wilcox (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **24**, 382; 1905) nehmen die Analyse von Knallquecksilbersätzen derart vor, daß sie das Knallquecksilber mit einer Lösung von Ammoniak in Aceton, dann das Kaliumchlorat mit Wasser ausziehen und das Schwefelantimon als unlöslichen Rückstand bestimmen.

Die zuletzt genannte Methode wird von Recchi (*Rend. soc. chim. ital.* **2**, 81; 1904) als ungenau verworfen. Er schlägt daher vor, das Knallquecksilber nach Behandeln des Zündsatzes mit Wasser und Erwärmen mit Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulfid überzuführen und die Trennung des Quecksilbersulfids vom Schwefelantimon durch Ausfällen des ersteren aus der gemeinsamen Alkalisulfidlösung mit Schwefelwasserstoff vorzunehmen. Das Kaliumchlorat wird in der von Quecksilbersulfid und Schwefelantimon abfiltrierten Lösung als Chlorwasserstoff bestimmt. Man kann auch wie bei Knallsatz verfahren, daß man das Kaliumchlorat mit Wasser auszieht und als Kaliumsulfat wägt, den Rückstand mit Königswasser unter Zusatz fester Weinsäure behandelt und das zurückbleibende Glaspulver abfiltriert, trocknet und wägt. Das Filtrat enthält Antimon und Quecksilber, man bringt den Schwefelwasserstoffniederschlag aus der wässerigen (Kaliumchlorat-) Lösung hinzu und löst mit Königswasser; dann wird in ammoniakalischer Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, der Niederschlag auf gewogenem Filter abfiltriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff das Antimonsulfid gefällt. Das Schwefel-

antimon löst man in Natriumsulfid und bestimmt das Antimon elektrolytisch (s. S. 67).

Ebenso kann man auch das Quecksilber elektrolytisch bestimmen (s. S. 1283), und zwar nach dem Ausfällen oder unmittelbar nach Lösen des Knallquecksilbers in Cyankalilösung (s. Marqueyrol und Loriette, S. 1286).

Wogrinz (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 79; 1919) zersetzt den Zündsatz in besonderem Apparat mit Salzsäure und bestimmt das Quecksilber als Sulfid.

Nicolardot und Boudet (Bull. soc. chim. [4] 23, 163; 1918; Ann. chim. analyt. appl. 23, 192; 1918) behandeln den Zündsatz mit gelbem Schwefelammon 2 Stunden in der Kälte und 1 Stunde bei 60°. Das zurückbleibende Schwefelquecksilber wird nach dem Waschen mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Äther gewogen, und, wenn Glaspulver zugegen ist, bei niedriger Temperatur verflüchtigt. Aus der Lösung fällt man das Schwefelantimon. Die Alkalisalze werden als Sulfate bestimmt.

Hagen (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 6, 313; 1911) behandelt zunächst mit verdünnter, dann konzentrierter Salpetersäure kalt und in der Wärme, dann bringt er die Antimonsäure mit Salzsäure in Lösung, versetzt mit Weinsäure, verdünnt und filtriert das Glaspulver ab. Im Filtrat wird das Quecksilber als Sulfid, das Antimon als Oxyd, das Kaliumchlorat als Sulfat bestimmt.

Utescher (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 6, 403; 1911) fällt aus schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, löst die Sulfide mit Salz- und Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure zur Isolierung des Glaspulvers und bestimmt das Quecksilber, sowie das Antimon elektrolytisch oder als Sulfide.

Der Satz kann noch, wie erwähnt, Nitroverbindungen, Schwarzpulver, Bariumsalze usw. enthalten. Die ersteren ermittelt man von vornherein durch Ausziehen mit Benzol, das Schwarzpulver aus dem vorhandenen Schwefel und Kaliumnitrat, Barium als Sulfat auf gewöhnliche Weise.

Bleiazid bleibt nach der Behandlung mit Wasser und Cyankalilösung zurück und kann nach der von Marqueyrol und Loriette angegebenen Methode (s. S. 1286) gefunden werden.

Wenn eine Elementaranalyse hochexplosiver Körper erforderlich ist, kann diese auch nach der Preglschen mikroanalytischen Methode geschehen, wie dies von Alström (Mitt. Art. Gen. Wes. 49, 762; 1919) angegeben worden ist.

d) Physikalische und sprengtechnische Prüfung.

Die physikalische Prüfung der Knallsätze beschränkt sich auf Feststellung der kubischen Dichte durch Wägen und Ausmessen.

Die sprengtechnische Prüfung auf Sprengwirkung geschieht nach der Trauzlschen Bleiblockprobe (s. S. 1275), wobei man Bleizylinder von 100 mm Höhe und 80 mm Durchmesser verwendet, deren Bohrloch dem Sprengkapseldurchmesser angepaßt und 55 mm tief ist.

Auf Brisanz prüft man die Sprengkapseln mit Hilfe der Durchschlagsprobe, die derart ausgeführt wird, daß man die Sprengkapsel auf eine hohlliegende Bleiplatte aufsetzt und den bei der Detonation erhaltenen Durchschlag oder Eindruck ausmißt.

Auf Initiierungsvermögen, das gleichfalls von der Brisanz abhängt, prüft man dadurch, daß man im Trauzlschen Bleiblock oder auf dem Stauchapparat (s. S. 1276) mit der Sprengkapsel einen verhältnismäßig unempfindlichen Sprengstoff zur Detonation zu bringen sucht und den erhaltenen Wert mit dem normaler Kapseln vergleicht.

Die Zündhütchen prüft man auf Empfindlichkeit mit Hilfe eines geeigneten Fallhammers, dessen Gewicht auf einen Schlagbolzen einwirkt, der in einer besonderen Vorrichtung auf dem Zündhütchen aufsitzt. Als Fallhammer benützt man eine Art Pendel mit entsprechend schwerem Gewicht, an dessen tiefstem Punkte die Schlagvorrichtung angebracht ist.

Die Zündwirkung prüft man in der Waffe gegen ein geeignetes Normalpulver. Es dürfen beim Schuß keine Versager auftreten; die Zündung muß augenblicklich erfolgen, so daß nur ein Knall vernehmbar ist; auch darf das Hütchen keine Risse bekommen und sich nicht von der Patronenhülse loslösen.

Schließlich kann man auch die Flammenerscheinung nach Borland, und auch die Flammenlänge und -dauer auf photographischem Wege ermitteln, wie dies von Brownsdon (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 381; 1905) des näheren angegeben worden ist.

III. Beständigkeits- und Wärmeproben¹⁾.

Eine der wichtigsten Untersuchungen, die mit den namentlich für militärische Zwecke bestimmten Sprengstoffen vorgenommen werden müssen, ist die Prüfung, ob sie den bei längerer Aufbewahrung an sie heranretenden äußeren Einflüssen standhalten, ohne in Zersetzung überzugehen. Man kennt für diesen Zweck eine Reihe von Methoden, die aber alle mehr oder weniger unsicher sind, weil zur Beschleunigung des Vorgangs die Prüfung nicht unter denselben Verhältnissen wie bei der Lagerung, sondern bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden muß.

Zu diesen Beständigkeits-(Stabilitäts-)Proben gehören die Bestimmungen der Verpuffungstemperatur (s. S. 1254 u. 1263) und die S. 1243 u. 1254 erwähnten Wärmeproben.

1. Qualitative Proben.

a) Abelsche Wärmeprobe.

Die sogenannte Abelsche oder Jodprobe, englisch Heat test (Wärmeprobe) genannt, spielt in Deutschland nur noch eine geringe Rolle. In Großbritannien ist sie aber als offizielle Methode für die ver-

¹⁾ Vgl. auch Kast, „Anleitung usw.“ und Posts „Chemisch-techn. Analyse“, 3. Aufl., S. 937.

schiedensten Sprengstoffe noch heute vorgeschrieben und wird nach der neuesten Vorschrift, wie folgt, ausgeführt¹⁾:

Erforderliche Apparate:

Ein Wasserbad, bestehend aus einem Kupfergefäß *A* (Fig. 18) von ungefähr 20 cm Durchmesser mit einer Öffnung von ungefähr 13 cm. Das Bad ist mit Wasser bis zu 2 cm vom Rande gefüllt. Es hat einen losen Deckel *B* von Kupferblech mit ungefähr 15 cm Durchmesser. Die Heizung geschieht durch heißes Wasser nach besonderer

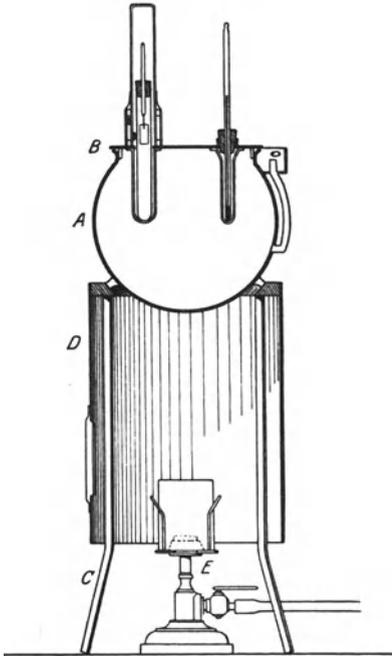


Fig. 18. Erhitzungsapparat für die englische Wärmeprobe.

Einrichtung, oder durch einen Argandbrenner. Im letzteren Falle steht das Wasserbad auf einem Dreifußgestell *C* von 35 cm Höhe, welches mit einem Mantel aus dünnem Weißblech oder Kupfer *D* umgeben ist. Innerhalb des letzteren befindet sich der Brenner *E* mit einem kupfernen Schornstein. Der Deckel *B* hat 7 Löcher (s. Fig. 19), von denen eines zur Aufnahme des Thermometers, 6 zur Aufnahme der Probiertgläschen dienen, welche die Schießbaumwolle oder andere zu prüfende Stoffe enthalten. Um die Löcher herum sind an der unteren Seite des Deckels zwei gekreuzte Kupferdrähte angelötet. Diese halten die Probiertgläschen in bestimmter Lage fest.

Probiertgläschen aus bleifreiem Glas (s. Fig. 20) von 13 cm bis 14 cm Länge und von solchem Durchmesser, daß sie 20–22 ccm Wasser fassen, wenn sie bis zu einer Höhe von 127 mm gefüllt sind. Sie besitzen 3 Marken, eine für die

Tiefe des Stopfens in 122 mm, eine weitere für die Lage des Trennungstreifens zwischen dem feuchten und trockenen Teil auf dem Probepapier in 92 mm, und eine dritte in 76 mm Entfernung vom Boden, die nach dem Einsetzen des Glases mit dem oberen Rand des Deckels abschneiden soll (Fig. 20).

Kautschukstöpsel, die in die Probiertgläschen passen und eine dünne Glasröhre zum Halten des Probepapiers tragen, das durch die Mitte des Stöpsels geht und zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Haken aus Platindraht endigt.

Ein Thermometer mit einer Skala von 0–100° C.

Eine Minutenuhr.

¹⁾ In der 5. Auflage dieses Werkes (2, 503 ff.) finden sich sehr ausführliche Angaben über diese Probe.

Erforderliche Materialien:

Probepapier. Das Probepapier wird, wie folgt, bereitet: 3 g weiße Maisstärke, die vorher mit kaltem Wasser gewaschen wurde, werden zu 220 ccm kochendem destilliertem Wasser gegeben. Die Mischung wird umgerührt und 5 Minuten langsam kochen gelassen. Gleichzeitig wird 1 g reines aus Alkohol umkrystallisiertes Jodkalium in 250 ccm frisch destilliertem Wasser aufgelöst. Die zwei Lösungen werden gründlich gemischt, worauf man die Mischung in einem dunklen Zimmer über Nacht stehen läßt. Am folgenden Tage gießt man die klare Flüssigkeit vorsichtig ab und benutzt sie sofort zum Tauchen des Papiers.

Das Papier soll aus reiner Baumwollcellulose bestehen; 10 Blatt davon sollen eine Dicke von 1,8 ($\pm 0,5$) mm haben. Bei einstündigem Kochen mit 3%iger Natronlauge darf es nicht mehr als 7,5% an Gewicht verlieren. Die Kupferzahl (s. S. 1219) soll nicht höher als 1,25 sein.

Man verwendet Blätter von 50 cm Länge und 15 cm Breite und taucht diese bis auf einen Streifen von 3 cm Breite in die in einer Porzellanschale befindliche Lösung ein, streift sie beiderseits mit einem Glasstab ab und hängt sie an dem nicht getränkten Teil in einem warmen dunklen Zimmer zum Trocknen auf.

Das Papier wird nach besonderem Verfahren nach dem „Diffusionstest“ geprüft, es darf dabei in der mittleren Färbungszeit von 18,5 ($\pm 0,75$) Minuten eine Höchstabweichung von einer halben Minute geben.

Die 0,5 cm breiten Enden der Blätter werden abgeschnitten und das Papier in wohlverstopften oder verkorkten Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Das Papier darf niemals mit den bloßen Händen, sondern bei der Bereitung nur mit reinen Baumwollhandschuhen, bei der Ausführung der Probe nur mit einer Pinzette berührt werden.

Wenn das Papier frisch bereitet ist, und solange es sich in gutem Zustande befindet, erzeugt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, der mit einem Glasstabe darauf gebracht wird, keine Färbung. Im Verlaufe der Zeit jedoch und — je nach der Stärke des Lichts, dem das Papier ausgesetzt wird, um so früher — wird ein Tropfen Säure eine bräune oder bläuliche Färbung erzeugen. Sobald dies der Fall ist, muß das Papier ver-

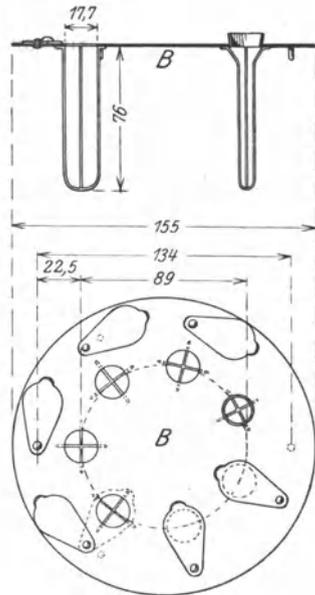


Fig. 19. Deckel zum Erhitzungsapparat für die englische Wärmeprobe.

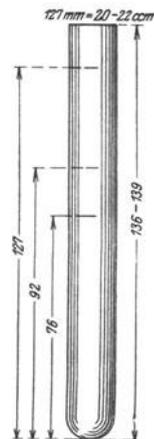


Fig. 20. Probierglas.

worfen werden. Nach der Bereitung soll es 6 Monate lang im Dunkeln aufbewahrt werden, bevor es in Gebrauch genommen wird.

Vor der Verwendung wird es in 10 mm breite und 20 mm lange Streifen geschnitten.

Normalfarbepapier. 0,48 g gelber Ocker, 0,2 g rohe Umbra und 5 g weißes arabisches Gummi werden in einem Achatmörser fein zerrieben und in einer 150-cem-Stöpselflasche mit 100 cem Wasser versetzt. Man schüttelt um, bis das Gummi gelöst ist und läßt eine Stunde stehen, dann zieht man mit dieser Lösung mittels einer Zeichenfeder,

Striche auf reinem Filtrierpapier. Wenn die so erzeugten Striche trocken sind, wird das Papier in Streifen von derselben Größe wie das Probepapier geschnitten, und zwar so, daß jedes Stück in seiner Mitte eine braune Querlinie besitzt; dabei werden nur solche Streifen aufbewahrt, auf welchen die braune Linie eine Breite von $\frac{1}{2}$ –1 mm hat.

Vor dem Gebrauch werden die Probepapierstreifen mit einer Mischung von 1 Teil destilliertem Wasser und 1 Teil Glycerin an der oberen Hälfte mit Hilfe eines Kamelhaarpinsels oder eines Glasstabes befeuchtet.

Vornahme der Probe. Die zu prüfende Substanz wird in die Probegläschen eingebracht, die man, nachdem sie mit dem Probepapier versehen sind, unter Notierung der Zeit in das Wasserbad einsetzt. Bei Flüssigkeiten ist Sorge zu tragen, daß die Wände des Gläschens nicht benetzt werden. Das Thermometer wird so in dem Deckel befestigt, daß es ebenso tief wie die Gläschen in das Wasserbad eintaucht.

Nach dem Einsetzen des Musters wird zum Abschluß des Lichts eine oben geschlossene Papierröhre (s. Fig. 21) über das freie Probierglasende gestülpt, die erst kurz

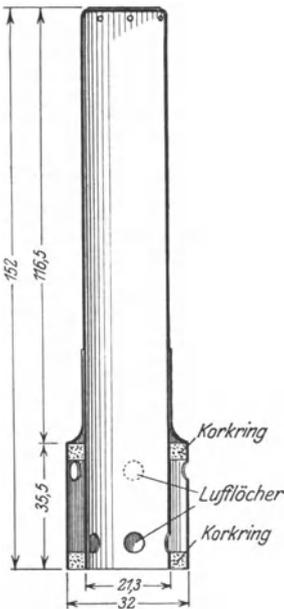


Fig. 21. Papierröhre zum Lichtabschluß für die englische Erhitzungsprobe.

vor Ablauf der Probezeit abgenommen wird. Von Zeit zu Zeit betrachtet man die Papiere. Die Probe ist beendet, wenn die schwachbraune Linie, die nach einiger Zeit an der Scheidelinie zwischen dem trockenen und feuchten Teile des Papiers erscheint, in der Farbe der braunen Linie des Normalpapiers gleich ist.

Die in Großbritannien zulässigen Probezeiten sind in der nachstehenden Tabelle eingetragen.

Für die Prüfung mit Jodzinkstärkepapier gilt in Deutschland die folgende Vorschrift (Kast, „Anleitung usw.“ oder Posts „Chemisch-technische Analyse“, II. Bd., S. 938).

1 g Nitrocellulose von höchstens 0,5 % Feuchtigkeit, die in einem besonderen, bei 80° getrocknetem Muster bestimmt wurde, wird in ein

Reagensglas von 125 mm Länge und 16 mm Weite geschüttet und durch mäßiges Aufstoßen des Glases auf 30–40 mm Schichthöhe gebracht. Das Glas wird mit einem Kork, durch den ein Glasstab geführt ist, verschlossen. Am unteren Ende des Glasstabes ist mit Hilfe eines angeschmolzenen, hakenförmig umgebogenen Platindrahtes ein 12 mm breiter und 25 mm langer Streifen von Jodzinkstärkepapier so angehängt, daß der untere Rand etwa 20 mm von der Nitrocellulose entfernt ist. Die untere Hälfte des Papiers wird mit Glycerinwasser (1 : 10) befeuchtet. Nun wird das Reagensglas in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 80° gehalten wird, etwa 90 mm tief eingetaucht und die Zeit notiert, innerhalb welcher an der Grenze der nassen und trockenen Hälfte des Papiers ein deutlicher blauer oder violetter Streifen auftritt.

Tabelle.

Probezeiten für den Wärmetest in England.

Sprengstoff	Angewandte Menge g	Temperatur ° C	Mindestzeit bis zum Eintreten der Braunfärbung Minuten	Bemerkungen
Nitroglycerin-Dynamit	3,24	71,1°; für kriegstechn. Zwecke 83°	15	
Sprenggelatine, Gelatinedynamit und ähnliche Sprengstoffe, Gelatinierte Schießbaumwolle	3,24 mit 6,48 g Talkpulver gemischt	71,1°	10	
Gepreßte Schießbaumwolle, Kollodiumwolle, Schultze-Pulver, E. C.-Pulver	1,296	76,6°	10	Trocknen bei 49°
Ballistit-Cordit	1,620	82,2°	15	

Das Jodzinkstärkepapier bereitet man, indem man 4 g Stärkemehl mit wenig Wasser zerreibt und die entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g reinem Zinkchlorid in 100 ccm Wasser zufügt. Unter Ergänzung des verdampfenden Wassers erhitzt man, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist, wozu etwa zwei Stunden erforderlich sind. Man verdünnt dann mit Wasser, setzt 2 g frisch bereitetes Zinkjodid zu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die Filtration geht langsam vonstatten, aber man erhält eine fast klare, schwach opalisierende Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die Jodzinkstärkelösung darf

sich nach dem Verdünnen mit dem 50fachen Volumen destillierten Wassers mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) nicht blau färben.

In diese Lösung taucht man Blätter von schwedischem Filtrierpapier eine Minute lang ein, trocknet sie in einem von Säuredämpfen freien Raum und zerschneidet sie, nachdem die Ränder entfernt sind, in die erforderlichen Streifen, die man in einer dunkeln Glasstöpselflasche aufbewahrt.

b) Andere Wärmeproben.

Die Jodkali- oder Jodzinkstärkeprobe besitzt verschiedene Nachteile, die darin bestehen, daß sie einerseits allzuempfindlich ist und andererseits durch gewisse in den Sprengstoffen häufig enthaltene Stoffe (Alkohol, Quecksilber, Diphenylamin usw. s. S. 1334) in umgekehrtem Sinne beeinflusst wird, da diese Stoffe das Auftreten des Jodstreifens verhindern. Man hat daher versucht, die Jodstärke durch andere Stoffe zu ersetzen. So hat Guttman eine mit Glycerin gemischte Diphenylaminschwefelsäurelösung, Spica Metaphenyldiamin-Chlorhydrat als Indicator vorgeschlagen. Diese Abänderungen (s. die früheren Auflagen dieses Werkes) hatten aber andere Unbequemlichkeiten und Fehler zur Folge, so daß sie nur vereinzelt Eingang in die Praxis gefunden haben. Man hat daher auf eine ältere deutsche Probe zurückgegriffen, die in einer einfachen Erhitzung der Schießwolle usw. und Beobachtung der dabei eintretenden Veränderungen besteht. Als günstigste Temperatur für diesen Zweck wurde eine Temperatur von 130–135° angenommen, die auch zuerst von Weeren und Schellbach (vgl. Heß, Mitt. Art. Gen. Wes. 15, 203; 1884) angewandt wurde, die aber Thomas (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 1027; 1898 und 12, 55; 1899) auf 100° herabgesetzt hatte, weil sie wegen der geringeren Beschleunigung der Zersetzung feinere Unterschiede in der Beständigkeit erkennen läßt. Der dadurch erzielte Vorteil ist aber nicht so groß, daß er den Nachteil der viel längeren Prüfungszeit ausgleichen würde.

Die Erhitzungs- oder „Deutsche Probe“ bei 130–135° wird folgendermaßen ausgeführt: 2,5 g des Musters (Nitrocellulose, rauchschwaches Pulver) werden in ein Probierrohr von 350 mm Länge, 16 mm innerem und 19 mm äußerem Durchmesser gegeben. Zugleich wird auch ein Stück blaues Lackmuspapier so in das Rohr gesteckt, daß es 25 mm von dem Sprengstoff entfernt ist. Die Glasröhre wird mit einem paraffinierten Korkstopfen leicht verschlossen und in ein Ölbad eingesetzt, das mit p-Xylol gefüllt und mit einem Rückflußkühler versehen ist. Zur Aufnahme der Glasröhren sind an dem Deckel des Ölbades eine Anzahl unten geschlossener Kupferröhren angebracht. Da die Siedetemperatur des Xylols 135° ist, so wird auf diese Weise die Temperatur innerhalb der Röhren konstant gehalten. Man notiert die Zeitpunkte, der Rötung des Lackmuspapiers, dann des Erscheinsens roter Dämpfe und schließlich der Explosion des Musters. Nach Sy (Amer. Chem. Soc. 25, 534; 1903) sind die von der amerikanischen Regierung verlangten Zahlen die folgenden:

	Rötung des Lackmuspapiers	Rote Dämpfe	Explosion
Nitrocellulose	30 Min.	45 Min.	5 Std.
Nitrocellulosepulver	1 ¹ / ₄ Std.	2 Std.	5 Std.
Nitroglycerinpulver	30 Min.	45 Min.	5 Std.

Die Zuverlässigkeit der Probe hängt wesentlich von der Güte und Empfindlichkeit des Lackmuspapiers ab. Das Papier wird daher in Amerika von einer bestimmten Firma (Eimer & Amend in New-York) hergestellt. Auch die Korngröße und die physikalische Beschaffenheit des Sprengstoffs sind von Einfluß.

Eine ähnliche Probe ist in Österreich und Holland im Gebrauch, wo man die Muster in leicht verschlossenen Wägegläschen Temperaturen zwischen 100–135° 8 Tage lang aussetzt und die Zeit notiert, wenn rotbraune Dämpfe erscheinen.

Die in Frankreich übliche Vieille-Probe ist der deutschen Probe ganz ähnlich. Ein Lufttrockenschrank wird mit Glycerin geheizt und das Muster (10 g) in ein Glasgefäß gegeben, in dessen oberen Teil ein zusammengerolltes Stück Lackmuspapier eingesteckt wird. Die Erwärmung geschieht auf 110°. Man notiert die Zeit, innerhalb welcher das Papier violett, blaurot, rosa und deutlich rot wird.

2. Quantitative Proben.

a) Probe von Will.

Von Will wurde eine quantitative Stabilitätsprobe angegeben, die in der Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 746; 1901 ausführlich beschrieben worden ist. Da sie keine allgemeine praktische Verwendung gefunden hat, so sei hier nur kurz gesagt, daß sie darin besteht, daß man 2,5 g trockene Nitrocellulose in einem mit aufgeschliffenen Tubus versehenen Glasröhrchen in einem Ölbad auf 135° erhitzt und einen genau geregelten langsamen Strom von trockenem gereinigtem Kohlendioxyd hindurchleitet. Die entstehenden stickstoffhaltigen, flüchtigen Spaltungsprodukte werden dabei fortwährend über glühendes Kupfer geführt, dabei zu Stickstoff reduziert, und in einem graduierten U-Rohre aufgefangen, an welchem man in bestimmten Zeitabschnitten die Gasmengen abliest. Wenn man dann die Zeiten als Ordinaten und die Mengen Stickstoff als Abszissen in ein Koordinatensystem einträgt, so erhält man eine graphische Darstellung des Zersetzungs Vorgangs. Bei gut hergestellter Nitrocellulose wird die erhaltene Kurve eine vollständig gerade Linie sein und möglichst flach verlaufen.

b) Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Junk.

Allgemeine Anwendung für Nitrocellulose hat dagegen die „Stickoxydabspaltungsmethode“ von Bergmann und Junk (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 982; 1904 und 19, 2105; 1906; vgl. auch Kast, „Anleitung usw.“, S. 942; Lenze und Pleus, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 14, 298; 1919) gefunden. Sie ist bei der deutschen

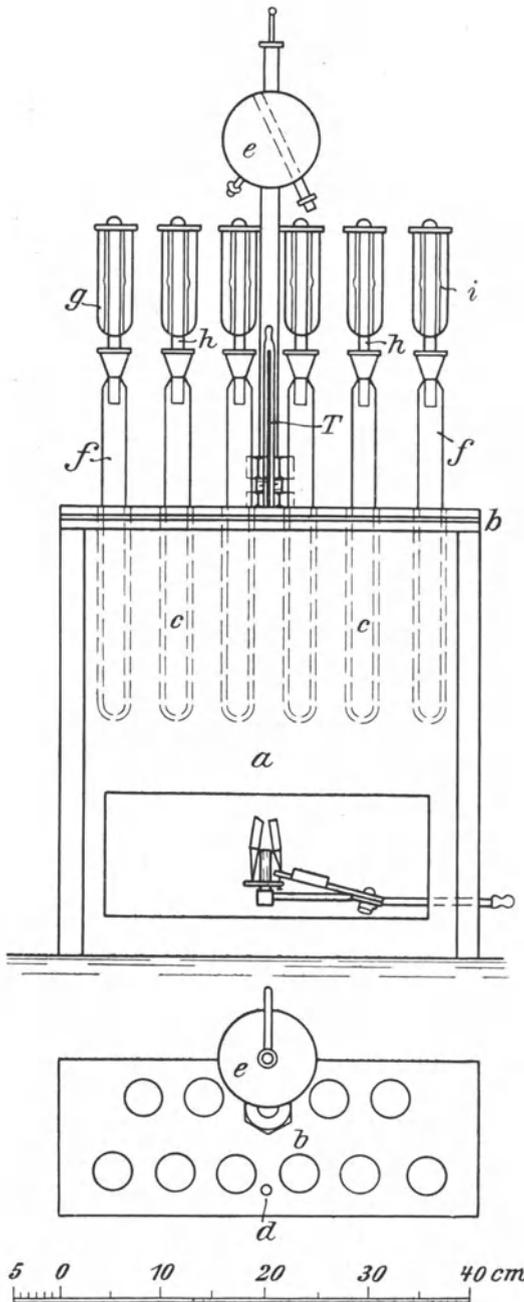


Fig. 22. Apparat von Bergmann und Junk.

Heeresverwaltung eingeführt und auch für die Prüfung von Sprengstoffen nach den Vorschriften der deutschen Eisenbahnverwaltung vorgeschrieben.

Der Apparat zum Erhitzen der Röhren besteht aus einem kupfernen geschlossenen Kasten *a* (Fig. 22) von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe und 25 cm Höhe, der mit einem durch Schrauben befestigten, verlöteten Deckel *b* luftdicht verschlossen ist, ferner aus zehn aus starkem Messing gezogenen Röhren *c* von 20 cm Länge und 2 cm lichter Weite für gläserne Einsatzröhren, außerdem aus einem dünneren Rohre für das Thermometer *d* und endlich aus einem metallenen Kupferkühler *e*. Der Apparat wird durch einen Kochschen Sicherheitsbrenner geheizt. Die Temperatur wird dauernd auf 132° C gehalten.

Die zur Aufnahme der Nitrocellulose dienenden gläsernen Einsatzröhren müssen starkwandig sein und eine Länge von 35 cm, eine äußere Weite von 2 cm und eine lichte Weite von 1,5–1,6 cm haben. Ferner müssen sie mit einer 50-cm-Marke versehen sein.

Der Becheraufsatz besteht aus einem Glasbecher *g* von 10 cm Höhe und 3 cm lichter Weite, durch den ein Glasrohr *h* geht, das sich unten zu einem in das Erhitzungsrohr eingeschliffenen

Stopfen erweitert. Über das Rohr im Innern des Glasbechers ist ein kleines, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen *i* gestülpt. Der Becher *g* wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt.

An Stelle des Becheraufsatzes kann auch ein Kugelaufsatz von der in Fig. 23 wiedergegebenen Form benutzt werden. Dieser wird bis an den unteren Ansatz der oberen Kugeln mit Wasser beschickt.

Bei der Prüfung unbeständiger Nitrocellulosen sind Explosionen nicht ausgeschlossen. Der Apparat ist deshalb in ein Gehäuse eingebaut, in dessen Vorder- und Rückseite doppelte, durch runde Gummistränge getrennte 8–9 mm starke Glasscheiben eingesetzt sind. Das Gehäuse trägt oben ein weites Abzugsrohr, das mit dem Schornstein verbunden ist.

Um das namentlich bei unbeständigen Sprengstoffen nicht unbedenkliche Herausnehmen der Erhitzungsröhren aus dem Apparat ohne Gefahr ausführen zu können, ist eine mechanische Vorrichtung angebracht, die von außen bedient wird. Diese besteht aus einem Metallbügel, der mit seinem unteren ringförmigen Ende um den Hals der Röhre gelegt wird. Vermittels einer über Röllchen laufenden Schnur können die Röhren von außen hochgezogen und so einzeln entnommen werden.

Vorbereitung der Nitrocellulose. Zur Prüfung darf nur gut getrocknete Nitrocellulose verwendet werden. Sie wird in einer Menge von etwa 15 g (mit 25–30% Wassergehalt) im Soxhletschen Trockenschranke bei 40–50° drei Stunden vorgetrocknet. Dann wird die nahezu trockene Nitrocellulose durch ein Sieb von etwa 2 mm Maschenweite gesiebt und im Vakuum über Schwefelsäure fertig getrocknet. Die Nitrocellulose darf nicht mehr als 1% Feuchtigkeit enthalten. Diese ist durch zweistündiges Trocknen einer besonderen Probe von 2 g bei 100° zu ermitteln.

Ausführung der Prüfung. 2 g der getrockneten Nitrocellulose werden mittels eines Metalltrichters in das Erhitzungsrohr gebracht. Die an den oberen Wandungen haftenden Teilchen werden durch Klopfen oder mittels Federfahne beseitigt. Der eingeschlifene Stopfen des Aufsatzes wird, sorgfältig gefettet, in das Einsatzrohr eingesetzt, der Aufsatz mit Wasser gefüllt und das Rohr in den zuvor auf 132° angeheizten Apparat gebracht. Nach 2 Stunden werden die Röhren herausgenommen; es steigt dann infolge der Abkühlung das Wasser aus dem Aufsatz in das Innere und durchtränkt die Nitrocellulose. (Bei Anwendung des Kugelaufsatzes ist es, um das Einfließen des vorgelegten Wassers in die Erhitzungsröhre zu bewirken, erforderlich, nach Beendigung des Erhitzens

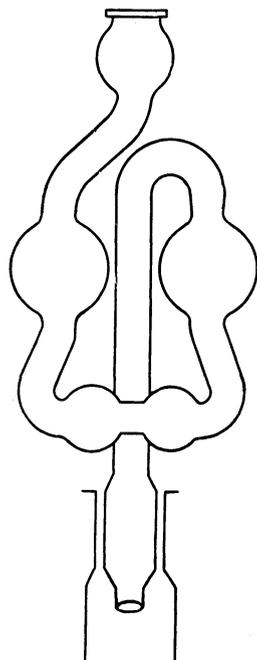


Fig. 23. Kugelaufsatz zum Apparat von Bergmann und Junk.

etwas Wasser nachzugießen.) Hierauf wird durch Hinzufügen von Wasser unter gleichzeitigem Ausspülen des Aufsatzes bis zur Marke aufgefüllt, kräftig durchgeschüttelt und der Röhreninhalt durch ein trockenes Filter in ein Kölbchen filtriert. Mit 25 ccm des Filtrats wird dann nach Zusatz von 1 ccm $n/2$ -Kaliumpermanganat der Stickstoff nach der Methode von Schulze-Tiemann (Schlösing) (s. Bd. I, S. 783 und 608, sowie diesen Band S. 1247) bestimmt. Hierbei wird zum Auffangen des Gases zweckmäßig ein Meßrohr benutzt, dessen oberer Teil (10 ccm) einen geringeren Durchmesser hat, so daß mit Genauigkeit Zehntelkubikzentimeter abgelesen werden können. Die abgelesenen Kubikzentimeter Stickoxyd werden unter Berücksichtigung des Wasserdampfdrucks auf 0° und 760 mm reduziert (vgl. Tab. 8 und 9, sowie die Fluchtlinientafel 10 des Anhangs zu Bd. I).

c) Manometrische Methode von Obermüller.

Obermüller (Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker 1904, H. 2. Vgl. auch Kast, „Anleitung usw.“, S. 946, sowie Lenze und Pleuß, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 14, 315; 1919) hat eine von Heß (Mitt. Art.- u. Geniewes. 10, 360; 1879) vorgeschlagene manometrische Methode zu einer brauchbaren betriebstechnischen Methode umgestaltet. Das zu untersuchende Muster wird nach dieser Probe bei konstanter Temperatur (135°) im Vakuum erhitzt und die durch die Zersetzung entbundenen Gasmengen durch die Drucksteigerung pro Zeiteinheit bei konstant gehaltenem Volumen gemessen. Gute Schießwolle soll pro 1 g in $1/4$ Stunde keine größere Druckzunahme als 20 mm, Kollodiumwolle 15 mm aufweisen. Die Obermüllersche Methode eignet sich besonders für die Betriebskontrolle, da im Gegensatz zur Bergmann-Junkschen Methode auch nasse Proben zur Untersuchung gelangen können.

Über den der manometrischen Methode ähnlichen, in England angewendeten Dupréschen Dampfspannungstest vgl. man Kast (a. a. O. S. 948).

3. Proben für rauchschwache Pulver.

Für rauchschwache Pulver (s. auch Patterson, VII. intern. Kongr. f. angew. Chem. London 1909, Sect. IIIb, S. 130; Berger, Bull. soc. chim. [4] 11, Konf. v. 16./3. 1912) sind die vorerwähnten quantitativen Proben nicht ohne weiteres verwendbar. Am besten eignet sich die Stickoxydabspaltungsmethode in qualitativer und quantitativer Form. Quantitativ wird sie derart angewendet, daß die gut getrockneten Muster (5 g) 5 Stunden lang im Apparat von Bergmann und Junk mit Becheraufsatz erhitzt werden. Ein gut gelatinisiertes Pulver mit Stabilisator hält bei 132° nach der qualitativen Prüfung 6 Stunden aus und ergibt dabei durchschnittlich 5–6 ccm Stickoxyd. Als zulässiger Grenzwert bei der qualitativen Probe gilt 4 Stunden, bei den quantitativen 12 ccm. Die Ergebnisse lassen hinsichtlich der Gleichmäßigkeit manchmal zu wünschen übrig, doch gibt die Methode in Verbindung mit Lagerversuchen (s. unten) gute Anhaltspunkte für die Beständigkeit eines Pulvers.

Die Nitroglycerin enthaltenden Pulver bereiten wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins besondere Schwierigkeiten. Trotzdem hat Mayrhofer (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 13, 425; 1918) die Stickoxydmethode von Bergmann und Junk auch hierfür verwendbar gemacht, indem er gleichzeitig 2 Muster erhitzt und das eine davon mit einer geringen Menge Wasser (0,05—0,25 ccm auf 2 g) versetzt. Das Wasser bewirkt dann nur bei instabilen Pulvern eine starke Beschleunigung der Zersetzung, die sich in der Abspaltung erhöhter Stickoxydmengen bemerkbar macht.

In England sind für Cordit besonders 2 Methoden im Gebrauch, eine manometrische Beständigkeitsprobe bei 70° (s. darüber „Treatise on service explosives“, London 1907, 737) und die sogenannte Silbergefäßprobe („Silvered vessel test“). Dieser Probe liegt der zuerst gleichfalls von Heß (Mitt. Art. Geniewes. 14, Not. 92; 1883) praktisch erprobte Gedanke zugrunde, die chemische Beständigkeit eines Sprengstoffes an der Temperatursteigerung zu messen, die infolge der bei dem exothermen Zersetzungs Vorgang sich entwickelnden Wärme auftritt. Sie wird in Waltham Abbey für Cordit benutzt (s. auch Nathan, Chem. News 99, 160; 1909) und folgendermaßen ausgeführt:

Ein aus einem kupfernen zylindrischen Kessel von 38 cm Durchmesser und 40 cm Höhe bestehendes Wasserbad, welches im Deckel 7 kupferne Einsatzröhren besitzt, wird mit Hilfe eines Thermoregulators auf 80° gehalten. In die Einsatzröhren, deren Boden mit Asbestscheiben bedeckt ist, werden mit einem Vakuummantel versehene versilberte Dewarsche Kolben eingesetzt, an deren Hals ein Gasableitungsrohr seitlich angeschmolzen ist. Die Kolben sind so groß, daß sie bis zum Halsansatz 50 g gemahlene Cordit fassen. Durch den Hals des Kolbens ist mit Hilfe eines Korkstopfens ein Thermometer eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis in die Mitte des Kolbens reicht, und dessen Skala in 100 Grade derart eingeteilt ist, daß sich die 78°-Marke über dem Stopfen befindet.

Das wie bei der Abel-Probe (S. 1282) gemahlene Cordit wird in einen der Kolben gebracht und das Thermometer eingeführt. Nach dem Einsetzen in das Erhitzungsgefäß wird die Öffnung der Einsatzröhren durch Asbestscheiben, in welche ein Loch für den Kolbenhals eingeschnitten ist, zugedeckt.

Einige Zeit nach dem Einsetzen beginnt die Temperatur im Innern langsam zu steigen. Wenn die Temperatursteigerung 2° beträgt, wird die Erhitzungszeit (in Stunden) notiert und der Kolben aus dem Bad herausgenommen. Die verflossene Zeit dient als Maßstab für die Beständigkeit. Ein Anzeichen für die beginnende Temperatursteigerung bildet das Auftreten gelber Dämpfe in der Ansatzröhre. Ein gutes Cordit hält die Probe 500—600 Stunden aus.

Eine brauchbare Methode für Nitrocellulosepulver, bei welcher das Pulver nach dem Gewichtsverluste beurteilt wird, ist im Frankford-Arsenal in Philadelphia in Gebrauch:

1—4 ganze Pulverstücke werden auf einem Uhrglase bei 115° 8 Stunden lang erhitzt und dies 6 Tage lang wiederholt. Der tägliche Verlust

soll nicht mehr als 1% vor dem 6. Tage sein, nach etwa 8 Tagen vermindert sich derselbe. Das Bad wird mit einer Mischung von Xylol und Toluol erhitzt.

4. Proben für Sprengmittel.

Die Gewichtsverlustmethode ist für Sprengmittel fast allgemein eingeführt, und auch nach der Deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschrieben (s. S. 1263).

5. Lagerversuche.

Die Gewichtsverlustmethode nimmt verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch. Noch mehr ist dies der Fall bei den Lagerversuchen, die man anstellt, um die Brauchbarkeit der Sprengstoffe, namentlich der Pulver, unter den verschiedensten klimatischen Verhältnissen zu erproben. Dagegen werden die Ergebnisse um so einwandfreier, je

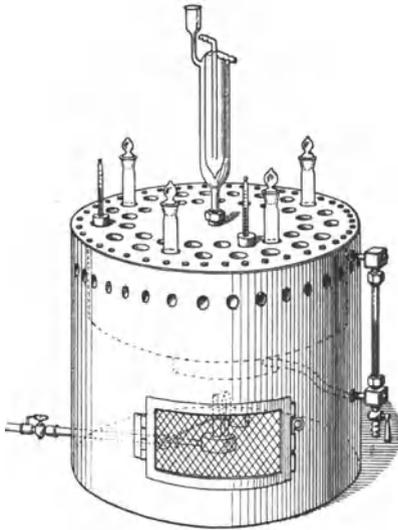


Fig. 24. Erhitzungsapparat zur Warmlagerprobe.

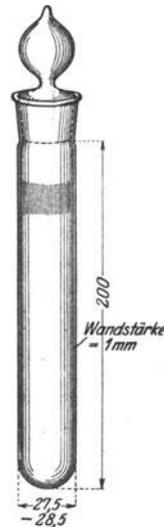


Fig. 25. Einlagerungsglas.

niedriger die Temperatur ist, die dabei angewandt wird. Am gebräuchlichsten sind Temperaturen zwischen 40 und 50 oder 75 und 80°. Die eigentliche Prüfung während der Lagerung geschieht durch einfache Beobachtung (Auftreten roter Dämpfe), durch den eintretenden Gewichtsverlust oder nach der Methode von Bergmann und Junk (s. oben). Die „Warmlagermethode“ bei 75° ist besonders von Lenze und Pleus (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 14, 317; 1919) auf Grund eingehender Versuche und langjähriger Erfahrung bei der preußischen Heeresverwaltung für Nitrocellulose empfohlen worden. Als Erhitzungs-

apparat dient ein Ofen mit konstant siedender Flüssigkeit (Tetrachlorkohlenstoff, Sdp. 76,8°) von nebenstehender Form (s. Fig. 24). Die Einlagerung geschieht z. B. bei Nitrocellulose in der Weise, daß je 5 g zunächst in den unverschlossenen Einlagerungsgläsern (s. Fig. 25) in den Ofen eingesetzt werden. Nach Entfernung der Feuchtigkeit (16 Stunden bei 75°) werden die Gläser geschlossen und dann bis zum Auftreten deutlich gelbroter Dämpfe erhitzt. Die Gläser müssen während der Lagerung wöchentlich einmal geöffnet werden, um der Luft zum Zweck der Bildung von NO₂ aus NO Zutritt zu gestatten. Gute Nitrocellulose hält diese Probe mindestens 10 Tage aus.

6. Kritik der Beständigkeitsproben.

Alle die erwähnten Stabilitätsproben sind mehr oder weniger Einwänden ausgesetzt. Die sogenannten Wärmeproben sind stets in einem gewissen Sinne nur empirische Proben. Sie zeigen hauptsächlich nur an, ob ein Sprengstoff Verbindungen beigemischt enthält, welche so unstabil sind, daß sie mehr oder weniger rasch zersetzt werden. Die Mengen dieser Verbindungen mögen ganz gering sein, so daß ein Sprengstoff vollkommen dauerhaft und lagerungsfähig sein kann, auch wenn er bei der Wärmeprobe versagt. Der Grund dafür kann darin liegen, daß bei der Reinigung während der Fabrikation nicht genügende Sorgfalt gewaltet hat. Andererseits sind die Zerstörungsproben, welche auf Erhitzung zwischen 100—135° beruhen, wohl geeignet, die dauernde Haltbarkeit des Explosivstoffes unter abnormen Verhältnissen beurteilen zu lassen; sie geben aber keinerlei Aufschluß über die bei der Fabrikation beobachtete Sorgfalt. Man wird daher vorteilhaft, und dies ist nunmehr in sehr vielen Ländern eingeführt, eine Wärmeprobe mit einer Zerstörungsprobe verbinden, oder noch besser mehrere Proben (Stickoxydabspaltung, Vakuum-, Gewichtsverlustmethoden) nebeneinander anwenden, um ein einwandfreies Bild zu erhalten.

Die Willprobe ist wissenschaftlich eine höchst rationelle, sie leidet aber an der Kostspieligkeit der Apparate, der langen Dauer der Erhitzung (4 Stunden), während welcher Zeit fortwährende Beobachtungen notwendig sind, und an dem Umstande, daß sie eine Nitrocellulose in vielen Fällen als vollkommen stabil ansehen läßt, deren Wärmeprobe schlecht ist.

Die Bergmann-Junksche Probe ist prinzipiell mit der Willschen Methode identisch, nur wird sie bloß auf zwei Stunden statt auf vier ausgedehnt. Vor letzterer hat sie den Vorteil großer Einfachheit der Apparatur, aber den Nachteil, daß sie eine besondere Analyse nötig macht, so daß sie in bezug auf die Zeit, nach welcher ein Prüfungsurteil möglich ist, nur einen geringen Vorsprung hat.

Guttman („Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen“, Berlin und London 1909) hat in Verbindung mit Macdonald und Macnab vergleichende Versuche mit allen vorgeschlagenen Methoden gemacht; er fand, daß die Probe bei 135°, in einem Bade von Amylalkohol (wobei die Zeit bis zum Erscheinen einer deutlichen Färbung

der Röhren als Maßstab genommen wird) schnell und verlässlich ist und den Vergleich mit allen anderen Methoden sehr gut besteht.

Auch in Deutschland und anderen Ländern ist man zu ähnlichen Schlüssen gelangt und hält die Erhitzungsprobe auf 132° deshalb für besonders wertvoll, weil sie auch für Pulver anwendbar und auf einfachem Wege schnell ausführbar ist.

Die Gewichtsverlust- und Lagermethoden sind nur dann anwendbar, wenn genügend Zeit zu ihrer Vornahme zur Verfügung steht. Sie geben aber die sichersten Werte bei der Prüfung.

B. Zündwaren und Feuerwerkskörper¹⁾.

I. Zündhölzer.

Die Einteilung der zur Bereitung der Zündhölzer benötigten Materialien führt zu folgender Übersicht:

1. Holzarten und deren Ersatzmittel.

Man verwendet Weichholz, verlangt aber in erster Linie, daß es sich zur Stäbchenform (Holzdraht) entweder hobeln oder schälen läßt. Durch Hobeln erhält man runde, durch Schälen, d. h. Abdrehen einer dünnen Schicht von der Oberfläche der runden Hölzer, und „Abschlagen“ mit einem Messer kantige (eckige) Stäbchen. Lediglich in der Form ist der Unterschied jedoch nicht begründet. Durch die Art der Bearbeitung des Holzes wird vielmehr auch die physikalische Beschaffenheit des Holzes verändert. So wird bei der Herstellung runder Stäbchen das Holz durch sogenannte Hobeisen gedrückt, wobei eine Pressung des Holzes stattfindet und die Stäbchen ein festeres Gefüge erhalten. Sie sind weniger porös als die nach der Schäl- oder Schneidmethode hergestellten kantigen Stäbchen, welche während ihrer Herstellung das dem ursprünglichen Holze eigentümliche Gefüge und ihre Porosität nicht verloren haben. Die fester gefügten runden Stäbchen eignen sich daher vorteilhaft zur Fabrikation der Schwefelhölzchen, also für Zündhölzer, die an einem Ende zur Übertragung der Zündung auf das Holz mit einer Schwefelschicht überzogen sind. Der Schwefel dringt nicht in die Holzporen ein, er haftet nur rein äußerlich am Holze, es ist daher nicht notwendig, bei der Wahl des Holzes auf ein lockeres Gefüge und eine gewisse Porosität zu sehen. Dagegen muß solches Holz sich leicht zu den runden Stäbchen verarbeiten lassen. Ersetzt man den Schwefel durch andere Stoffe, z. B. durch Wachs, Harze, Fettsäuren, wie Stearin, oder durch Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, so ist eine Durchtränkung (Imprägnierung) mit diesen durch Erwärmen flüssig gemachten Stoffen durchaus notwendig. Das Holz

¹⁾ Unter Verwendung des in den früheren Auflagen von Bujard bearbeiteten gleichen Abschnittes.

muß daher porös sein und während seiner Verarbeitung zu Holzstäbchen porös bleiben und für die genannten Stoffe aufnahmefähig sein, da diese an der Oberfläche des Holzes schwer haften bleiben.

a) Holzarten.

Zur Herstellung der gehobelten runden Stäbchen eignet sich junges Fichten-, Tannen- und Kiefernholz. Es wird in lufttrockenem Zustand verarbeitet und luftig, aber vor Regen und Sonnenschein geschützt aufbewahrt.

Zu kantigen Zündholzstäbchen verarbeitet man vorzugsweise (und zwar größtenteils russisches) Espenholz (Aspe), im westlichen Deutschland auch (kanadisches) Pappelholz. Weniger geeignet ist deutsches Pappel-, Linden- und Birkenholz, am wenigsten das Fichtenholz. Letzteres sowie Kiefernholz hat man — namentlich während des Krieges — in Deutschland einzuführen gesucht und es durch Dämpfen für die Schälmethode geeigneter machen wollen, aber alle diese Holzarten eignen sich wegen ihrer ungleichmäßigen Struktur nicht zum Schälen, so daß bei der Verarbeitung sehr viel Ausschuß entsteht. Das Espenholz läßt sich leicht schälen, man erhält ganz gleichmäßige Holzstäbchen, auch lassen sich aus ihm auf demselben Wege die Holzstreifen für die Herstellung der Zündholzschachteln gewinnen. Man verwendet Espenholzwellen von 40 cm Länge mit einem Durchmesser von mindestens 20 cm, am besten von 25—60 cm. Die geschnittenen Hölzchen werden vielfach, und zwar in der Regel rot gefärbt.

b) Ersatzstoffe.

An Stelle der Holzstäbchen hat man auch aus faserigem Torf hergestellte Stäbchen und solche aus Pappe usw. empfohlen.

c) Wachskerzchen.

Bei den sog. „Wachszündhölzchen“, die häufig in den südlichen Ländern gebraucht werden, wurden an Stelle des Holzdrahts kleine Wachskerzchen verwendet, die aber wohl heute allgemein durch solche ersetzt sind, deren aus zusammengedrehten Baumwollfäden bestehender Docht mit Stearin- oder Wachs-Paraffinmischungen umhüllt ist. Diese Zündkerzchen haben den Vorzug, daß sie etwas länger brennen als die gewöhnlichen Zündhölzer, und daß sie ebenso hell wie eine gewöhnliche Kerze leuchten.

2. Imprägnierungsmittel der Stäbchen.

a) Mittel zur Verhütung des Nachglimmens.

Zur Verhütung des Nachglimmens des Holzdrahtes und des Abfallens des abgebrannten Kopfes werden die Hölzchen in eine Lösung von Phosphorsäure und phosphorsaurem Ammoniak getaucht. Man

benutzt eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ kg phosphorsaurem Ammoniak in 200 l Wasser, welchem 2 kg Phosphorsäure zugesetzt sind.

Die Lösung wird nach einigem Gebrauch schwächer, die zugesetzten Stoffe müssen daher von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Es ist deshalb auch notwendig zu prüfen, ob die Flüssigkeit noch kräftig genug imprägniert. Die Prüfung ist eine praktische. Man trocknet einige eingetauchte Hölzchen rasch und überzeugt sich, ob dieselben nicht nach dem Abbrennen und Auslöschen nachglimmen.

Zum Imprägnieren wird auch Alaun empfohlen. Man verwendet die technischen reinen Chemikalien.

b) Brennbare Stoffe.

Schwefel. Näheres über Vorkommen, Prüfung auf Reinheit usw. siehe Bd. I, S. 684 u. f. und diesen Band S. 1169 und 1212.

Der Schwefel schmilzt bei 113° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche bei höherer Erwärmung von 125° an dunkler und bei 160° braun, fadenziehend und zähe wird; bei ca. 400° wird er wieder gelb und dünnflüssig und beginnt dann zu verdampfen. Ist der Schwefel „dick“, d. h. zu heiß geworden, so muß er erst wieder abgekühlt werden, ehe man die Hölzer tunken kann.

Für die Zündwarenfabrikation haben die verschiedenen Reinheitsgrade des Schwefels keinen besonderen Wert. Die Verunreinigungen spielen bei der geringen am Zündholz haftenden Schicht und weil sie auf die Brennbarkeit ohne Einfluß sind, keine Rolle. Es hängt daher im allgemeinen von den Bezugs- und Preisverhältnissen ab, welche Schwefelsorte benutzt wird.

Zu Sicherheitshölzern wird der Schwefel aus gemahlenem Stängenschwefel, nicht in Form von Schwefelblumen angewandt. Die Unterscheidung gelingt mit Hilfe des Mikroskops (s. Bd. I, S. 687).

Paraffin. Näheres s. Bd. III. Zur Zündwarenfabrikation eignen sich die mehr oder weniger gelben und bräunlichen weichen Schuppenparaffine.

Das Paraffin ist kein einheitlicher Körper, der Schmelzpunkt ist deshalb auch nicht konstant. Es unterliegen daher die Paraffinpreise Konjunkturen, die sich zum großen Teil nach dem Charakter des Winters richten, weil die kälteren Winter das Auskrystallisieren der Paraffinschuppen befördern.

Die beliebtesten Sorten sind Paraffin mit dem Schmelzpunkt 98 bis 102° F nach schottischer, 101 – 105° F nach amerikanischer, 38 – 39° C nach deutscher Untersuchungsmethode, ferner wird Paraffin von 118° bis 120° F bzw. 121 – 123° F oder 50 – 51° C als härtere Sorte meistens von den österreichischen Fabriken verwendet, welche Zündhölzer für den Orient erzeugen.

Bezüglich der englischen, schottischen, amerikanischen und deutschen Untersuchungsmethode herrscht noch immer vielfach Unkenntnis oder Unsicherheit. Die Ergebnisse der amerikanischen und deutschen stimmen ungefähr überein, wenn man die Fahrenheitgrade in Celsiusgrade nach

der bekannten Formel $F - 32 : C = 9 : 5$ umrechnet; dagegen sind bei Umrechnung der englischen (schottischen) Grade nach dieser Formel immer $2^{\circ} C$ aufzuschlagen. Es sind also $118-120^{\circ} F$ nach englischer Methode nicht gleich $48-49^{\circ}$ nach deutscher Methode, sondern gleich $50-51^{\circ} C$.

Von Händlern ist die Unkenntnis des Einflusses der Untersuchungsmethode nicht selten ausgenützt worden, weil das Paraffin nach dem Schmelzpunkt gehandelt wird, und die deutsche Probe (auch „Halle-sche“ genannt, s. Bd. III im Artikel „Kerzenfabrikation“ und „Schmier-öle“) höhere Resultate gibt. Vom Verein für Materialientech-niker ist die Shukoffsche Methode, die sich seit Jahren in der Braunkohlenindustrie bewährt hat, offiziell anerkannt worden. Siehe Näheres Bd. III unter „Schmieröle“.

Für die Zündholzfabrikation genügt die Vornahme der Schmelz-punktsbestimmung.

Stearin. Das Stearin wurde früher mit etwas Harzzusatz (Kolo-phonium, Galipot) allgemein zur Herstellung der Salonhölzer ver-wendet. Der Harzzusatz verursacht ein starkes Rußen der Flamme. Für den Gebrauch in der Zündholzfabrikation ist es nicht erforderlich, die festesten weißen Sorten zu nehmen, es eignen sich im Gegenteil die weicheren Sorten besser. Das Stearin ist übrigens vom Paraffin weitgehend verdrängt worden.

Prüfungsmethode: Die oben erwähnte Shukoffsche Schmelzpunkts-bestimmung (Schmelzpunkt ca. 70°).

Wachs. Das Wachs zur Fabrikation der Wachskerzchen wird nicht rein, sondern mit Stearin und besonders Paraffin gemengt angewandt, oder ist ganz durch Paraffin ersetzt, und zwar ist meistens ein Gemisch, das nur $10-15\%$ Wachs enthält, schon geeignet. Sollen die Wachs-kerzchen nach ganz heißen Ländern gesandt werden, dann setzt man der Masse zweckmäßig eine kleine Menge Carnaubawachs zu. Letzteres verhütet das Weichwerden, das sonst bei 30° eintritt, und das Zu-sammenkleben der Wachsfäden.

Harze. Das eingetrocknete Harz der Coniferen wird zu Zünd-massen oder als Beimischung für das Stearin verwandt; die beste Sorte ist der venetianische Terpentin.

3. Rohstoffe für die Zündmassen.

a) Die Verbrennung einleitende und fördernde Stoffe.

Phosphor. a) Farbloser Phosphor.

Eigenschaften. Der gewöhnliche krystallinische, sog. weiße oder gelbe Phosphor ist in frischem Zustand fast farblos, durchscheinend, von wachsartigem Aussehen und wachsartiger Konsistenz; in der Kälte ist er spröde. Das spezifische Gewicht ist 1,83, der Schmelzpunkt 44° , der Siedepunkt 290° . In Wasser und Alkohol ist der Phosphor fast unlöslich, schwer löslich in Äther, fetten und ätherischen Ölen, Paraffin, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Chlorschwefel. An der Luft leuchtet er in frischem Zustand im Dunkeln unter Oxy-

dation zu Phosphorperoxyd (P_2O_5), bei vermindertem Druck zu Phosphortrioxyd (P_2O_3) (vgl. Jungfleisch, Compt. rend. 145, 325; 1907). Durch Reiben und Stoßen oder durch Erwärmen auf 45° (Eydman, Rec. trav. chim. Pays Bas 19, 401; 1901) entzündet er sich und verbrennt mit intensiv gelbweißer Flamme unter Entwicklung eines weißen Qualms aus Phosphorperoxyd. Er ist ein starkes Gift, das schon in Mengen von 0,1–0,2 g tödlich ist. Häufiges Einatmen seiner Dämpfe bewirkt die sogenannte Phosphornekrose, die besonders Kiefer und Zähne der Arbeiter ergreift (s. Muspratts Techn. Chem. 10, 757). Wegen dieser giftigen Eigenschaften ist jetzt in Deutschland und in den meisten anderen Ländern die Verwendung des gelben Phosphors zu Zündhölzern verboten.

Prüfung. Im Phosphor vorkommende Verunreinigungen, insbesondere Arsen, welche hauptsächlich aus der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure stammen, lassen sich häufig schon an der äußeren Beschaffenheit, sicherer auf analytischem Wege erkennen. Reiner Phosphor besitzt außer den oben angeführten Eigenschaften hauptsächlich Biegsamkeit, die er schon bei geringem Schwefelgehalt nicht zeigt. Arsen soll sich durch Verfärbung kenntlich machen. Zur Prüfung löst man ihn in Salpetersäure, versetzt einen Teil der den Phosphor nunmehr als Phosphorsäure enthaltenden sauren Lösung mit Bariumnitrat: Weißer, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag deutet auf Vorhandensein von Schwefelsäure. Durch einen anderen, mit Wasser verdünnten und annähernd mit Alkali neutralisierten Teil leitet man bei $60-80^\circ$ Schwefelwasserstoff. Enthielt der Phosphor Arsen, so ist es in der salpetersauren Lösung als Arsensäure vorhanden, die einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen gibt. Bei Anwesenheit von Eisen gibt gelbes Blutlaugensalz die Berlinerblaureaktion.

β) Roter Phosphor.

Darstellung. Der rote, sog. amorphe Phosphor entsteht bei längerem Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors auf $240-250^\circ$; bei höherer Temperatur verwandelt er sich wieder in den gewöhnlichen, ebenso beim Destillieren in indifferenten Gasen, wie z. B. in Kohlendioxyd.

Eigenschaften¹⁾. Der rote Phosphor ist ein dunkelrotes Pulver von 2,14–2,17 spez. Gew. Er leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei $430-440^\circ$. Er ist in den Lösungsmitteln des farblosen Phosphors unlöslich. Beim Reiben entzündet er sich schwer, wenn er nicht mit Sauerstoffträgern gemischt ist, die namentlich in Form von Kaliumchlorat oder Superoxyden sehr empfindliche Mischungen bilden (s. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, S. 449 und 453).

Reiner roter Phosphor ist als solcher nicht giftig, doch kann käuflicher roter Phosphor dennoch giftig wirken, wenn er — was aber heute

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von Stock, Gomolka, Schrader und Stamm, Ber. 41, 1593; 1908; 42, 1510; 1909; 45, 1514; 1912; 46, 3497; 1913; Cohen, Olie und Inoye, Zeitschr. f. physik. Chem. 71, 1; 1910; 72, 411; 1910; Stock, Chem. Ztg. 34, 254; 1910.

bei sorgfältiger Darstellung nicht der Fall ist — etwas gewöhnlichen Phosphor enthält.

An und für sich ist die Anwesenheit geringer Mengen der „gelben“ Modifikation bei der Zündholzfabrikation nicht nachteilig, man nahm nur häufig an, daß sie die Ursache einer langsamen Oxydation zu phosphoriger und Phosphorsäure sei, die vermöge ihrer saueren und hygroskopischen Eigenschaften zersetzend auf die anderen Stoffe einwirken. (Fresenius und Luck, Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 63; 1872 und Fresenius, Anleitung usw. 2, 560). Eine derartige Annahme ist jedoch (s. Kast, „Anleitung usw.“, Braunschweig 1909 und Posts „Chem.-techn. Analyse“, 3. Aufl., S. 992) zur Erklärung nicht erforderlich, denn auch sorgfältig gereinigter „amorpher“ Phosphor oxydiert sich im Laufe der Zeit in Berührung mit der Luft, und zwar um so leichter, je feiner verteilt er ist (s. unter „hellroter Phosphor“). Es finden sich dann unter Umständen beträchtliche Mengen von Phosphorsäuren vor. In kompaktem Zustande, wo der Phosphor der Luft weniger Oberfläche darbietet, also auch in der fertigen Zündmasse, die überdies vielfach einen Lacküberzug hat, ist die Oxydationsfähigkeit bedeutend vermindert. Zudem ist die Fabrikation des roten Phosphors, die in Deutschland ausschließlich in den Händen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron liegt, in den letzten Jahren sehr verbessert worden. Zur Stabilisierung ist (D. R. P. 274000, 1912) ein Zusatz von Diphenylamin vorgeschlagen worden.

Prüfung. Eine Verunreinigung durch Phosphorsäuren erkennt man schon äußerlich an der mehr oder minder feuchten Beschaffenheit des Phosphors. Die Fabriken verzichten daher gewöhnlich auf eine besondere Untersuchung und Reinigung. Quantitativ ermittelt man die Phosphorsäuren durch Auslaugen einer gewogenen Menge (10 g) auf dem Filter mit warmem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, und Titrieren des Filtrats mit $n/10$ -Lauge. Zur gesonderten Bestimmung von Phosphor- und phosphoriger Säure oxydiert man einen bestimmten Teil des Filtrats durch wiederholtes Verdampfen mit konzentrierter Salpetersäure. Dann nimmt man Wasser auf und fällt die Gesamtphosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur; in einem anderen Teile bestimmt man die phosphorige Säure nach H. Rose (Pogg. Ann. 110, 529; 1860) mit Quecksilberchlorid (s. S. 1283).

Als amtliche Prüfung auf gelben Phosphor ist das von Siemens ausgearbeitete Verfahren vorgeschrieben¹⁾:

3 g Phosphor werden getrocknet und mit 150 ccm Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang gekocht; dann wird durch ein Faltenfilter filtriert. Von der Lösung wird 1 ccm zu 1 ccm einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,992 erhalten worden ist. Tritt nach kräftigem

¹⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 24, 287; 1906. Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 233; 1907. Erlaß des Reichskanzlers vom 25. Dezember 1906. Veröffentlich. d. Kaiserl. Gesundheitsamts 31, 146; 1907. Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 523; 1907. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 117; 1907. Chem. Ztg. 31, 243; 1907.

Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässrigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeit und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen. Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässrigen Schicht ein, so rühren diese von gelbem Phosphor her.

Der Gehalt an Gesamtphosphor, der mindestens 96% beträgt, wird nach der Methode von Fresenius und Luck (Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 63; 1872) durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure vorgenommen. Nach einer Angabe der Chemischen Fabrik Griesheim - Elektron geschieht dies folgendermaßen:

0,2748 g des Produkts werden in einen langhalsigen Kolben von 700 ccm Inhalt, den man in ein kaltes Wasserbad eintaucht, am Rückflußkühler mit 30—40 ccm 50%iger Salpetersäure versetzt. Unter Selbsterwärmung löst sich die Hauptmenge ruhig auf; der Rest wird unter Erwärmen des Wasserbades in Lösung gebracht. Der Rückflußkühler wird in den Kolben ausgespült, der Kolben in eine Porzellanschale bester Qualität entleert und nachgespült. Dann dampft man zweimal auf dem Wasser- oder Dampfbad unter Zusatz von je 5—10 ccm konzentrierter Salpetersäure ein, bis die Dämpfe keine saure Reaktion mehr zeigen, nimmt den Rückstand mit wenig heißem Wasser auf und filtriert. Das Filtrat samt Waschwasser (ca. 200 ccm) wird mit einigen Gramm Citronensäure oder Weinsäure und mit 50 ccm Magnesiainmischung versetzt (55 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ und 105 g Salmiak zu 1 l mit schwach salzsauerem Wasser aufgefüllt), dann werden 10—20 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung zugesetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Zur Fällung läßt man unter beständigem Umrühren langsam 2½%iges Ammoniak aus einer 75-ccm-Bürette zufließen, bis der Niederschlag sich abzuscheiden beginnt und befördert nun durch starkes Reiben an den Glaswänden die Bildung eines krystallinischen Niederschlags, während der Rest des Ammoniaks zuläuft. Die nach Ammoniak riechende Flüssigkeit läßt man jetzt durch Einstellen des Kolbens in laufendes kaltes Wasser abkühlen (Dauer ¼—½ Stunde) und setzt noch 50—70 ccm 25%iges (konzentriertes) Ammoniak zu. Nach 10 Minuten wird im Platin-Goochtiiegel filtriert oder abgesaugt, mit 2½%igem Ammoniak ausgewaschen und der getrocknete Niederschlag anfangs mäßig, dann vor dem Gebläse gebläht.

Das Rückstandsgewicht gibt mit 100 multipliziert den Prozentgehalt an Gesamtphosphor. Hiervon wird der den gefundenen Phosphorsäuren ($P_2O_3 + P_2O_5$) entsprechende Phosphorgehalt abgezogen. Er soll höchstens 0,1% betragen.

γ) Hellroter Phosphor. Der amorphe hellrote Phosphor wird nach Schenck (Ber. 36, 979; 1903) durch Kochen einer Lösung von gelbem Phosphor in Phosphortribromid hergestellt. Er ist vermöge seiner feineren Verteilung bedeutend reaktionsfähiger als der dunkelrote

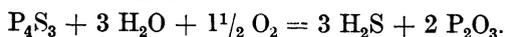
und enthält neben unverändertem gelbem Phosphor ziemliche Mengen von Phosphorbromür oder phosphoriger Säure, die sich (durch Kochen mit Wasser) nur zum Teil entfernen lassen. Das fertige Produkt enthält demgemäß nur 90% Phosphor. Durch längeres Erhitzen auf 300° im Kohlendioxidstrom geht die hellrote Form in die dunkelrote über. Auch die hellrote Form ist ungiftig. Sie wird im Gegensatz zur dunkelroten wie die gelbe Modifikation durch Ammoniak geschwärzt (Stock, Ber. 41, 1593; 1908).

Der hellrote Phosphor hat einige Zeit lang zur Herstellung von Zündmassen, die sich an jeder Reibfläche entzünden lassen (D. R. P. 144 456, 1903) gedient, doch ist sein Gebrauch nach allgemeiner Einführung des Phosphoresquisulfids wieder aufgegeben worden.

Zur Analyse überschichtet man nach Schenck den hellroten Phosphor in einem Einschmelzrohr mit Wasser, bringt vorsichtig ein Gläschen Brom hinein, schmilzt zu und erwärmt zwei bis drei Stunden im Wasserbade auf 100°. Die Wägung geschieht als Magnesiumpyrophosphat. Durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff läßt sich der gelbe Phosphor entfernen.

Tetraphosphortrisulfid, Phosphoresquisulfid, Phosphorsubsul für (P_4S_3). Das von Sévène und Cahen (D. R. P. 101 736, 1898) für überall entzündliche phosphorfremde Zündhölzer vorgeschlagene, in Frankreich zuerst eingeführte Phosphoresquisulfid wird durch langsames Erhitzen der berechneten Mengen Phosphor und Schwefel (in geringem Überschuß) bei 330° im Kohlendioxidstrom gewonnen. Erhitzt man höher, so wird nach Mai und Schaffer (Ber. 36, 870; 1903) gelber Phosphor zurückgebildet. Bei 260° bilden sich reguläre Krystalle. Das durch Behandeln mit Wasserdampf und Ausziehen der Schmelze mit Schwefelkohlenstoff gewonnene gelbe Produkt schmilzt nach Ramme (Ber. 12, 1351; 1879) und Rebs (Lieb. Ann. 246, 367; 1888) bei 165° bis 166°, nach Stock und Friederici (Ber. 46, 1380; 1913) bei 173° bis 174,5° zu einer rötlichen Flüssigkeit, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid und wässrigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfid, sowie flüssigem Naphthalin (Mai, Ber. 44, 1229; 1911). Alkalien zersetzen es. Das Phosphoresquisulfid ist beim Erhitzen auf 100° entzündlich. Kaltes Wasser wirkt fast nicht darauf ein, solches von 100° spaltet Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure ab. Das chemisch reine Präparat hält sich, in gut verschlossener Flasche aufbewahrt, bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit auch bei hohen Temperaturen lange Zeit unverändert. Durch Einwirkung von Sauerstoff entsteht Phosphoroxysulfid $P_4S_3O_4$ (Stock und Friederici). Die Handelspräparate sind weniger haltbar, sie zeigen Schwefelwasserstoffabspaltung, was sich durch den Geruch bemerkbar macht.

Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs geschieht unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft:



Da das Phosphoresquisulfid häufig gelben Phosphor enthält, so kommen die entsprechenden Prüfungsmethoden dafür in Betracht.

Die Prüfung geschieht einmal durch den Geruch nach Phosphor, dann durch die Mitscherlichsche Probe (s. unter Nachweis von Phosphor in Zündholzköpfen, S. 1328) oder nach Schenck und Scharff (ebenda). Diese Methoden sind sehr empfindlich und lassen noch kleine Spuren auffinden. Schlösing (Compt. rend. 155, 1461; 1912) empfiehlt Extraktion mit Petroläther, der bis zu 8 g gelben Phosphor pro Liter zu lösen vermag, und darauffolgende Anstellung der (Mitscherlichschen) Leuchtprobe. Spuren von gelbem Phosphor sollen jedoch bei der Prüfung und Beurteilung von Zündhölzern vernachlässigt werden, was zur Ausarbeitung der amtlichen Methode (s. Untersuchung von Zündholzköpfen S. 1330) geführt hat.

Bleithiosulfat, unterschwefligsaures Bleioxyd (PbS_2O_3), dient zur Herstellung der phosphorfreien, überall entzündlichen Schwieningschen Zündmasse (s. S. 1319). Es wird hergestellt durch Fällen von Bleizucker mit Natriumthiosulfat und stellt ein rein weißes, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver dar, das man in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt. 12 kg Bleizucker geben mit 5 kg unterschwefligsaurem Natrium etwa $9\frac{1}{2}$ – $9\frac{3}{4}$ kg reines unterschwefligsaures Bleioxyd.

Bei der Prüfung soll eine Probe, mit destilliertem Wasser geschüttelt, keine löslichen Bestandteile abgeben.

Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4 , stellt ein schweres, gelbrotes Pulver vor, das von Kaßner (D. R. P. 52459, 1889; Dingl. polyt. Journ. 274, 185; 1889) zuerst hergestellt und zur Darstellung von Sauerstoff und von Ätzkali empfohlen worden ist, da es durch Einwirkung von Kaliumcarbonat Bleisuperoxyd, Kaliumhydroxyd und Calciumcarbonat liefert. Neben dieser Verwendung hat es Kaßner (Bayer. Ind. u. Gewerbebl. 1890, 458; Chem. Ztg. 27, 1130; 1903) für überall entzündliche ungiftige Phosphorzündhölzer an Stelle von Bleisuperoxyd und Bleinitrat vorgeschlagen. Die Schwieningsche Masse (s. S. 1319) enthält dieses Salz. Es hat ein fleischfarbiges Aussehen, ist in Wasser ganz unlöslich und muß vor Kohlensäure und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden.

Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3 , wird zum Teil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Es ist in feinsten Mahlung mit 99% Reingehalt erhältlich, häufig jedoch mit Graphit verfälscht, der durch den beim Kochen mit Salzsäure hinterbleibenden Rückstand nachgewiesen wird. Auch Ziegelmehl und Eisenoxyd und die Gangart des Erzes (Grauspießglanz) sind mitunter darin enthalten. Wegen dieser möglichen Verunreinigungen und Verfälschungen bezieht man das Schwefelantimon besser in Stücken, die man selbst zerkleinert. In dieser Form besitzt es ein blaugraues, metallisch glänzendes, auf der Bruchfläche strahliges Gefüge. Eine Prüfung auf Reinheit ist dann nicht erforderlich.

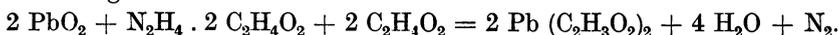
Einige weitere für die Zündmassenfabrikation angewandte oder vorgeschlagene Präparate sind Ferrocyanverbindungen, Rhodanver-

bindungen, ferner Sulfo cuprobarium polythionat (s. S. 1331), Hypothiophosphit oder Sulfo phosphit (s. S. 1320).

b) Sauerstoff abgebende Stoffe.

Mennige, Pb_3O_4 (s. auch Bd. IV, Abschnitt „Anorganische Farbstoffe“) wird durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleiweiß auf $300\text{--}400^\circ$ an der Luft bereitet. Sie besitzt eine schöne rote Farbe. Ihre Brauchbarkeit hängt von ihrem Sauerstoffgehalt ab, es sollte daher nur das reinste Produkt, das nicht mehr als 1% fremder Bestandteile enthalten darf, verwendet werden. Man prüft nach dem D. A. B. durch Lösen von 1 g in einer Mischung von 2,5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) mit 3–4 g Wasser und 0,5 g Oxalsäure und Abfiltrieren.

Die Methode ist aber nach Partheil (Arch. Pharm. 245, 519; 1907) und Sacher (Chem. Ztg. 32, 62; 1908) ungenau. Sie ist auch nicht besonders schnell auszuführen. Dasselbe trifft auch auf andere, im übrigen aber genaue Methoden, wie diejenigen von Fresenius und Will (Fresenius, „Quantitative chemische Analyse“), Lux (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 153; 1880) und Schloßberg zu, die auf der Titration mit Jod und Titantrichlorid beruhen (s. auch Bd. IV, Abschnitt „Anorganische Farbstoffe“), weshalb Finzi und Rapuzzi (Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 358; 1913) eine azotometrische Schnellmethode empfehlen, bei der nach dem Vorschlag von Purgotti (Gazz. chim. ital. 37, II, 159; 1907) der durch Einwirkung von Hydrazinsalz entwickelte Stickstoff gemessen wird. Man verwendet dabei Hydrazinacetat, das durch Übergießen von fein gepulvertem Hydrazinsulfat mit konzentrierter Bariumacetatlösung im Überschuß, Filtrieren der Flüssigkeit, Verdünnen bis auf 12% und Ansäuern mit 10%iger reiner Essigsäure erhalten wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs, das im Schiffsehen Azotometer gemessen wird, berechnet man den Gehalt an Bleisuperoxyd. Die Methode liefert aber zu hohe Werte, und zwar besteht zwischen diesen und den richtigen Werten (nach Diehl - Topf, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 296; 1887) die Beziehung 1,076:1. 1 ccm Stickstoff entspricht demnach bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,01981 ($\log = 0,29688 - 2$) g PbO_2 .

Bleisuperoxyd wird durch Behandlung von Mennige mit reiner, von Salzsäure und Schwefelsäure freier Salpetersäure und Auslaugen des dabei entstehenden Bleinitrates mit Wasser erhalten. Die Feststellung des Prozentgehaltes an Bleisuperoxyd kann nach denselben Methoden erfolgen, wie sie bei der Ermittlung des Superoxydgehaltes in Mennige angegeben sind.

Das Bleisuperoxyd wird als solches nicht verwendet, sondern mit Bleinitrat zusammen in dem sog. Gemenge. Man bereitet das „Gemenge“ aus Mennige durch Behandeln mit Salpetersäure von 40° Bé (spez. Gew. 1,384). Hierbei erwärmt sich die Masse ziemlich stark.

Das in der Mennige neben Bleisuperoxyd enthaltene Bleioxyd bildet mit der Salpetersäure Bleinitrat, während das Bleisuperoxyd unverändert bleibt. Einen Überschuß von Salpetersäure hat man zu vermeiden, denn ein solcher wirkt nicht nur ungünstig auf die Bindemittel ein, sondern macht auch den Phosphor infolge von Oxydation zu Phosphorsäure unwirksam. Einen Überschuß an Salpetersäure erkennt man am Dünflüssigwerden der Masse. Bei richtiger Säuremenge ist das Produkt steif und salbenartig. Die technische Bezeichnung für die Salpetersäurebehandlung der Mennige ist „Abbrennen“. Schlecht abgebrannte „Masse“ enthält zuviel Bleinitrat; letzteres schwitzt dann an dem Zündholzkopfe aus und verursacht eine schlechte Zündfähigkeit und ein unschönes Aussehen. Das Produkt muß außerdem frei von Bleichlorid und Bleisulfat sein, was bei Verwendung reiner Mennige und reiner Salpetersäure auch der Fall ist.

Bleinitrat (s. auch S. 1339). Das salpetersaure Bleioxyd erhält man in den Zündholzfabriken am einfachsten durch Auskrystallisieren der bei der Darstellung von Bleisuperoxyd aus der Mennige erhaltenen Waschlauge. Die Prüfung wird ähnlich, wie bei Bariumnitrat (S. 1209) angegeben, vorgenommen.

Mangansuperoxyd (Braunstein). Prüfung siehe Bd. I, S. 970 und S. 1040. Für die Zündwarenfabrikation wird Wert auf reine hochprozentige Qualität und feinste Mahlung gelegt. Für Phosphorzündmassen wird Braunstein fast gar nicht mehr verwendet, dagegen für Sicherheitszündmassen und überall entzündliche Massen sowie hin und wieder für die Reibfläche der Schachteln.

Kaliumchlorat. Von allen in der Zündwarenfabrikation verwendeten Stoffen ist das Kaliumchlorat das kräftigste Oxydationsmittel und der wichtigste Bestandteil der Zündmassen für Sicherheitszündhölzer. Es kommt dabei nicht nur auf seine chemische, sondern auch seine physikalische Beschaffenheit (Kornfeinheit usw.) an, da diese auf die Reibungsempfindlichkeit, die sich nicht nur unbeabsichtigt bei der Fabrikation, sondern auch bei der Verwendung äußert, von Einfluß ist. Sein Ersatz durch das hygroskopische, wenn auch sauerstoffreichere Natriumchlorat für die Zündwarenfabrikation ist nicht zu empfehlen. Die Prüfung geschieht wie auf S. 1210 und Bd. I, S. 1010 angegeben.

Kaliumbichromat. Für das Kaliumbichromat gelten ähnliche Reinheitsbedingungen wie für andere lösliche Salze (Kalisalpeter, Kaliumchlorat usw., s. diese).

Bei der Prüfung auf Schwefelsäure, die in Form des Kaliumsulfats meist vorhanden ist, mit Bariumchlorid, muß man mit Salzsäure reichlich ansäuern.

Die Bestimmung des Reingehalts kann nach Richter (Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 205, 207; 1882. Vgl. auch Thomson, ebenda 24, 226; 1885) durch Titrieren mit Ätzkali und Phenolphthalein oder durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat (ebenda 21, 368; 1882) vorgenommen werden. Das Kaliumbichromat enthält mindestens 67,5–68,0% CrO_3 (Theorie = 68,89%).

Kaliumnitrat. Es soll nur chemisch reiner Salpeter verwendet werden. Über Näheres und die Prüfung siehe S. 1204 und Bd. I, S. 1045 u. f.

c) Die Reibung vermehrende Stoffe.

Glaspulver, Bimsstein, Sand, Kreide, Kieselgur, Quarzmehl dienen einerseits zur Erhöhung der Reibung, dann aber auch zur Verlangsamung des Verbrennungsvorgangs beim Entzünden der Zündköpfe, damit die Flamme Zeit hat, sich auf die die Verbrennung übertragenden Stoffe, Schwefel, Paraffin usw. auszubreiten.

Diese Stoffe sind überall in der nötigen Reinheit zu haben. Sie müssen von bestimmter Korngröße sein, die durch Sieben festgestellt wird. Kieselgur (s. S. 1234) enthält 80—92% Kieselsäure neben alkalischen Erden und Eisen.

Quarzmehl ist nahezu reine Kieselsäure (Kieselerde).

d) Bindemittel.

Leim. Siehe Bd. IV.

Gummisorten. In der Zündwarenfabrikation verwendet man das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

Arabisches Gummi bildet unregelmäßige, linsen- bis walnußgroße, durchsichtige, glänzende und spröde, leicht zu pulverisierende, luftbeständige Stücke von weißer, weingelber bis brauner Farbe. Es gibt mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwach sauer reagierende Flüssigkeit.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin usw. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken wertvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht. Solches Gummi ist zur Herstellung der Zündmassen unbrauchbar.

Das Senegalgummi bildet größere, durchsichtigere, runde, farblose bis schwach gelbliche, an der Oberfläche oft weißliche Stücke, zeigt seltener als das arabische Gummi Risse, die es bis in sein Inneres zerklüften, und hat im Innern häufig tränenartige, große Lufthöhlen; es ist außen rau und wenig glänzend, auf dem Bruche großmuschelartig und stark glänzend. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, zylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche verschieden große Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem größeren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaßen maulbeerförmig. Im ganzen Zustande genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äußeren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi voneinander zu unterscheiden.

Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann (Chem. Ztg. 14, 665; 1890) in diesem Falle an ihren von den obigen abweichenden Formen.

Außer durch sein äußeres Ansehen läßt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, daß seine Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch

Borax sehr stark verdickt wird. Es ist ferner schwerer in Wasser löslich, seine wässrige Lösung ist dabei sehr schleimig und gallertartig. Eine damit bereitete Zündmasse besitzt unter Umständen wenig Bindekraft.

Tragant kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, hornartig und zähe, so daß es sich nur schwer pulvern läßt. Nur ein geringer Teil löst sich in Wasser, es quillt größtenteils darin nur zu einem leicht klebrigen, aber dennoch eine gute Bindekraft besitzenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser verteilen läßt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheitszündmassen hauptsächlich in kleinen Mengen zugesetzt, um die schweren Teile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten und den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse zu verleihen.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisieren läßt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es quillt dann gleichmäßiger und schneller auf. Mit 50 Teilen Wasser gibt gepulvertes Tragant einen trüben Schleim, der durch Natronlauge beim Erwärmen der Mischung im Wasserbad nach kurzer Zeit gelb gefärbt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulvertes Tragant als auch der daraus bereitete Schleim auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos (Reuter, Apotheker-Ztg. 5, 628; 1890).

Stärke. Siehe in Bd. IV.

Dextrin. Durch Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200—210° entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weißes, gelbes oder braunes Pulver bildet, welches in Wasser vollkommen löslich sein soll. Ein Gehalt an Maltose macht das Dextrin für die Zündwarenfabrikation unbrauchbar, da die Zündmasse dadurch hygroskopisch und unentzündlich wird. Weißes Dextrin ist fast unverwendbar; als das geeignetste erscheint das lichtbraune. Das Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, sondern soll ein leicht bewegliches und in Wasser gut lösliches Pulver darstellen. Es soll geruchlos und von fadem Geschmack sein und sich mit Wasser zu einer farblosen, völlig klaren, weder sauer noch alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, durch Kalkwasser sich nicht trüben, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muß es ohne Rückstand verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak, Kalk, Kalkwasser, Oxalsäure, Bleiessig, Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an. Näheres siehe in Bd. IV und Parow, Chem. Ztg. 36, 1085; 1912.

Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin. Für die Prüfung ist nach Liebermann (Chem. Ztg. 14, 665; 1890) folgender Gang einzuschlagen:

1. Äußere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis siehe oben.

2. Äußere Prüfung des Senegalgummis siehe oben.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich rötlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur teilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässrige Lösung beider Gummiarten gibt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung einen bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der im Reagensglas befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmäßig verteilt bleibt. Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol gleichfalls bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so daß dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduktion des Kupferoxyds statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einem Probierröhr längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Senegalgummi verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Bei längerem Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen muß der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mäßigem Erwärmen der Flüssigkeit abfiltriert werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rotem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muß die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem großen Überschusse von Alkohol gefällt. Man läßt $\frac{1}{2}$ —1 Tag absetzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefäßes befindliche durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol,

läßt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder löst gleich in heißem Wasser und prüft nun diese wässrige Lösung auf arabisches oder Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann somit nach folgendem Schema vorgenommen werden.

Aussehen des Gummis nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstoßen ist.

Lösung der pulverisierten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur teilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertartigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergleichen („Gummi nostras“) oder einem Gemenge zu tun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzteilchen gelöst, so versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtriert. Das Filtrat, das Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft, der Niederschlag dagegen nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässrige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Überschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt bleibt.

Niederschlag ballt sich zusammen: Arabisches Gummi. (Die wässrige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)

Niederschlag ballt sich nicht zusammen: Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.

Kochen der wässrigen Lösung mit Kalilauge. Bernstein-gelbe Farbe: Gemenge von arabischem und Senegalgummi. — Keine oder nur schwach gelbliche Färbung: Senegalgummi.

Ein anderer Analysengang ist von Armani und Barboni (Ann. chim. anal. appl. 1, 138; 1914) angegeben worden. Danach wird arabisches Gummi durch Oxydasereaktion mit Guajacol (vgl. Tayet, Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 453; 1905) und Wasserstoffsperoxyd oder bei erhitztem Gummi durch Fällen mit neutralem Bleiacetat nach Chauvin (Monit. scient. [5] 1, 317; 1911) in alkoholischer Lösung nachgewiesen. Bei Anwesenheit von Leim, der durch den Geruch beim Verbrennen oder durch Tanninfällung erkannt wird, kann noch die Farbenreaktion mit Alkali und Orthonitrophenylpropiolsäure herangezogen werden. Diese beruht auf der Abspaltung reduzierender Zucker beim Erhitzen von Gummi mit Salzsäure. Bei Gegenwart von Dextrin, Stärke, Glykose ist diese Reaktion zum Nachweis von Gummi ebensowenig brauchbar wie die Furfurolprobe im Destillat der mit Salzsäure erhitzten Klebstoffe. Dagegen gelingt die Unterscheidung des Gummis von Dextrin, Stärke, Zucker usw. auf folgende Weise: Wird das salzsaure furfurolhaltige Destillat von Gummiarten mit Benzindiacetat versetzt, so färbt es sich gelb; auf Zusatz von 30%iger Kalilauge entsteht ein gelber oder bräunlichgrüner Niederschlag. Versetzt man nun

diese Mischung tropfenweise mit konzentrierter Essigsäure und schüttelt bis zur Lösung des Niederschlages, so nimmt sie eine prächtige, kirschrote, violett schillernde Farbe an. Die rote Farbe ist charakteristisch nur für Gummiarten, während die Gelbfärbung mit Benzidin in allen Fällen eintritt. Durch die genannte Farbenreaktion können 5% Gummi in verschiedenen Klebstoffgemischen nachgewiesen werden.

Über weitere Methoden vgl. Congdon (Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 606; 1915); sowie Cook und Woodman (ebenda 10, 530; 1918).

Prüfung auf Stärke und Dextrin. Die Prüfung auf Stärke geschieht durch Jodlösung. Ist Soda zugegen (um diese Reaktion zu verhindern), so säuert man nach Pfrenger (Apoth.-Ztg. 33, 195; 1917) die Gummilösung mit Salzsäure an. Es darf dann nach dem Erkalten auf Zusatz der Jodlösung eine blaue oder weinrote Färbung nicht entstehen.

Prüfung auf Ersatzgummi nach Jaksch (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 78; 1891). Man übergießt das verdächtige Gummi mit der 10fachen Menge heißen Wassers und läßt unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Prozedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Teile, von welchem der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise läßt sich noch ein Zusatz von 5% genau erkennen.

e) Farb- und Füllstoffe.

Als Farb- und Füllstoffe finden Mennige, Braunstein, Ocker, Umbra, Smalte, Ultramarin, Zinkweiß, Teerfarbstoffe verschiedener Art Verwendung.

Besonders wichtig als Füllstoff wegen seiner physikalischen (voluminösen) Eigenschaften ist das Zinkweiß.

4. Stoffe für die Reibfläche.

Die Stoffe, die zur Herstellung der Reibflächen verwendet werden, sind dieselben wie für die Zündmassen. Braunstein, Schwefelantimon, Antimontrisulfid, Kohlenpulver, amorpher Phosphor, Kaliumchlorat, Glaspulver usw. als Reibmittel; Kreide usw. als Füllmittel; Umbra und dergl. als Farbstoff; Leim, Gelatine, Dextrin usw. als Bindemittel.

5. Erzeugnis.

Näheres über die Zündmassen siehe Muspratts Techn. Chem. 10, 707; 1907; Crivelli, L'industria chimica 8, 381; 1908; 9, 4 ff.; 1909.

a) Zündmassen mit gewöhnlichem Phosphor.

Die Zündmassen, die den gewöhnlichen giftigen Phosphor enthalten, kommen für die meisten Staaten (Deutsches Reich, Großbritannien,

Frankreich, Schweiz, Dänemark) heute nicht mehr in Betracht. Rezepte und Vorschriften für solche Zündmassen haben somit nur noch historischen Wert. Das deutsche Reichsgesetz, welches die Verwendung des weißen Phosphors zur Fabrikation von Zündwaren verbietet, trat am 1. Januar 1907 in Kraft. Zuletzt (1915) schloß sich Italien dem Weißphosphorverbot an, während in den Vereinigten Staaten im Jahre 1913 eine hohe Abgabe auf die Fabrikation der Weißphosphorhölzer eingeführt wurde.

Bezüglich der Zusammensetzung der Zündmassen mit gewöhnlichem Phosphor sei auf die ältere Literatur verwiesen.

b) Zündmassen ohne gewöhnlichen Phosphor für überall (d. h. an jeder Reibfläche) entzündliche Streichhölzer.

Hierher gehören diejenigen Zündhölzer, deren Zündmasse keinen gewöhnlichen Phosphor enthält, sei es, daß zu ihrer Herstellung der ungiftige rote Phosphor verwendet wird, oder daß sie überhaupt frei von Phosphor sind. Für solche Zündmassen wurden zuerst Mischungen aus sehr sauerstoffreichen und brennbaren Stoffen vorgeschlagen, ferner Gemische von Sauerstoffträgern und amorphem Phosphor neben anderen brennbaren Stoffen, wie Schwefel, Schwefelantimon, Goldschwefel und anderen Metallsulfiden, z. B. Zinksulfid, Rhodanmetalle, Bleithiosulfat, Cyanmetalle u. a., weiter als Kohlenstoffträger Stoffe wie Kohle, fettsäure (stearinsäure) Salze, Naphthalin, Phenanthren, aber auch Schellack und Harze. Statt des Phosphors verwendet man Schwefelphosphorverbindungen, insbesondere Phosphoresquisulfid. An Sauerstoff abgebenden Mitteln probierte man außer dem Kaliumchlorat auch andere Chlorate, wie Bariumchlorat, ferner Kaliumchromat und -bichromat, Mennige, Bleisuperoxyd neben Bleinitrat, Kaliumpermanganat; an leicht verbrennlichen organische Nitrate, wie Nitrocellulose (Schießbaumwolle und Kollodiumwolle), aromatische Nitrokörper, wie Pikrinsäure und deren Salze, Diazoverbindungen usw. Die letztgenannten Stoffe sind Sprengstoffe. Näheres über ihre Eigenschaften siehe S. 1244 und 1265. Zur Erzielung einer langsamen Verbrennung und einer vollkommenen Zündung der Masse ist bei den schwedischen „Repstika“-Reibhölzern von Landin und Jernander (D. R. P. 120085, 1899) ein Zusatz von Metallcyandoppelverbindungen (z. B. Berliner Blau, Turnbulls Blau oder gebrauchter Gasreinigungsmasse, die sehr viel freien Schwefel, Rhodan- und Metallcyandoppelverbindungen enthält) gemacht worden.

Rossel (s. S. 1322) gibt z. B. zwei Rezepte an:

I. 10 T. Kaliumchlorat,	II. 300 T. Glaspulver,
7 „ chemisch reines und frisch	120 „ Braunstein,
gefälltes Bleithiosulfat,	160 „ Kaliumbichromat und
2,5–2,9 T. Antimontrisulfid,	90 „ Schwefelblüten
0,25 T. Gelatine.	

Die Bestandteile werden in Wasser verrührt und fein gemahlen. Andererseits wird aus

- 300 T. Gummi arabicum und
210 „ Leim und Wasser

die Bindemittellösung hergestellt, in diese das fein gepulverte und gesiebte Kaliumchlorat (1800 T.) eingerührt. Hierauf folgen nacheinander, alles gut vermahlen:

- 600 T. Bleithiosulfat,
450 „ Mennige und
25 „ Bariumthiosulfat.

Ferner empfiehlt Rossel auch eine Vorschrift zu einer Zündmasse mit rotem Phosphor aus:

- 450 T. Kaliumchlorat,
100 „ Kaliumbichromat,
75 „ Glaspulver,
60 „ Schwefel (gewaschene Schwefelblüten
oder gestoßener Stangenschwefel),
25 „ Caput Mortuum (Eisenoxyd),
7—8 „ roten Phosphor,
110 „ arabischem Gummi und
30 „ Tragant.

Was die Zusammensetzung neuerer Zündmassen betrifft, so hält Craveri (D. R. P. 99 151, 1898) die Persulfocycansäure für ein Ersatzmittel. Dieser Körper soll gegen Schlag und Reibung unempfindlich, ungiftig und bei der Verarbeitung zu Zündmassen in jeder Hinsicht unschädlich und auch billiger sein wie Phosphor.

Die Zündmasse von Bohy Gallay und Co. (D. R. P. 106 734, 1899) enthält die unschädlichen Salze der unterphosphorigen Säure, insbesondere unterphosphorigsauren Kalk an Stelle des Phosphors. Diese unterphosphorigsauren Salze des Calciums, Bariums oder Strontiums sind für sich allein erst bei höherer Temperatur entzündlich, jedoch leicht entzündlich in Gemischen mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und anderen oxydierend wirkenden Salzen. Die Vorschrift lautet:

210 g Leim und 30 g Tragantgummi werden 12 Stunden in kaltem Wasser aufgeweicht, dann erwärmt und gekocht. Dann fügt man 25 g Terpentin, 1 kg Kaliumchlorat, 200 g Schwefel, 150—200 g unterphosphorigsaures Salz (Calcium-, Barium- oder Strontiumsalz), 5—10 g Kaliumbichromat, 125—150 g Bariumchromat, 200—250 g Glaspulver und 10 g Farbe hinzu.

Eine andere Masse wird durch Beimischung von 150 g Naphtholgelb zu diesen Bestandteilen erhalten, eine weitere durch Beimischung von 100 g Pikrinsäure statt des Naphtholgelbs.

Die Schwieningsche sog. Reichsmasse, die vom Deutschen Reich angekauft und den Zündholzfabrikanten anlässlich des Weißphosphorverbots zur Verfügung gestellt wurde (Brit. Pat. 6052, 1896; vgl. auch vorher Rotten, D. R. P. 86 203, 1895), besteht im wesentlichen aus Kaliumchlorat und amorphem Phosphor neben Bleithiosulfat. Außerdem wurde dieser Masse das von Kaßner (s. S. 1310) empfohlene Calciumplumbat als Verzögerer, d. h. zur Vermeidung des explosions-

artigen Abbrennens beigemischt, doch war dessen Wirksamkeit zweifelhaft, so daß die Zündmasse auch ohne diesen Zusatz hergestellt wurde (vgl. auch Jettel, Chem. Ztg. 27, 1272; 1903). Diese Zündhölzer waren einige Zeit lang unter dem Namen Triumphzündhölzer im Handel, bei allgemeiner Einführung der Sesquisulfidhölzer wurde jedoch die Schwieningsche Masse ganz aufgegeben. Auch auf die anderen vorstehend erwähnten Zündmassen trifft die letzte Angabe zu.

Dagegen hat das Phosphoresquisulfid besondere Bedeutung in der Streichholzfabrikation erlangt:

Aus älteren Vorschriften geht hervor, daß man Phosphorschwefelverbindungen schon früher als Ersatzmittel heranziehen wollte, doch fanden diese flüssigen Phosphorsulfide nur beschränkte Anwendung wegen ihrer zu leichten Entzündlichkeit. So schlug Bals (D. R. P. 89700, 1895) schon vor Sévène und Cahen vor, roten Phosphor mit Schwefel zusammen zu schmelzen. Das Phosphoresquisulfid entsprach aber erst den Erwartungen.

Die Zusammensetzung der sog. „S.- und C.-Zündmasse“ wechselt, je nachdem geschwefelte oder paraffinierte Hölzchen oder Wachsstreichkerzchen verwendet werden. Die gebräuchliche Zusammensetzung ist folgende:

6 T.	Phosphoresquisulfid,
40—43 T.	Kaliumchlorat,
5 T.	Zinkweiß,
5 „	Schlammkreide oder auch roter Ocker,
20 „	Quarz und Glaspulver,
20 „	Leim.

Die Mischung wird mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser zu einem Brei angerührt.

Man hat es in der Hand, diese Zündhölzchen mehr oder weniger empfindlich zu machen. Die Explodierbarkeit soll durch Zusatz von Ferro- und Aluminiumsulfat verhindert werden (Le génie civil 51, 82; 1907).

Bezüglich der Gefahren, welche diese Zündhölzer bieten, könnte die bei feuchtem Lagern mögliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff aus dem Phosphoresquisulfid in Betracht kommen, was aber von Jaksch (Techn. Rundschau 13, 95; 1907) bestritten wird. Nach Friedheim (V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 4, 875; 1903) soll eine Spaltung in ein phosphorärmeres Sulfid und freien Phosphor eintreten.

Die meisten anderen für den Weißphosphor probierten Ersatzmittel sind teils zu teuer, teils zu schwer entzündlich, teils zu wenig beständig, teils nur für paraffinierte Zündhölzchen zu gebrauchen. Von einiger Bedeutung als geeigneter Phosphorersatz war dagegen eine Zeit lang das von der Chemischen Fabrik Griesheim - Elektron (D. R. P. 153188, 1902) unter dem Namen Hypothiophosphit oder „Sulfo-phosphit“ in den Handel gebrachte Produkt. Mit diesem Körper, der aus Zink, Phosphor und Schwefel besteht, lassen sich paraffinierte und geschwefelte Hölzer herstellen, und zwar mit einem beliebigen

Grade der Entzündlichkeit. Die Herstellung der Tunkmasse ist gefahrlos, da das Sulfo-phosphit nicht mit dem chlo-sauren Kali zusammen vermahlen werden muß. Auch leidet der verhältnismäßig billige Körper durch atmosphärische Einflüsse nicht mehr wie roter Phosphor und ist daher beständiger wie Phosphoresquisulfid. Trotzdem hat offenbar auch dieses Produkt den Wettbewerb mit dem Sesquisulfid nicht ausgehalten.

Der Grundkörper einer weiteren Tunkmasse von Gans ist ein Gemenge von Sulfo-cuprobaryumpolythionat (D. R. P. 157424, 1904) und Kaliumchlorat, das von der J. D. Riedel Akt.-Ges. in Berlin hergestellt wurde. Dadurch, daß das Polythionat mit der Füllmasse gemischt dargestellt wird, soll man ein leicht pulverisierbares lockeres Produkt erhalten, das sich sehr gut auf Tunke verarbeiten läßt. Der Zündsatz wird mit Brillantrot gefärbt. Die Masse soll verhältnismäßig unempfindlich gegen Erwärmen und lange Zeit haltbar sein. Die getunkten Hölzer werden in der üblichen Weise mit Spiritus- oder Wasserlack lackiert. Die neue Zündmasse soll an leichter Entzündbarkeit die Schwieningsche Masse übertreffen; sie hat sich jedoch in der angegebenen Richtung gleichfalls nicht bewährt, da es nicht gelungen ist, sie in die Technik einzuführen (Jaksch, Techn. Rundschau 13, 95; 1907).

Gegen spontane Entzündung und Aufnahme von Feuchtigkeit schützt man die Köpfechen der überall entzündlichen Hölzer durch einen Lack- oder metallischen Überzug (Steiger, D. R. P. 129 991, 1901).

c) Sicherheitszündmassen für „schwedische“ Zündhölzer.

Die Zündmassen für sog. Sicherheitszündhölzer, d. h. solche, die sich nur an einer besonderen Reibfläche entzünden, enthalten überhaupt keinen Phosphor (und ähnliche leicht entzündliche Stoffe), bedürfen aber einer Reibfläche, in der solcher neben Reibungsstoffen sich befindet. Diese Anstreichmasse wird mit Hilfe von Bindemitteln auf die Seitenfläche der Schachteln aufgestrichen. Der Hauptbestandteil der Zündmasse dieser Hölzer ist das Kaliumchlorat, das mit verbrennlichen Körpern (Kohlenstoff- oder Schwefelverbindungen) insbesondere Schwefelkies gemischt ist. Neben dem Kaliumchlorat wird noch Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd („Gemenge“ s. S. 1311) oder Braunstein verwendet. Diese an und für sich explosive Mischung wird durch Zusatz von Füllstoffen, wie Sand, Glas und Bimssteinpulver, Zinkweiß und andere Farbstoffe, wie Umbra, Eisenmennige usw. langsamer verbrennlich gemacht. Das Ganze wird mit Leim- oder Gummilösung zu einem dicken Brei angerieben. Die Masse der Reibflächen besteht in der Regel aus einer Mischung von rotem Phosphor, Schwefelantimon, Schwefelkies, Glaspulver, Bimsstein und Bindemittel.

Einige Beispiele solcher Zündmassen sind folgende:

Braune Sicherheitszündmasse nach Kellner („Handbuch der Zündwarenfabrikation“, Wien, Pest, Leipzig 1886):

150 T. Senegalgummi löst man in 200 T. Wasser, weicht gleichzeitig 20 T. Tragantpulver in 300 T. Wasser unter 24stündigem Digerieren und öfterem Umrühren auf, vereinigt beide Lösungen, kocht sie und gibt in diese Lösung 100 T. gepulvertes und gesiebtes Kaliumchlorat. Zu dieser Mischung bringt man ein mit Hilfe von Sieb- oder Mischmaschinen hergestelltes, fein gepulvertes inniges Gemenge von 125 T. Kaliumbichromat, 30 T. Schwefel (gepulverter Stangenschwefel oder gewaschene Schwefelblüten), 33 T. Antimontrisulfid (Schwefelantimon), 50 T. pulverisiertes Kolophonium, 200 T. Mennige oder Bleisuperoxyd, 100 T. Umbra oder Terra di Siena und 100 T. Glaspulver (oder Bimssteinpulver), dem man schließlich noch 150 T. heißes Wasser nachgegossen hat.

Die Reibflächenmasse für die Schachteln wird folgendermaßen bereitet:

400 T. Dextrin weicht man in 400 T. Wasser ein, kocht die Masse auf, läßt sie erkalten und mischt sie mit einem dünnen Brei von amorphem Phosphor, den man durch Anrühren von 1000 T. Phosphor mit 2000 T. Wasser, Absetzenlassen und Weggießen des überstehenden Wassers hergestellt hat. Dann setzt man noch 200 T. geschlämmte Kreide zu (wobei die Masse sich infolge von Kohlensäureentwicklung aufbläht), rührt 300 T. Umbra und 1000 T. feinstes gepulvertes Schwefelantimon ein und treibt das Gemisch durch eine Mühle.

Rossel (Chem. Ztg. 5, 196; 1881; Chem.-techn. Repertorium Jacobsen 1, 150; 1881) stellte aus Anlaß des schweizerischen Phosphorverbotes folgende Sicherheitsmasse her:

- 10 T. arabisches Gummi,
- 3 „ Tragant,
- 53,8 „ Kaliumchlorat,
- 6 „ Caput Mortuum,
- 12 „ Glaspulver,
- 5 „ Kaliumbichromat,
- 3 „ Schwefel,
- 1,2 „ Kreide oder Kolophonium,
- 6 „ Braunstein.

Anstreichmasse hierzu:

- 5 T. Schwefelantimon,
- 3 „ amorpher Phosphor,
- 1 $\frac{1}{2}$ „ Braunstein,
- 4 „ Leim.

Eingeführt in Deutschland ist aber u. a. folgende Zündmasse:

- 50—52 T. Kaliumchlorat,
- 4 „ Kaliumbichromat,
- 5 „ Schwefel,
- 10 „ Eisenoxyd,
- 7 „ Zinkweiß,
- 14 „ Quarz und Glasmehl,
- 10 „ Leim.

Dazu als Anstreichmasse:

- 50 T. amorpher Phosphor,
- 10 „ Schwefelantimon,
- 17 „ Kieselskreide,
- 5 „ Schlämmkreide,
- 18 „ Gummi arabicum.

Eine Reibfläche für Zündholzschachteln, an der alle Sicherheitszündhölzer sich entzünden lassen, und die phosphorfrei ist, empfiehlt Craveri (D. R. P. 11427, 1879):

- 2 T. einer Rhodanverbindung,
- 1 „ Persulfocycansäure,
- 0,5 „ Kaliumxanthogenat,
- 4 „ Schwefelantimon und als Bindemittel
- 1 „ Gelatine.

Ausführliches siehe Muspratts Techn. Chemie, Bd. 10, 713.

Die sog. Zündhölzer ohne Kopf, bei denen das eine Ende des Hölzchens mit empfindlichen Mischungen getränkt ist, haben keine praktische Bedeutung erlangt.

Die Sturmzündhölzer und bengalischen Zündhölzer sind außer dem Zündkopf an ihrem einen Ende bis zur Mitte des Hölzchens mit einem Feuerwerkssatz (s. diese) überzogen. Die Masse ist, wenn sie einmal in Brand gesetzt ist, auch durch starken Luftzug nicht zum Erlöschen zu bringen.

d) Chemische Untersuchung der Zündmassen¹⁾.

Qualitative Analyse.

a) **Allgemeiner Analysengang.** Die Mischung der Zündmasse muß, unter der Lupe betrachtet, möglichst homogen sein, insbesondere darf sich der Phosphor nicht in einzelnen Körnchen bemerkbar machen.

Zur Auffindung der einzelnen Bestandteile der Zündmassen hat Bolley (Muspratts Techn. Chemie, Bd. 10, 747) einen Analysengang empfohlen, der mit einigen Ergänzungen im Nachfolgenden dargestellt ist:

Nach dem Einweichen der Hölzchen in Wasser von höchstens 20° in einer Porzellanschale, entfernt man mechanisch die aufgequollenen oder gut durchfeuchteten Klümpchen der Masse, zerdrückt sie, digeriert unter öfterem Umrühren (bei Abwesenheit von Phosphor kann man kochen) und filtriert.

Das Filtrat, welches chloresaurer Kali, salpetersaurer Kali und salpetersaurer Bleioxyd und alle sonstigen in Wasser löslichen Bestandteile, chromsaurer Kali, Blutlaugensalz, Gummi, Leim und Dextrin, Farbstoffe enthalten kann, wird in mehrere Portionen geteilt; eine

¹⁾ Vgl. auch neben den im folgenden angegebenen Literaturstellen: Schwarz, (Dingl. polyt. Journ. 219, 243; 1876), Binder (Sprengst., Waff. u. Munition 11, 157; 1916) und über Untersuchung von Zündstreifen für Sicherheitslampen: Bender (Chem. Ind. 28, 679; 1905).

derselben dient zur Prüfung auf Blei, eine andere zur Prüfung auf Chlorat. Bei Anwesenheit von Salpeter reagiert der durch Eindampfen einer anderen Probe der Flüssigkeit erhaltene und geglühte Rückstand nach dem Anfeuchten alkalisch. Blutlaugensalz kann mittels Eisenoxysalzlösung nachgewiesen werden. Zur Auffindung von Leim, Gummi usw. dampft man eine nicht zu geringe Menge obigen Filtrats mit Ätznatron zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Glasröhrchen, wobei die entweichenden Dämpfe Ammoniakgeruch und mit Salzsäure Nebel zeigen, auch Curcumapapier bräunen, wenn Leim oder Eiweiß vorhanden ist. Gummi, Leim scheiden sich auf Alkoholzusatz als weißliche Niederschläge ab. War Stärkegummi in der Lösung, so färbt es ein hinzugefügter Tropfen Jodlösung blaß rötlichblau.

Farbstoffe lassen sich zum Teil aus der wässrigen Lösung mit Äther und Amylalkohol ausziehen.

Der Rückstand auf dem Filter wird mit starkem Alkohol digeriert, um Stearinsäure, Paraffin und Harze auszuziehen. Wachs erfordert ein Kochen mit Alkohol, aber nur unter der Voraussetzung, daß kein Phosphor vorhanden ist. Das alkoholische Filtrat gibt beim Eindampfen eine Masse, aus deren Konsistenz, Schmelzbarkeit usw. (Löslichkeit in Äther, fraktionierte Krystallisation und Schmelzpunktbestimmung) Schlüsse auf die Natur des Rückstandes gezogen werden können. Ein Phosphorgehalt in dem Rückstand läßt sich vor der Digestion mit Alkohol durch Behandlung mit Salpetersäure in Phosphorsäure überführen, die durch die bekannten Reagenzien erkannt wird. Auch leuchten phosphorhaltige Hölzchen im Dunkeln und geben befeuchtet den charakteristischen Phosphorgeruch.

Wird der ursprüngliche Rückstand, welcher beim Behandeln der Masse mit Wasser übrig blieb, mit Salzsäure erhitzt, so entwickeln Bleisuperoxyd, Mennige und Braunstein Chlor, unterschweflige Säure Salze geben Geruch nach schwefliger Säure, und die Lösung kann Reaktionen auf Blei, Mangan, Eisen und Antimon zeigen. Die Anwesenheit von Bleisuperoxyd und Mennige gibt sich aus der Farbe der Zündköpfchen zu erkennen. Ocker bleibt teilweise, Smalte ganz ungelöst, und beide sind vor dem Lötrohr nachzuweisen, während Ultramarin von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Berlinerblau von Natronlauge zerlegt wird. Ungelöst in Salzsäure bleiben noch Kohle, Sand und Glaspulver, die mit der Lupe zu erkennen sind, und Schwefel, der sich durch seine Farbe oder seinen Geruch beim Verbrennen bemerkbar macht, und der auch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

Ein gutes Mittel zur Beurteilung des Analysenergebnisses bildet die Gegenprobe. Man stellt sich auf Grund des Ergebnisses Mischungen derart her, daß man Gummi oder Leim als möglichst dicke Lösung mit dem Phosphor auf dem schwach geheizten Wasserbade innig verreibt, hierauf den Schwefel, die Sauerstoffträger und Farbstoffe in fein zerriebenem Zustande setzt und endlich die entsprechend vorbereiteten Hölzchen eintaucht und die Masse trocknen läßt. Die Hölzchen müssen dann im Aussehen, im Verhalten gegen Feuchtigkeit, in dem

Festhaften der Köpfe am Holze, in der Leichtigkeit und Sicherheit der Zündung mit der untersuchten Probe übereinstimmen.

Die Reibflächen untersucht man für sich nach dem Abspülen der Masse mit Wasser, desgleichen die Hölzchen selbst auf Paraffin, Wachs usw. und auf Phosphate u. a.

b) **Allgemeine Prüfung auf Phosphor.** Der Nachweis des Phosphors, der nicht nur in Zündmassen, sondern auch in menschlichen Körperteilen bei — meist freiwilligen — Vergiftungen erforderlich werden kann, wird durch die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, sehr erleichtert. Ist jedoch wenig Phosphor mit großen Mengen anderer Stoffe gemengt, z. B. im Speisebrei, Mageninhalt u. dgl., bei absichtlichen oder unabsichtlichen Phosphorvergiftungen, so kann das Leuchten, selbst beim Zerreiben der Stoffe, ausbleiben. Man prüft daher zunächst, ob sie nach Phosphorwasserstoff oder Ozon riechen, was freier Phosphor veranlassen würde. Ferner hängt man über die Stoffe einen mit Silberlösung und einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen auf und sieht nach einiger Zeit nach, ob diese verändert sind. Anwesender Phosphor erzeugt beim Verdampfen schwarzes Phosphorsilber und färbt den Silberpapierstreifen schwarz, vorausgesetzt, daß dies nicht von Schwefelwasserstoff herrührt, der aber gleichzeitig den Bleipapierstreifen durch Schwefelbleibildung geschwärzt haben würde. Sind beide Papierstreifen geschwärzt, so ist die Gegenwart von Phosphor nicht bewiesen, sondern nur dann, wenn der Silberstreifen allein geschwärzt ist. Dann sucht man durch Schlämmen der Stoffe mit Wasser etwa vorhandene Phosphorstückchen in der Spitze eines Trichters anzusammeln; gelingt dies, so löst man sie in Salpetersäure und weist in der Lösung die gebildete Phosphorsäure nach. Am sichersten ist es aber, die Prüfung auf Phosphor in folgender Weise vorzunehmen:

Man säuert die zu untersuchenden Stoffe nach Mitscherlich mit wenig Schwefelsäure an und destilliert sie aus einem Kolben mit Steigrohr und aufrecht stehendem Liebigschen Kühler unter Einleitung von Wasserdampf in ein Erlenmeyerkölbchen oder Becherglas ab. Ist Phosphor zugegen, so geht beim Erwärmen des Kolbens mit dem Wasserdampf auch Phosphordampf in das Kühlrohr über und man sieht da, wo die Dämpfe in den oben erweiterten Teil des Kühlers eintreten, im Dunkeln einen leuchtenden Ring, der sich auf- und abbewegt und längere Zeit sichtbar ist, selbst wenn der Phosphorgehalt der Stoffe nur 0,00001 Teile beträgt. In dem Destillat lassen sich häufig Phosphorkügelchen erkennen und phosphorige Säure nachweisen. Beide, Phosphorkügelchen und Lösung von phosphoriger Säure, werden gesondert mit starkem Chlorwasser zu Phosphorsäure oxydiert, die durch schwefelsaure Magnesia, Ammoniak und Chlorammon als phosphorsauere Ammoniak-Magnesia nachgewiesen wird. Man hat bei Anwendung dieses Verfahrens darauf Rücksicht zu nehmen, daß in der Mischung enthaltener Weingeist (vgl. Habermann und Oesterreicher, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 761; 1901) oder Äther das Leuchten der Dämpfe verzögert, Terpentinöl oder andere flüchtige Öle es oft ganz verhindern; ferner, daß roter Phosphor keinen leuch-

tenden Dampf gibt, wohl aber mit Schwefel gemengter, wie er sich am Zündhölzchen befindet. Das Leuchten des Phosphors wird nach Polstorff und Mensching (Ber. 19, 1763; 1886) durch Anwesenheit von Quecksilbersalzen gleichfalls verhindert. Auch bei sehr lange fortgesetztem Destillieren wird man nicht allen Phosphor erhalten; nach Schifferdecker kann man auf jedes Milligramm Phosphor im Destillate etwa 1,5–2 mg Phosphor in der ursprünglichen Substanz rechnen.

Wenn Kaliumchlorat wie bei den Zündmassen vorhanden ist, so bereitet die Untersuchung Schwierigkeiten. Dem Studium dieser Frage ist Fischer (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 19, 307; 1902) näher getreten. Um festzustellen, in welchem Maße die Gegenwart von chlorsaurem Kali den Nachweis des Phosphors nach der Methode von Mitscherlich zu verhindern vermag, wurden geringe Mengen weißen Phosphors mit wechselnden Mengen von chlorsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure destilliert. Hierbei wurde gefunden, daß das Leuchten des Phosphors sofort aufhörte, sobald durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf chlorsaures Kali Chlorverbindungen in Freiheit gesetzt wurden. In solchen Fällen trat bei Beginn der Destillation oft ein sehr schwaches Leuchten ein, dessen Dauer auf wenige Sekunden beschränkt war, so daß es nur bei aufmerksamer Beobachtung wahrgenommen werden konnte. So wurde z. B. beim Destillieren von 0,002 g Phosphor mit 50 ccm Wasser und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ein starkes Leuchten beobachtet, welches während der ganzen Dauer der Destillation — ungefähr eine Stunde — sehr deutlich sichtbar war. Wurde jedoch dieselbe Menge Phosphor, Wasser und verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von 1,0 g chlorsaurem Kali destilliert, so war nur zu Beginn der Destillation ein ganz kurzes, schwaches, höchstens 5 Sekunden andauerndes Leuchten wahrnehmbar. Sowohl im Destillationsrückstande wie im Destillate konnte aber Phosphorsäure deutlich nachgewiesen werden. Aus diesen wie aus zahlreichen anderen Versuchen, bei welchen sowohl die Menge des Phosphors als auch die der Schwefelsäure und des chlorsauren Kalis wechselte, und die alle das gleiche Ergebnis zeigten, geht hervor, daß bei Gegenwart von chlorsaurem Kali bei der Prüfung nach dem Verfahren von Mitscherlich weißer Phosphor leicht übersehen werden kann. Das Nichtauftreten des Leuchtens hat hier ohne Zweifel darin seinen Grund, daß die aus dem chlorsauren Kalium durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Chlorsäuren den Phosphor, ehe er sich in Substanz verflüssigen kann, zu phosphoriger oder Phosphorsäure oxydieren.

Um die Bildung von Chlorsäuren zu verhindern, ist es daher zweckmäßig, das Kaliumchlorat vor der Prüfung der Zündhölzer auf farblosen Phosphor und vor der Destillation mehrere Male mit kaltem Wasser auszulaugen. Der Nachweis des Phosphors läßt sich dann mit der Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe vereinigen. Will man aber das Auslaugen mit Wasser, das immerhin etwas zeitraubend ist, vermeiden, so muß man zum Ansäuern nicht Schwefelsäure, sondern Weinsäure verwenden; die Gegenwart von chlorsaurem Kalium wirkt dann,

wie durch verschiedene Versuche festgestellt wurde, auf den Nachweis des Phosphors nicht störend ein.

Auch nach einem von Dusart-Blondlot (Jahresber. d. Chem. 1856, 724, 821; Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 129; 1861) angegebenen Verfahren wird Phosphor nachgewiesen. Es gründet sich darauf, daß sich beim Zusammentreffen von wenig Phosphor, auch phosphoriger Säure und Phosphorsilber, mit Wasserstoff im Momente seiner Entstehung Phosphorwasserstoffgas bildet, das in der Flamme des entzündeten Gases einen grünen Kegel erzeugt und die ganze Flamme smaragdgrün färbt, sobald ein Porzellanschälchen hineingehalten wird. Das phosphorwasserstoffhaltige Wasserstoffgas muß aber frei von Schwefelwasserstoffgas sein und zu dessen Entfernung vor dem Entzünden durch ein Rohr geleitet werden, in dem sich mit Kalilauge getränkte Bimsteinstückchen befinden, sonst wird die Flamme blau erscheinen; ferner muß es aus einer von außen gekühlten Platinspitze ausströmen, denn eine Glasspitze färbt die Flamme wegen des Natriumgehaltes im Glase gelb. Es dürfen auch die phosphorhaltigen Stoffe nicht direkt in die Wasserstoff entwickelnde Mischung gebracht werden, da sie leicht die grüne Färbung der Flamme verhindern. Nach Mitscherlich's Verfahren gewonnene phosphorige Säure oder Phosphorkügelchen, oder auch Phosphorsilber, das man durch Erhitzen der angesäuerten phosphorhaltigen Stoffe im Kohlendioxydstrom und Einleiten der Dämpfe in eine Lösung von Silbernitrat als schwarzes Pulver gewinnt, werden unmittelbar in eine Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure (s. Lemkes, Pharm. Weekbl. 53, 1496; 1916) gebracht. Die grüne Flamme erscheint beim geringsten Phosphorgehalt und gibt nach Christofle und Beilstein ein Spektrum mit drei grünen Linien, von denen die beiden stärksten im Grün, die schwächere im Gelb liegen. Das Dusartsche Verfahren wurde von Dalmon (Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 132; 1875) abgeändert, der das Wasserstoffgas durch die phosphorhaltigen organischen Massen streichen läßt und es an einer rechtwinklig gebogenen ausgezogenen Glasröhre entzündet. Schiebt man über die Flamme eine hinreichend lange, enge Glasröhre, so zieht sie sich zusammen und erscheint in ihrer ganzen Ausdehnung grün; wird dann die Glasröhre weiter niedergesenkt, so wird die mehr und mehr zusammengedrückte Flamme dunkelblau gefärbt, und es bildet sich, wenn man in diesem Moment die Röhre langsam zurückzieht, oft ein prachtvoll smaragdgrüner Flammenring, der die Röhre mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft. Der bei diesem Verfahren entwickelte phosphorhaltige Wasserstoff phosphoresziert auch unangezündet in einem dunklen Raume, so daß die Anwesenheit von Phosphor auch dadurch bewiesen ist.

Über andere Methoden der Nachweisung in organischen Stoffen vgl. man Nicklès (Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 71; 1870) und Bastelaer (N. Jahresber. d. Pharm. 40, 24).

Über die Zeitdauer, wie lange sich Phosphor in organischer Masse hält und als solcher nachgewiesen werden kann, sind von Medicus (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 164; 1880) folgende Angaben gemacht worden:

Neumann fand Phosphor in einer Leiche 14 Tage nach der Beerdigung. Dragendorff erwähnt einen Fall, wo es ihm gelang, Phosphor im Cöcum einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesen und wieder exhumierten Leiche nachzuweisen. Fischer und Müller konnten Phosphor als solchen noch in der Leiche eines Meerschweinchens nachweisen, das acht Wochen lang vergraben gewesen war. Andererseits konnte Herapath 23 Tage nach dem Tode keine Spur Phosphor mehr entdecken; Brandes konnte nach drei Wochen in der Leiche eines Kindes keinen Phosphor, wohl aber seine Säuren nachweisen. Medicus konnte mittels des Mitscherlich'schen Verfahrens am 23. Tage nach der Vergiftung die Phosphoreszenz eine halbe Stunde lang wahrnehmen. Die abfiltrierte schwefelsaure Lösung wurde mit Zink und Salzsäure behandelt, wobei das entweichende Gas phosphorhaltig war.

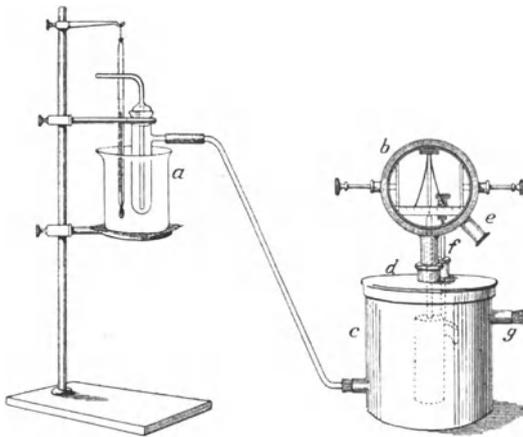


Fig. 26. Apparat zum Nachweis von weißem Phosphor nach Schenck und Scharff.

c) **Prüfung der Zündholzköpfchen auf weißen Phosphor.** Zur Prüfung der Zündmassen auf weißen Phosphor werden die Zündholz-Köpfchen mit angesäuertem Wasser im Mitscherlich'schen Apparate unmittelbar, d. h. ohne Einleiten von Wasserdampf, auf dem Drahtnetze destilliert. Es ist dabei zu beachten, daß bei Gegenwart von Kaliumchlorat und Verwendung von Schwefelsäure das Leuchten nicht eintritt (vgl. S. 1326), andererseits aber auch

Schwefelphosphor eine Phosphoreszenzreaktion (Mai und Schaffer, Ber. 36, 870; 1903) liefert, die zwar anders ist als bei freiem Phosphor, immerhin aber solchen vortäuschen kann. Im ersteren Falle muß man entweder die Zündhölzer durch Ausziehen mit kaltem Wasser von den oxydierenden (im Auszuge näher zu bestimmenden) Substanzen befreien oder zum Ansäuern beim Mitscherlich'schen Versuche Weinsäure benutzen.

Verfahren von Schenck und Scharff. Zum Nachweis des weißen Phosphors neben dem die Mitscherlich'sche Reaktion vortäuschenden Phosphoresquisulfid (s. S. 1309) dient das Verfahren von Schenck und Scharff (Ber. 39, 1522; 1906), das auf der Eigenschaft des weißen Phosphors beruht, bei seiner Oxydation zu Phosphortrioxyd die Luft zu ionisieren, d. h. für die Elektrizität leitend zu machen. Bei Schwefelphosphorverbindungen tritt, auch wenn sie leuchten, keine Leitfähigkeit ein. Für die Zündholzkontrolle in Ländern mit Weißphosphorverbot ist dieses Verfahren besonders wichtig.

Zur Ausführung dient der in Fig. 26 veranschaulichte Apparat ¹⁾, der aus zwei durch eine Glasröhre miteinander verbundenen Teilen, dem Entwicklungsgefäße für die Phosphorluft *a* und dem Elektroskop *b* besteht. Das Entwicklungsgefäß ist ein Reagensrohr mit seitlichem Ansatz und eingeschliffenem Glasstopfen, durch den das rechtwinklig gebogene Luftzuführungsrohr bis fast auf den Boden hinabführt. An den seitlichen Ansatz schließt sich mit einer Gummiverbindung das Ableitungsrohr an, das die Phosphorluft in das zylindrische Kondensationsgefäß *c* einführt. Der abnehmbare Deckel *d* des Kondensationsgefäßes trägt das Elektroskop *b* und den in diesem isoliert aufgehängten zylindrischen Zerstreungskörper.

Das Eindringen der Phosphoroxydationsprodukte aus dem Kondensationsgefäß in das Innere des Elektroskopgehäuses wird durch zwei gut isolierende Plättchen, die herausgenommen und gereinigt werden können, und durch die der Träger des Zerstreungskörpers dicht schließend hindurchführt, verhindert, während Feuchtigkeit durch ein in den Stutzen *e* eingebrachtes Stückchen Natrium ferngehalten werden kann. Durch den Deckel des Kondensationsgefäßes führt, isoliert und mit isolierendem Handgriff versehen, eine metallene Sonde *f*, durch welche man dem Zerstreungskörper mittels einer Zambonischen Säule eine elektrische Ladung zuführen kann. Zu diesem Zwecke schiebt man die Sonde an den Zerstreungskörper heran, nähert ihr die Zambonische Säule und zieht sie nach erfolgter Ladung — also nachdem die Aluminiumblättchen des Elektroskops sich voneinander entfernt haben — wieder zurück.

Zur Ausführung des Versuches bringt man etwas von der zu prüfenden Zündmasse, z. B. einige aufgeweichte und mit Zinkoxyd (zur Bindung von Schwefelwasserstoff) verriebene Zündholzköpfchen, in das Reagensrohr *a*, welches mit Wasser von 50° umgeben ist, und bläst, nachdem das Elektroskop geladen ist, mittels eines kleinen Gummigebläses etwa 10 mal Luft hindurch, oder saugt diese mit Hilfe eines am Stutzen *g* des Kondensationsgefäßes angebrachten Aspirators unter Einschaltung einer mehrere Liter fassenden Flasche an. Es soll dadurch vermieden werden, daß von der Substanz Teilchen mit dem Luftstrom mitgerissen werden.

Bei Vorhandensein minimalster Mengen freien farblosen Phosphors findet sofort Entladung des Elektroskops statt, d. h. die gespreizten Metallblättchen fallen sofort zusammen, während sie sich unter normalen Verhältnissen nur langsam (in 5 Minuten etwa um 0,2—0,5 Skalenteile) nähern.

Die amtliche Anweisung zur Untersuchung von Zündwaren auf weißen Phosphor folgt im Wortlaut. Die Methode ist weniger empfindlich als das Mitscherlichsche Verfahren; da nach ihr der als Verunreinigung im roten Phosphor in geringen Mengen vorhandene weiße

¹⁾ Zu beziehen von Mechaniker Rink am physiologischen Institut der Universität Marburg.

Phosphor nicht mit aufgefunden wird. Es sollen dadurch Trugschlüsse vermieden werden, die zu nicht gewollten Beanstandungen führen könnten.

Amtliche Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem und gelbem Phosphor.

(Reichskanzlererlaß vom 25. Dezember 1906.)

I. Vorbemerkung. Die nachfolgenden Untersuchungsvorschriften finden Anwendung bei der Prüfung:

1. von rotem und von hellrotem Phosphor, sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbindungen, welche zur Bereitung von Zündmassen Verwendung finden;
2. von Zündmassen;
3. von Zündhölzern sowie sonstigen Zündwaren.

Von diesen sind Zündmassen, Zündhölzer und sonstige Zündwaren stets nach dem nachstehend unter III angegebenen Verfahren und bei positivem Ausfall weiter nach Verfahren IV zu untersuchen.

Roter Phosphor ist nur nach dem Verfahren III zu prüfen. Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet das Verfahren III keine Anwendung.

II. Herrichtung der Probe zur Untersuchung. Der zu prüfende Stoff wird zunächst, soweit es notwendig ist, im Exsiccator so lange getrocknet, bis eine Probe sich mit Benzol gut benetzt, und darauf, soweit die Explosionsgefährlichkeit dies zuläßt, möglichst zerkleinert. Bei Zündhölzern ist ein Trocknen im Exsiccator in der Regel nicht erforderlich; es wird hier die Zündmasse vorsichtig mit einem Messer abgeschabt. Läßt die leichte Entzündlichkeit der Zündmasse eine derartige Ablösung nicht zu, so werden die Zündköpfe möglichst kurz abgeschnitten. Die so vorbereitete Masse wird hierauf in einen mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben auf kochendem Wasserbade eine halbe Stunde lang mit Benzol im Sieden erhalten, und zwar werden hierzu von Phosphor und Phosphorverbindungen je 3 g und je 150 ccm Benzol, von Zündmassen 3 g und 15 ccm Benzol, von Zündhölzern entweder 3 g der abgeschabten Zündmasse oder 200 Zündholzköpfe mit 15 ccm Benzol angewendet. Die gewonnene Benzollösung, welche den etwa vorhandenen weißen oder gelben Phosphor enthält, wird nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert und dient zu den nachstehenden Prüfungen.

III. Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung. 1 ccm der Benzollösung wird zu 1 ccm einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösung von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,992 erhalten worden ist.

Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässrigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach

dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeit und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen.

Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeiten alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässrigen Schicht ein, so können diese sowohl von weißem oder gelbem Phosphor, als auch von hellrotem Phosphor oder von Schwefelphosphorverbindungen herrühren. Handelt es sich um die Untersuchung von rotem Phosphor, so ist bei vorstehend angegebenem Ausfall der Reaktion die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen, und es bedarf einer weiteren Prüfung nicht mehr. In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Benzollösung wie folgt zu verfahren.

IV. Prüfung auf Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe. Ein Streifen Filtrierpapier von 10 cm Länge und 3 cm Breite wird durch Eintauchen in die Benzollösung mit dieser getränkt. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung, welche zu sammeln und aufzubewahren ist, wird der Streifen mittels eines Drahthakens an einem Kork befestigt, der seinerseits in das obere Ende eines Glasrohres von 50 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren Ende ungefähr 3 cm tief in den etwa 10 cm weiten Innenraum eines Viktor Meyerschen Heizapparates (s. Fig. 27) hinein. In den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, daß seine Quecksilberkugel etwa 20 cm vom unteren Ende des Glasrohres entfernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt. Der Brenner ist durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen, daß möglichst wenig Licht nach außen dringen kann. Außerdem dienen eine zylindrische Hülse, welche den ganzen Heizapparat umgibt, sowie eine schirmartige Hülle, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, beide gleichfalls aus dünnem

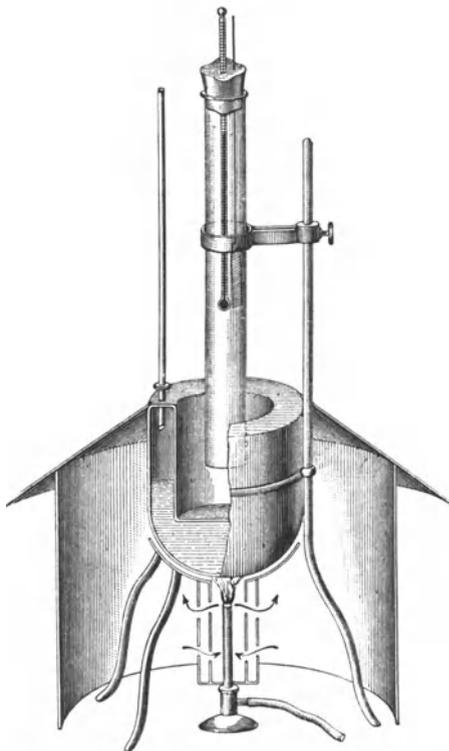


Fig. 27. Apparat für Leuchtprobe.

Schwarzblech, zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme. Beim Aufsetzen des Korkes auf das Glasrohr ist darauf zu achten, daß weder der mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung berührt, noch daß diese von der Benzollösung benetzt wird. Damit die notwendige Luftbewegung in dem Glasrohre stattfinden kann, ist der Kork, der zum Festhalten des Thermometers und des Papierstreifens dient, mit vier seitlichen Einschnitten zu versehen. Die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohre soll während des Versuches 45–50° betragen. Dies wird in der Weise erzielt und geregelt, daß man das Glasrohr mehr oder weniger tief in den Innenraum des Heizapparates hineinragen läßt. In keinem Falle darf die Temperatur im Glasrohr über 55° steigen.

Die Untersuchung ist in einem Raume auszuführen, der vollkommen verdunkelt werden kann, und es ist darauf zu achten, daß weder von außen noch von der Flamme des Brenners aus ein Lichtschimmer in das Auge des Beobachters gelangen kann.

Ferner ist es nötig, das Auge vor Beginn der Untersuchung durch einiges Verweilen in dem verdunkelten Raume an die Dunkelheit zu gewöhnen, da sonst die Leuchterscheinungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit wahrgenommen werden. Die vor der eigentlichen Beobachtung nötigen Handgriffe werden am besten bei einer schwachen, nach der Seite des Beobachters hin abgeblendeten künstlichen Beleuchtung ausgeführt. Auf die Einhaltung dieser Maßregel ist besonderer Wert zu legen.

Vor Ausführung der Untersuchung selbst ist der Apparat durch einen Vorversuch mittels einer Benzollösung, welche in 10 ccm 1 mg weißen Phosphor enthält, auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen; hierbei ist namentlich darauf zu achten, daß die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohre die angegebenen Grenzen nicht übersteigt.

Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird nunmehr zur eigentlichen Prüfung geschritten. Tritt bei dieser nach etwa zwei bis drei Minuten ein Leuchten des Papierstreifens ein, so ist die Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. Die Leuchterscheinung selbst beginnt meist mit einem schwachen Leuchten des Papierstreifens an seinem unteren und oberen Ende und verbreitet sich nach der Mitte zu. Sind größere Mengen Phosphor — entsprechend etwa 1 mg Phosphor in 10 ccm Benzol oder mehr — zugegen, so nimmt das Leuchten an Stärke zu, und nach kurzer Zeit beginnen charakteristische Leuchtwolken von dem Streifen aus in dem Glasrohr emporzusteigen. Bisweilen erscheinen auch auf dem Papierstreifen, von unten und oben oder von den Rändern beginnend und nach der Mitte zu fortschreitend, schlangenförmig gewundene Leuchtlinien, und erst später kommt es auf kürzere Zeit zu einer flächenförmigen Lichterscheinung auf dem Papierstreifen. Das Auftreten der Leuchtwolken ist in diesem Falle auch etwas später, aber sonst in der gleichen Weise zu beobachten.

Tritt nach der angegebenen Zeit eine Leuchterscheinung nicht auf, so ist der Versuch noch zwei bis drei Minuten fortzusetzen; erst nach

Ablauf dieser Beobachtungsdauer darf beim Ausbleiben der Leuchterscheinung auf Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor geschlossen werden. Nach Beendigung des Versuches ist jedesmal festzustellen, ob die Temperatur nicht über 55° gestiegen ist; bejahendenfalls ist, wenn die Leuchterscheinung eintrat, der Versuch zu wiederholen. Ebenso ist zu verfahren, wenn das Ergebnis des Versuches zweifelhaft war, sei es, daß die Leuchterscheinung undeutlich, sei es, daß sie zu spät eintrat.

V. Prüfung auf die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen. War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten und liegt, gleichviel zu welchem Ergebnisse die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlaß vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbindungen vorhanden sind, so ist noch die folgende Prüfung auszuführen:

1 ccm der ursprünglichen Benzollösung wird mit 1 ccm einer zweifach normalen wässerigen Bleinitratlösung versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten eine braune Färbung an der Trennungsfäche beider Flüssigkeiten, oder ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelblei, so ist das Vorhandensein von Schwefelphosphorverbindungen nachgewiesen.

VI. Schlußbemerkung. War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe und die Reaktion mit Bleinitratlösung ergebnislos, so ist die Anwesenheit von hellrotem Phosphor anzunehmen.

Über weitere Literatur vgl. Thorpe (Journ. Chem. Soc. **95**, 440; 1909), nach dem der beste Weg des Nachweises von gelbem Phosphor in Zündmassen die Abtrennung ist, und Köhler (Chem. Ztg. **38**, 635; 1914), welcher der Meinung ist, daß die Industrie die Forderung eines Maximalgehalts von 0,0001% gelbem Phosphor in den Zündmassen erfüllen kann. Siehe auch Schlösing, S. 1310.

d) Prüfung auf Cyanverbindungen. Da bei Gegenwart von Kaliumchlorat u. dgl. nur aus löslichen Cyan- sowie Ferro- oder Ferricyanverbindungen bei der Destillation mit Schwefelsäure Blausäure unzersetzt übergeht, während unlösliche Verbindungen genannter Art — Berliner und Turnbullsches Blau, Gasreinigungsmasse usw. — dabei zerstört werden, so ist bei der Prüfung auf Cyanverbindungen von vornherein hierauf Rücksicht zu nehmen und zu diesem Zwecke ungefähr 1 g der abgeschabten Zündmasse mit etwa 50 ccm Wasser in der Wärme auszulaugen und die Lösung sowie das Ungelöste für sich mit verdünnter Schwefelsäure zu destillieren. Im Destillat wird die Blausäure durch folgende Reaktionen erkannt:

1. Berlinerblaureaktion: Das Destillat wird mit einem Tropfen Eisenchlorid und einem Tropfen Eisenvitriollösung, oder nur mit etwas oxydhaltigem Ferrosulfat versetzt, darauf mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, gut durchgeschüttelt und dann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht dann bei Gegenwart von Blausäure

ein Niederschlag von Berlinerblau oder wenigstens eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen blaue Flocken abscheiden.

2. Rhodanreaktion von Liebig: Eine andere Probe des Destillats wird mit einigen Tropfen verdünnter Kali- oder Natronlauge, dann mit gelbem Schwefelammon versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Etwa vorhandene Blausäure geht hierbei in Rhodankalium oder Rhodannatrium über und es färbt sich die wässerige, schwach salzsaure Lösung des Verdunstungsrückstandes auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung blutrot.

3. Nitroprussidreaktion von Vortmann (Monatsh. f. Chem. 7, 416; 1886): Man versetzt das Destillat mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, zwei bis vier Tropfen Eisenchlorid und soviel verdünnter Schwefelsäure, bis die gelbbraune Färbung eben in Hellgelb übergeht. Alsdann erhitzt man zum beginnenden Sieden, kühlt ab, versetzt mit wenig Ammoniak, um das überschüssige Eisen zu fällen und filtriert. Zum Filtrat setzt man einen bis zwei Tropfen stark verdünntes, farbloses Schwefelammon. Eine violette, bald in Blau, Grün und Gelb übergehende Färbung zeigt das Vorhandensein von Blausäure an. Sehr geringe Mengen liefern nur eine bläulichgrüne bis grünlichgelbe Färbung. Diese Reaktion ist die Umkehrung der bekannten Nitroprussidreaktion auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, sie beruht darauf, daß bei obiger Behandlung der Flüssigkeit etwa vorhandene Blausäure in Nitroprussidkalium, $K_2Fe(NO)(CN)_5$, übergeführt wird, welches ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalisulfide ist. (Vgl. auch van Giffen, Pharm. Weekbl. 47, 1043; 1910.)

4. Silberreaktion: Säuert man das Destillat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer, lichtbeständiger, in Ammoniak und Kalilauge leicht löslicher Niederschlag, wenn Blausäure vorhanden ist. (Vgl. auch Rhodes, Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 652; 1912.)

5. Jodstärkereaktion von Schönbein-Kobert (vgl. R. Kobert, „Über Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure“, Stuttgart 1891). Bringt man in ein Gläschen ein wenig (z. B. 1 cem) Stärkekleister, der durch eine Spur (z. B. 0,04 mg) Jod blau gefärbt ist, und fügt die zu prüfende Flüssigkeit vorsichtig zu, so tritt bei Anwesenheit von Blausäure Entfärbung ein. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung von Blausäure und Jod in Jodcyan und Jodwasserstoff ($CNH + J_2 = CNJ + HJ$). Sie ist sehr empfindlich, da man die Blausäure noch in millionenfacher Verdünnung nachweisen kann; indessen ist wohl zu beachten, daß auch andere Substanzen, wie Aluminium- und Magnesiumsulfat, Alkalien, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, arsenige Säure, Zinnchlorür, Kohlenoxysulfid, Harnsäure, Eiweiß und namentlich Schwefelwasserstoff, die Jodstärke entfärben (s. auch S. 1294).

Auch die anderen Reaktionen, außer den unter 1 und 2 genannten, sind ebensowenig spezifisch für Cyanverbindungen wie die

6. Isopurpursäurereaktion mit Pikrinsäure (s. S. 1270).

7. Guajacharreaktion von Schönbein-Pagenstecher mit Guajacharzlösung und Kupfersulfat (vgl. Kunz-Krause, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 652; 1901).

8. Benzidin - Kupferacetatreaktion von Moir (Chem. News 102, 17; 1910. Vgl. auch Pertusi und Gastaldi, Chem. Ztg. 37, 609; 1913).

9. Phenolphthaleinreaktion von Weehuizen (Pharm. Zentralh. 46, 256; 1905). Über Anwendung dieser Reaktion in Form von Reagenspapier vgl. Thiéry (J. pharm. chim. 25, 51; 1907).

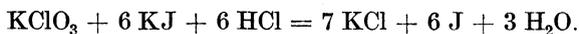
Über die Empfindlichkeit eines Teils der vorgenannten Reaktionen vgl. die Angaben von Anderson (Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 195; 1917) und von Kolthoff (Pharm. Weekbl. 54, 1158; 1917).

Quantitative Analyse.

Die Zündmasse wird ohne vorhergehendes Aufweichen mit Wasser vorsichtig und möglichst unter Ausschluß von Holzteilchen mit einem scharfen Messer abgeschabt und gewogen, oder ihre Menge dadurch bestimmt, daß man eine Anzahl Zündholzköpfchen im Vakuum über Schwefelsäure trocknet, die Zündmasse dann mit warmem Wasser möglichst entfernt und die davon befreiten Hölzchen nach dem Trocknen zurückwägt, oder man stellt die relativen Verhältnisse zwischen den wichtigsten Bestandteilen fest. In einer Portion bestimmt man z. B. das Verhältnis zwischen Blei und Phosphor, in einer anderen zwischen Blei und Schwefel, in einer dritten zwischen Blei und Kalium usw.

Im übrigen wird sich die quantitative Bestimmung in den meisten Fällen auf Gehalt an Phosphor, Schwefel, Blei, Kalium, Salpetersäure, Chlorsäure und Reibstoffe beschränken. Außerdem ermittelt man aber den Gesamtrückstand nach dem Ausziehen mit Wasser, ferner die Aschenbestandteile usw., kurz man verfährt wie bei der Analyse der Sprengstoffe (s. S. 1257).

Die Bestimmung des freien weißen Phosphors geschieht, wie S. 1310 angegeben, die der übrigen Bestandteile nach bekannten Methoden. Zur Bestimmung des Kaliumchlorats wendet Fischer (s. S. 1326) die Methode von Bunsen - Finkener an: Man zieht danach 0,5 g der Zündmasse wiederholt mit 50 ccm Wasser aus, fügt nach Zusatz von etwas (jodsäurefreiem) Jodkalium das anderthalbfache Volumen rauchender Salzsäure hinzu und erhitzt die Flüssigkeit in einer gut verschlossenen Flasche 15—20 Minuten im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod mit $n/_{10}$ -Natriumthiosulfat titriert und daraus das Kaliumchlorat berechnet:



e) Physikalische Prüfung¹⁾.

Entzündbarkeit an Reibflächen. Schwedische und andere sog. Sicherheitszündhölzer entzündeten sich angeblich nur an den auf den Schachteln angebrachten Reibmassen, tatsächlich aber, wenn auch viel schwieriger, an den verschiedensten Reibflächen, z. B. hartem

¹⁾ Über ältere Literatur vgl. Wiederhold, Dingl. polyt. Journ. 161, 221 ff.; 1861 u. 163, 203 ff.; 1862. Schulze, ebenda 283, 274; 1893.

Holz, glattem, hartem Papier, feinkörnigem, schwach rauhem Stein, Glas, Porzellan usw. Die Entzündung tritt z. B. ein, wenn man mit dem Hölzchen unter mäßigem, allmählich sich steigendem Druck einen längeren Weg auf der Unterlage beschreibt. Auch auf einem Tischtuch, auf einem auf den Tisch aufgelegten Zeitungspapier wird auf diese Weise die Zündung ermöglicht.

Man drückt das Zündholz mäßig an und zieht es unter gleichmäßigem Druck langsam über die Unterlage, und stellt auf diese Weise Vergleiche mit einer normalen Sorte unter Beobachtung der Art des An- und Abbrennens an.

Entzündungstemperatur. Die genaue Feststellung der Temperatur, bei welcher die zu untersuchenden Streichhölzer sich entzünden, ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil man auch bei Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln und bei gleichmäßigem Arbeiten keine übereinstimmenden Ergebnisse erhält. Die Selbstentzündungstemperatur hängt z. B. bei den Weißphosphorhölzern vom Phosphorgehalt ab und liegt um so niedriger, je höher der Gehalt an Phosphor ist, ferner aber auch von der mehr oder weniger gleichmäßigen Verteilung des Phosphors in der Zündmasse. Je gleichmäßiger der Phosphor in der Masse verteilt ist, desto höher wird die Selbstentzündungstemperatur liegen; ein in der Masse eines Zündkopfes enthaltenes größeres Phosphorkorn kann die Veranlassung sein, daß sich dieses Zündholz schon bei einer Temperatur, die wenig über der Entzündungstemperatur des Phosphors liegt, entzündet. Andererseits ist bekannt, daß durch längeres vorsichtiges Erhitzen im Luftstrom bei etwa 70° — wie es zur Prüfung auf Entzündungstemperatur geschehen müßte — aus vielen Sorten Hölzer der Phosphor sich zum größten Teil verflüchtigt hat, bevor eine Entzündung eintritt, so daß die Hölzer bei unverändertem Aussehen und Beibehalten ihrer Form nahezu unentzündlich werden, oder eine viel höhere Entzündungstemperatur zeigen, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Weiterhin liegt die Entzündungstemperatur um so höher, je vollkommener die Phosphorhölzer lackiert sind. Mangelhaft lackierte Hölzer variieren in der Entzündungstemperatur je nach der Dicke der Lackschicht. Untersuchungen über die Selbstentzündungstemperatur können daher bei ein und derselben Ware je nach den begleitenden Umständen und der angewandten Untersuchungsmethode mitunter ganz verschiedene Resultate geben. Es ist daher nötig, eine größere Anzahl von Bestimmungen auszuführen.

Der von Fischer (s. S. 1326) im Kaiserlichen Gesundheitsamt benutzte Apparat zur Bestimmung der Entzündungstemperatur besteht aus einem kleinen, mit Asbestplatten bekleideten doppelwandigen Aluminiumkästchen mit doppelwandiger Türe und zu Beobachtungszwecken eingesetzten Glimmerscheiben. Drei Tuben für Thermometer und für die zum Einsetzen der Zündhölzchen bestimmten Vorrichtungen, mit Stellschrauben zum Einspannen der Zündhölzchen in verschiedener Höhe versehen, vervollständigen den Apparat, der durch eingelegte Drahtnetze in drei längliche Abteilungen geteilt ist. In die mittlere Abteilung kommt das Thermometer, die beiden seitlichen nehmen die

zu prüfenden Hölzchen auf. Die zwischengeschalteten Drahtnetze sollen das Thermometer sowie die benachbarten Hölzchen vor den etwa abspringenden Zündmassenteilchen der sich entzündenden Hölzchen schützen. Das Erwärmen geschieht durch einen regulierbaren Brenner mit Kronenaufsatz.

Ein anderer dem gleichen Zwecke dienender Apparat ist ähnlich dem Erhitzungsgefäß für die Jodstärkeprobe (s. S. 1290) konstruiert. Er besteht aus einem gläsernen Gefäß mit kupfernem Deckel, in welchem federnde Vorrichtungen zum Einstecken von vier Reagenzgläsern sich befinden. In der Mitte des Deckels kann das Thermometer eingesetzt werden. Das Glasgefäß wird bis zu ungefähr $\frac{1}{3}$ mit reinem, flüssigem Paraffin gefüllt. Durch den Deckel führt eine einfache Rührvorrichtung von Kupferdraht. Die zu prüfenden Hölzchen werden an einem Kupferdraht frei in das Reagenzglas eingehängt.

Bei der Prüfung von Schwefelhölzern und von Wachszündhölzchen entfernt man den Schwefel oder das Wachs, da diese schon unterhalb des Entzündungspunktes schmelzen und den Zündkopf einhüllen würden.

Über die von Fischer erhaltenen Versuchsergebnisse, die in Tabellenform zusammengestellt sind, vgl. die angegebene Quelle.

Es steht natürlich nichts im Wege, auch den für Sprengmittel benutzten und in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschriebenen Verpuffungsapparat (s. S. 1264) zu verwenden. Die damit erhaltenen Ergebnisse lassen sich aber nur unter sich, nicht mit dem in den anderen Apparaten erhaltenen vergleichen.

Verhalten gegen Stoß und Schlag. Fischer (s. S. 1326) empfiehlt für die Prüfung der Zündmassen eine Methode, bei der sich die Resultate zahlenmäßig ausdrücken lassen. Er benutzt einen Aufschlagapparat, bei welchem ein mit Blei teilweise ausgegossener Eichenklotz, dessen Unterseite durch eine Eisenplatte vor Abnutzung geschützt ist, in zwei ganz glatten eisernen Gleitstangen aus wechselnder, durch Messung genau bestimmbarer Höhe auf das auf einer Eisenplatte liegende Zündholz herabfällt. Die Fallhöhe, bei der die Entzündung eintritt, gibt, multipliziert mit dem Gewichte des Klotzes, in Kilogrammern an, welche lebendige Kraft zur Entzündung des betreffenden Zündholzes erforderlich ist. Sie kann bis zu 1 m gesteigert werden, während das Gewicht des Klotzes sich durch Beschweren mit Blei in beliebiger Weise erhöhen läßt. Das Höchstgewicht des Klotzes beträgt 1,5 kg, so daß der Fallapparat als Höchstarbeit 1,5 m/kg leisten kann. Die erhaltenen Werte sind jedoch nicht genau und es schwankt die Empfindlichkeit ein und derselben Sorte von Zündhölzern gegen Schlag bisweilen in ziemlich weiten Grenzen. Zündhölzer derselben Sorte mit größeren Mengen von Zündmassen an den Köpfen entzünden sich gewöhnlich leichter als solche mit wenig Zündmasse. Auch ist im allgemeinen die abgeschabte Zündmasse leichter durch Schlag zu entzünden, als das betreffende Zündholz; es kommen somit für die Beurteilung ähnliche Gesichtspunkte in Betracht wie bei der Entzündungstemperatur. Da es aber auch hier nur auf eine Vergleichsprüfung ankommt, empfiehlt es sich, alle vermeidbaren Fehler

auszuschalten. Dazu ist es nötig, die Zündmasse als solche zu prüfen, nachdem sie sorgfältig von Holzteilchen befreit ist, sich streng an die bei der Prüfung der Sprengstoffe angegebenen Vorschriften zu halten und den S. 1274 beschriebenen Apparat von Kast zu benutzen.

Empfindlichkeit gegen feuchte Luft. Man bringt die Zündhölzer in ein Gefäß, in dem sich nasse Watte befindet, oder unter eine Glasglocke über eine Schale mit Wasser, oder in eine sog. feuchte Kammer (Glasdoppelschale für bakteriologische Zwecke) und beobachtet die dabei auftretenden Erscheinungen, wie Veränderung des Aussehens, Schmierigwerden, Veränderung des physikalischen Verhaltens usw. (Vgl. auch S. 1240.)

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure beim **Beputzen** oder **Eintauchen**. Es wird beobachtet, ob eine **Entzündung** stattfindet.

II. Feuerwerkskörper.

Die Feuerwerkskörper mit ihren verschiedenen Effekten lassen sich, was ihren Inhalt anbelangt, auf eine verhältnismäßig kleine Anzahl wirksamer Mischungen (Feuerwerkssätze) zurückführen. Vielseitiger sind dagegen die einzelnen Bestandteile.

Über Eigenschaften und Zusammensetzung der Lustfeuerwerkssätze vgl. die einschlägige Literatur, über diejenigen der Kriegsfeuerwerkerei einschließlich Zündungen Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, 402 ff. und 460 ff.

1. Rohstoffe.

Bei der Herstellung der Feuerwerkssätze muß auf besondere Reinheit der Rohstoffe Bedacht genommen werden, da der Effekt (Glanz und Färbung der Flamme) beim Abbrennen durch Verunreinigungen beeinträchtigt wird (Bujard, „Leitfaden der Pyrotechnik“, Stuttgart 1899) und da gewisse Verunreinigungen der Rohstoffe beim Lagern Selbstentzündung hervorrufen können (s. unter „Schwefel“ und „Lampenuß“).

Als Bestandteile der Sätze dienen einerseits leicht verbrennliche Körper, wie Kohle, Ruß, Zucker, Schwefel, Harze (besonders Schellack), Teer, andererseits Sauerstoffträger zur Unterhaltung der Verbrennung. Dazu kommen gewisse Zusätze. Die Feuerwerkssätze sind also ähnlich den schwarzpulverartigen Sprengmitteln bzw. den Zündmitteln ohne Knallquecksilber zusammengesetzt. Als Rohstoffe im besonderen kommen in Betracht Carbonate, Sulfate, Oxalate der Alkalien und Erdalkalien, Borax, Chlorammonium, Alaun; ferner die löslichen Barium- und Strontiumsalze und die Kupferverbindungen zum Zwecke der **Flammenfärbung**; von den letzteren namentlich das Kupferchlorid, das Kupferammonsulfat und -nitrat und das basische Kupfercarbonat (Bergblau), ferner metallisches Antimon, sowie Antimon- und Arsen-sulfid zum Zwecke der Erhöhung des Glanzes der Flamme; weiter

Kalomel, Mangan- und Bleiverbindungen (Braunstein, Bleinitrat und -oxyd);; seltener auch Lithium-, Nickel- und Wismutsalze u. a. m. Zur Erzielung besonderer Effekte (Funken) werden Kohlenstückchen, fein geraspelte Metalle, wie Aluminium, Magnesium, Gußeisen, Stahl, Kupfer, Messing, Zink und Zinkamalgam, auch Porzellanpulver zu gesetzt.

Alkalisalze. Die Untersuchung der Alkalisalze auf Verunreinigungen erfolgt entsprechend den bei Kalisalpeter und Kaliumchlorat (vgl. S. 1204 u. 1210) gemachten Angaben.

Bariumchlorat, Strontium- und Bleinitrat müssen in Wasser vollständig löslich sein. Die Lösungen dürfen nach dem Ausfällen der Metalle mit Schwefelsäure beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Mit brennbaren Körpern gemischt muß das Bariumchlorat beim Erhitzen mit grüner Flamme heftig verpuffen. Die Lösung von Bleinitrat darf mit Ammoniak nicht bläulich, mit Rhodankalium nicht rot gefärbt werden.

Bariumnitrat darf, in fein zerriebenem Zustande mit 95%igem Alkohol ausgezogen, keine rötliche Flammenfärbung zeigen (s. auch S. 1209).

Strontiumoxalat soll in kaltem Wasser fast unlöslich sein, darf mit verdünnter Schwefelsäure nicht aufbrausen und muß eine rote Flammenfärbung geben.

Bleizucker. Die opalisierende Lösung von Bleizucker in 3 Teilen Wasser darf mit Kaliumferrocyanat keinen gefärbten Niederschlag geben.

Kupferverbindungen werden zweckmäßig aus reinen Stoffen vor dem Gebrauche hergestellt.

Antimon und Schwefelantimon sollen vor allem frei von Arsenverbindungen, das letztere auch frei von Schwefelsäure sein. Arsenverbindungen weist man vor dem Lötrohre auf Kohle nach, ein Knoblauchgeruch darf dabei nicht auftreten. In Königswasser dürfen höchstens 0,5% unlöslich sein. Über die sonstige Beschaffenheit vgl. S. 1310.

Bei den Metallen kommt es darauf an, daß sie möglichst rein sind und daß fremde Beimengungen, besonders Fette und Öle, nicht anhaften. Man prüft sie auf ihre Geeignetheit nach dem Aussehen und besonders durch einen praktischen Versuch.

Über Zinkstaubanalyse s. S. 474.

Aluminium s. diesen Abschnitt S. 1237.

Magnesium, das ebenso wie Aluminium in Staub- und Kornform verwendet wird, ist meist mit Arsen und Eisen verunreinigt. Auf ersteres prüft man nach Gutzeit, auf letzteres durch Hinzufügen von Permanganat zu einer Lösung von 2 g in verdünnter Schwefelsäure. Es darf dabei eine Entfärbung nicht eintreten.

Kalomel soll in Wasser und Alkohol unlöslich sein. Die Lösung in Salpetersäure darf nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff beim Abdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Milchzucker muß in Wasser löslich sein, die Lösung muß Fehlingsche Lösung sofort reduzieren.

Schellack. Der Schellack wird in ungebleichtem Zustande verwendet. Er ist häufig durch Kolophonium verfälscht, dessen genaue Bestimmung ziemlich schwierig ist.

Die Trennung von Kolophonium kann mit Äther oder Petroläther vorgenommen werden, in denen sich nur bis zu 5% des Schellacks lösen. Man bestimmt den Gewichtsverlust von 10 g nach dem Ausziehen mit dem Lösungsmittel. Besser soll nach Wiesner (vgl. Lohmann, „Die Fabrikation der Lacke und Firnisse“, Berlin 1890, 43) die Trennung mittels einer wässrigen Kochsalz- oder Rohrzuckerlösung vom spezifischen Gewicht 1,08—1,09 bei 15° durchzuführen sein. Der feingepulverte und gesiebte Schellack wird mit einer solchen Lösung gut durchgeschüttelt und stehen gelassen; das Kolophonium sammelt sich oben an und kann abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Auch diese Methode kann wohl nicht Anspruch auf besondere Genauigkeit machen; wo eine solche erforderlich ist, führt nach Langmuir (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 12; 1905) die Bestimmung der Jodzahl zum Ziel. Nach Ulzer (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 24; 1897) kann man auch die Gladdingsche (Amer. Chem. Journ. 3, 414; 1881/82) auf der Löslichkeit der harzsauren Silbersalze in Äther oder Petroläther nach Parry (Oil a. Colourm. Journ. 28, 1403; 1905) beruhende Methode zur Trennung benützen.

Zur Feststellung weiterer Verunreinigungen löst man 10 g in 95%igem heißem Alkohol; es darf dabei kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

Die gleiche Menge darf beim fünfständigen Digerieren mit einer 2%igen 60° warmen Boraxlösung höchstens 1 g Rückstand hinterlassen.

Schließlich soll beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak und Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure kein Niederschlag entstehen.

Schwefel und Lampenruß sollen ebenso wie Schwefelantimon (s. oben) frei von Schwefelsäure sein. Es sind aus diesem Grunde Schwefelblumen nicht zugelassen, weil diese stets infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff freie Schwefelsäure enthalten, und da sie in chlorathaltigen Sätzen infolge der Abspaltung von Chlorsäure Veranlassung zur Selbstentzündung geben können. Man sucht daher neuerdings den Schwefel möglichst zu vermeiden und in Großbritannien sind Sätze, welche Schwefel neben Chlorat enthalten, nur nach Vornahme einer genauen Prüfung zugelassen (Dupré, Ann. rep. inspect. explos. 6, 24; 1881; 12, 21; 1887).

Über andere Rohstoffe s. unter Zündhölzer S. 1304 ff.

2. Fertige Sätze.

Die Grundmasse der meisten Feuerwerksmischungen bilden die sog. Fundamentalsätze: Das Schwarzpulver (Kornpulver, Mehlpulver), der Salpeterschwefel, der graue Satz, der Kohlensatz.

Schwarzpulver (Mehlpulver).

Man verwendet das Schwarzpulver in gekörntem Zustande (Kornpulver), wenn man es zu Stoßladungen (also zum Herausschleudern

von Feuerwerkskörpern aus Bomben, Mörsern, Gewehren usw.) oder zu Knalleffekten (Kanonschlägen usw.) benützt; die Körnung ist hier notwendig, weil man eine lebhaftere, rasche Verbrennung und schnellste Gasentwicklung erzielen will.

Wenn langsames Abbrennen verlangt wird, so gebraucht man das Schwarzpulver in Form von Mehlpulver, einem zerkleinerten Sprengpulver von wechselnder Zusammensetzung. So wird z. B. ein Sprengpulver verwendet, das nach dem Zerreiben durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite gegangen ist und das aus

60,2 T. doppelraffiniertem Kalisalpeter,
18,4 „ Schwefel,
21,4 „ Erlenkohle

besteht und bei der Wagnerschen Pulverprobe 20° Ausschlag gibt (Priker, Kunstfeuerwerkerei, 1892).

Auch ein Sprengpulver aus

70 T. Salpeter,
18 „ Schwefel und
12 „ Kohle

ist geeignet. Mitunter wird das Mehlpulver unmittelbar aus den einzelnen Bestandteilen (Kohle, Salpeter und Schwefel) zusammengesetzt. Im übrigen aber eignet sich jedes Sprengpulver zur Herstellung von Mehlpulver, da man es in der Hand hat, seine Stärke mittels der Zusätze zu regulieren.

Die chemische Untersuchung erfolgt nach den S. 1238 empfohlenen Methoden.

Für die praktische (sprengtechnische) Prüfung werden die sog. Pulverproben benützt. So sind in verschiedenen Werken über Lust- oder Kunstfeuerwerkerei die Rezepte für manche Feuerwerkssätze und die Lichtweite (Kaliber) der Hülsen für Pulver von bestimmter, mittels der Wagnerschen Pulverprobe zu ermittelnden Stärke (Grädigkeit) angegeben.

Der Wagnersche Apparat, der vorzugsweise in Österreich im Gebrauch ist, besteht aus folgenden, aus Fig. 28 zu ersehenden Teilen:

a ist eine auf einer durch Schrauben wagrecht einstellbaren Unterlagsplatte befestigte Säule. An dem oberen Teil der Säule ist ein Winkelhebel *b* aufgehängt, der mit einem Gegengewicht *e* versehen und um das Scharnier *c* drehbar ist. Der unbelastete Schenkel *b* trägt einen

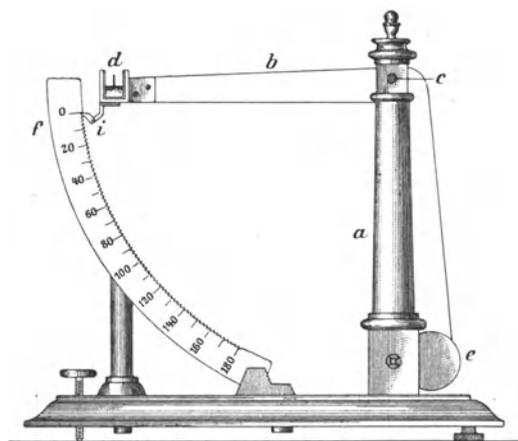


Fig. 28. Wagnerscher Pulverprober.

kleinen Mörser oder Böller *d* und eine Sperrklinke *i*, die in einen an der Bodenplatte befestigten gezahnten Gradbogen *f* eingreift. Bei der Explosion des Pulvers wird der Hebel durch den Rückstoß nach abwärts gedrückt und in der sich durch den Aufschlag ergebenden Lage durch die Sperrklinke festgehalten. Die Grädigkeit des geprüften Pulvers kann man dann direkt an dem Gradbogen ablesen. Die Pulverladung für jeden Schuß beträgt 2,2 g. Die etwas große Zündöffnung des Böllers und die geringe Pulverladung führen zu nicht sehr gleichmäßigen Ergebnissen bei diesem Apparat. Es ist daher notwendig, 3–4 Versuche auszuführen, um daraus das Mittel nehmen zu können.

In Deutschland verwendet man vielfach die sog. Stangenprobe, bei der ein durch eine Stange geführtes Gewicht durch die Pulverladung hochgeschleudert wird. Das Gewicht schiebt auf einem Maßstab eine Klemme vor sich her, die an der betreffenden Hubhöhe haften bleibt, so daß diese später abgelesen werden kann (s. Fig. 29).

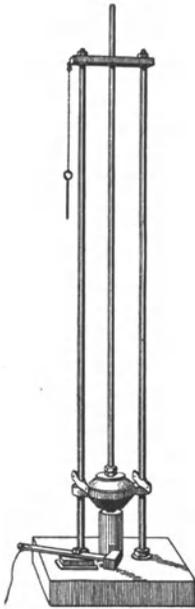


Fig. 29. Apparat für Stangenprobe.

Salpeterschwefel.

Der Salpeterschwefel ist ein Gemenge von drei Teilen Salpeter und einem Teil Schwefel, das annähernd nach den Äquivalentgewichten zusammengesetzt ist. Bei der Verbrennung dieses nur wenig Gas entwickelnden Satzes entsteht im wesentlichen schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickstoff nach folgender Gleichung:



Der Salpeterschwefel ist die Grundlage für die meisten Leuchtsätze, außerdem liefert er den grauen Satz.

Grauer Satz.

Der graue Satz wird durch Beimischung von 7 Teilen Mehlpulver auf 100 Teile Salpeterschwefel bereitet. Er dient z. B. zur Herstellung von Feuerballen. Diese bestehen aus Zwillichbeuteln, die mit dem unter Verwendung von Weingeist gedichteten grauen Satz gefüllt sind und die mittels Satzröhrchen (s. S. 1349) entzündet werden. Mit Schwefelantimon zusammengesetzt, benutzt man den grauen Satz zur Herstellung von Leuchtfackeln.

Kohlensatz.

Kohlensatz nennt man ein Mehlpulver, dem auf 500 Teile 6–8 Teile Kohle zugemischt sind. Hierher gehören auch die als „faule oder matte Sätze“ bezeichneten Mischungen, welche aus Mehlpulver bestehen, dessen Wirkung durch weiteren Kohlezusatz verlangsamt ist.

Außerdem spricht man noch von raschen und langsamen Schwärmer-sätzen und grünen Sätzen, das sind solche, die aus „grauen und faulen Sätzen“ oder aus Mischungen von diesen bestehen. Den grünen Sätzen ist mehr Schwefel beigemischt. Ferner sind die Treibsätze, die aus Mehlpulver, Salpeter, Kohle (und zuweilen etwas chlorsaurem Kali) bestehen, und die ihnen ähnlichen Funkensätze zu erwähnen, welche Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle (oder Salpeterschwefel und Kohle) darstellen.

Die Treibsätze werden in der Kriegs- und Kunstfeuerwerkerei zur Herstellung von Raketen verwendet. Die Sätze müssen reichlich Gas entwickeln und sind deshalb aus Mehlpulver herzustellen, welches einen Zusatz von Kohle erfahren hat. Eine alte preußische Vorschrift für den Kriegsraketensatz ist nach Busch und Hoffmann (Bolleys Handb. d. chem. Technik, 6, 384) folgende:

32 T. Salpeter,
12 „ Schwefel,
32 „ Mehlpulver und
16 „ gepulverte Kohle (Hartholzkohle).

Andere Vorschriften enthalten folgende Sätze:

8 T. Mehlpulver,
9 „ gröblich gepulverte Kohle,
16 „ Salpeter;

oder:

3 T. Kohle,
4 „ Schwefel.

Man sieht, daß sich auch Kohlensatz gebrauchen läßt, und daß diesen Sätzen auch die Funkenfeuersätze oder Funkensätze nahe kommen, die etwa aus folgenden Teilen bestehen:

12 T. oder 16 T. Salpeter,
3 „ „ 4 „ Schwefel,
5 „ „ 9 „ Kohle (gröblich gepulvert).

Die Funkensätze werden zur Herstellung von sog. Brändern verwendet, das sind am vorderen Ende (Kehle) zu einer engen Ausströmungsöffnung zusammengewürgte Hülsen, die in entsprechender Montierung und Gruppierung die Sonnen, Kaskaden, Fächer, Palmbäume, Fixsterne, Triangelfeuerräder usw. liefern. Sie werden außer mit der ein rötliches Licht gebenden Kohle auch mit Metallspänen usw. versetzt. Solche mit Metallen usw. versetzte Funkensätze nennt man Brillantsätze.

Leucht- und Farbensätze (Buntfeuersätze).

Die Leuchtsätze enthalten ebenfalls einen der oben genannten Sätze oder Mischungen derselben, ferner fast ausnahmslos chlorsaures Kali und die entsprechenden, farbiges Feuer erzeugenden Chemikalien, Strontian-, Barytsalpeter usw. Es sind daher Mischungen von brennenden und färbenden Körpern, die ebenso wie das Schwarzpulver sich beim Anzünden unter Feuererscheinung zersetzen, wobei je nach der

Natur des Körpers das ausgestrahlte Licht seine Entstehung den in starkes Glühen geratenen festen oder gasförmigen Körpern verdankt. Hiernach erscheint es auf den ersten Blick leicht, einen Leuchtsatz selbst sich zusammenzumischen, die Sache ist jedoch nicht so einfach, weil noch einige Faktoren, wie die Geschwindigkeit des Abbrennens (bei Sternen muß sie am größten, bei den Lichtern geringer und bei den offenen Flammen am geringsten sein), die Temperatur, bei welcher der farbgebende Körper am schönsten wirkt, die Schlackenbildung und die Schmelzbarkeit der Schlacken mitsprechen. Ob ein Körper sich zu Leuchtsätzen eignet, probiert man, indem man ihn als trockenes, staubfreies Pulver in Flammen verschiedener Hitze (Wasserstoffflamme, deren Hitze man durch Sauerstoffzufuhr steigert und durch Stickstoffzufuhr mäßigt; entleuchtete Glasflamme; Weingeistflamme) einstreut, um so den Einfluß verschieden hoher Temperaturen kennen zu lernen. Doch ist dieses Verfahren auch nicht immer erfolgreich, denn z. B. Lithiumverbindungen färben diese Flammen, auch die weniger heißen, wie die Weingeistflamme, prachtvoll karminrot, geben aber in Leuchtsätzen mit dem die größte Hitze entwickelnden Satz zwar ein schönes, aber die Flammenfärbung an Intensität lange nicht erreichendes Licht. Praktisch prüft der Pyrotechniker daher solche Körper, indem er sie einem Probesatz (vgl. Winkelblech, Dingl. polyt. Journ. 119, 208; 1851) beimischt. Ein solcher besteht aus einer innigen Mischung von:

20 T. chlorsaurem Kali,
5 „ Schwefel,
1 „ Mastixharz.

Zeigt der zu prüfende Körper mit diesem Probesatz eine entsprechend gute Entfaltung des Leuchtfeuers, so ist er zu Buntfeuern mit größter Wahrscheinlichkeit zu gebrauchen. Näheres siehe Bujard, „Leitfaden der Pyrotechnik“, Stuttgart 1899, 19.

Mischt man verschiedenartig brennende Sätze zusammen, so erhält man teils andere Farbtöne, teils anstatt der zu erwartenden Mischfarbe eine nahezu weiße Flamme. Durch Mischen von Rot und Gelb erhält man ein schwaches Orange. Blau und Gelb geben ein nicht intensives schwaches Grün. Rot und Blau zusammen geben Violett, als die einzige durch Mischen der anderen Farbenfeuer herstellbare gute Mischfarbe. Rot und Grün geben Weiß.

Kaliumchloratschwefel.

Mit Kaliumchloratschwefel bezeichnet man ein als Beimischung zu den Leuchtsätzen dienendes Gemenge, das aus einer Mischung von 135 Teilen Kaliumchlorat und 35 Teilen Schwefel besteht. Das Kaliumchlorat kann auch durch Kaliumperchlorat ersetzt werden.

Kalte und warme Sätze.

Lassen sich die Satzbestandteile unmittelbar auf einfachem Wege zusammenmischen, so nennt man die Sätze kalte Sätze (das Kalt-

geschmolzenzeug unserer alten Bombardiere und Feuerwerker). Warme Sätze sind dagegen diejenigen Mischungen, die durch Zusammenschmelzen hergestellt sind. Als Warmgeschmolzenzeug galt z. B. ein Satz von etwa folgender Zusammensetzung:

85 T. grauer Satz,
29 „ Mehlpulver,
5 „ Schwefelantimon.

Er dient zur Herstellung von Leuchtkugeln und als weißes Flammfeuer. Bengalische Schellackfeuer werden häufig ebenfalls durch Schmelzen hergestellt.

Brandsätze.

Mittels der Brandsätze verfolgt man den Zweck, brennbare Objekte auf größere Entfernungen hin in Brand zu stecken. Sie müssen so gemischt sein, daß sie mit der Eigenschaft, langsam abzubrennen, eine möglichst große Wärmeentwicklung verbinden. Der preußische Satz für die Brandgeschosse bestand z. B. aus

76 T. grauem Satz und
24 „ Kolophonium.

In Bayern war ein Satz von Mehlpulver und sog. Warmgeschmolzenzeug üblich.

Vielfach setzt man diesen Mischungen zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur Aluminiumpulver zu oder verwendet selbstentzündliche Stoffe, wie Phosphorcalcium, Phosphor, Natrium usw.

Eine ausgedehnte Verwendung finden ferner die thermitartigen Gemische aus Aluminium und Magnesium mit Metalloxyden und Metallsalzen (s. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, S. 477).

Knallsätze.

Für die Knallsätze, aus denen die Kanonenschläge zur Nachahmung des Artilleriefeuers im Manöver, im Kriege und für Lustfeuerwerk zusammengesetzt sind, verwendet man durch Zündschnur entzündliche Sprengmittel, wie Schwarzpulver oder feinkörnige und poröse rauchschwache Pulver. Mitunter wird der Rauch gefärbt.

Für Eisenbahnknallsignale, die auf die Schienen aufgelegt werden, um Eisenbahnzüge zum Halten zu veranlassen, werden leucht-satzähnliche empfindliche Gemische gebraucht.

Rauchsätze.

Die Rauchsätze dienen zu Signalzwecken und zur Herstellung von „Rauchentwicklern“, die in die Sprengladungen der Geschosse eingebettet die Sprengpunktslage oder Flugbahn von Artilleriegeschossen kennzeichnen sollen, zur Herstellung von sog. „Tagesfeuerwerk“ oder schließlich zur Herstellung von „Nebelgeschossen“ und „Nebeltöpfen“. Mitunter verlangt man auch, daß sie eine belästigende Wirkung auf die Atmungsorgane ausüben sollten (Stanksätze). So bestanden

die Brandröhren („Bränder“), die zum Ausräuchern von Festungswerken dienen, aus einem gepreßten Mehlpulversatz mit 20% Schwefel.

Heute verwendet man für diese Zwecke roten und gelben Phosphor, Schwefelsäureanhydrid, Schwefel, Antimon-, Arsen-, Zink-, Bleiverbindungen, organische Chlorverbindungen zusammen mit den genannten Metallen und für gefärbten (nicht weißen) Rauch kohlenstoffreiche organische Stoffe, wie Naphthalin, Anthracen, Pech, ferner Ruß, feinverteiltes Eisenoxyd, Cadmiumverbindungen und organische Farbstoffe.

Blitzlichtpulver.

Zu den Feuerwerks-, insbesondere den Leuchtsätzen gehören auch die Blitzlichtpulver für photographische Zwecke. Sie bestanden ursprünglich aus einfachen Chloratsätzen, später aus Mischungen von Kaliumchlorat (und -perchlorat) und Magnesium. Der Satz von Eder und Valenta (Photogr. Korresp. 28, 511; 1891) besteht aus 1 Teil Magnesium und 0,75—1 Teil Kaliumpermanganat. Die „rauchschwachen“ Blitzlichtpulver enthalten als Sauerstoffträger an Stelle der Chlorate u. a. Barium- und Mangansuperoxyd, Kaliumpersulfat neben anderen Oxyden, Carbonaten und Sulfaten, auch seltene Erden zur Erhöhung der Lichtstärke.

Für die Prüfung der Blitzlichtpulver auf Abbrenngeschwindigkeit und Wirksamkeit sind verschiedene Methoden benutzt worden. So stellte Hauberisser (Jahrb. f. Photogr. u. Reprod. 15, 68; 1901) die Zeit durch Photographieren eines schwingenden Pendels, Krebs (ebenda S. 139) durch Photographieren eines fallenden Gewichts, Nowak (Photograph. Korresp. 44, 388; 1907) mit dem Rhedenschen Apparat (ebenda 40, 115; 1903), d. h. durch Photographieren einer mit Einschnitten versehenen rotierenden Scheibe fest.

Sätze für besondere Feuerwerkskörper.

An für besondere Zwecke verwendeten Sätzen seien der Vollständigkeit halber folgende genannt:

Goldsandsatz aus Mehlpulver, Kohle und Katzensglimmer (vom Pyrotechniker „Goldsand“ genannt) für Bränder;

Goldregensatz aus Mehlpulver, Kohle und Eisenteilen;

Silberregensatz aus Bleinitrat, Kaliumnitrat und Kohle.

Kometensatz ist ein schwacher Satz aus Mehlpulver und Kohle.

Pikrinsäuresätze, die zur Erzielung von mit farbigen Flammen detonierenden Leuchterscheinungen dienen, wurden von Désignolle und Castelhaz (Mon. scient. 10, 713; 1868), von Brugère (Zeitschr. f. Chem. 1869, 667) und von Jakobsen (Chem. techn. Rep. 1874, 197) in die Feuerwerkerei eingeführt. Erstere benutzten Ammoniumpikrat und die bekannten farbige Flammen erzeugenden Chemikalien, wie Barytsalpeter, Strontiansalpeter, letztere unmittelbar die Pikrate dieser Körper, wie Strontiumpikrat, Bariumpikrat; doch müssen diese vermittels Zünder zur Explosion gebracht werden. Die Pikrinsäuresätze stellt der Feuerwerker sich am besten selbst her aus Pikrinsäure

und den entsprechend reinen Carbonaten. Es kommt daher hier die Prüfung der Pikrinsäure in Betracht. Näheres S. 1270.

Die Pfeifschwärmer werden mit Magnesiumpikrat hergestellt, der Satz wurde von seinem Erfinder, Weiffenbach, „Pfeifsand“ genannt und wird folgendermaßen hergestellt: 200 g Pikrinsäure und 800 g Kalisalpeter werden in heißem Wasser gelöst, mit 30 g Magnesiumcarbonat abgesättigt und die ausgeschiedenen Krystalle getrocknet.

3. Zündungen.

Anfeuerung.

Die Anfeuerung ist ein teigartiges Gemenge von Mehlpulver und Spiritus, und zwar setzt man für die Bereitung „dicker“ Anfeuerung zu 1000 g Mehlpulver 570 ccm Spiritus, während man für „dünne“ Anfeuerung auf 1000 g Pulver 720 ccm Spiritus nimmt. Man mengt das Ganze am besten in einem kupfernen Napf oder in einer porzellanenen Abdampfschale usw. mit den Händen gut durcheinander. Die Anfeuerung dient zur Bestreichung der Stoppinen (siehe unten), die in die Brandlöcher der durch das Würgen der Hülsen entstandenen Kessel eingezogen werden, und zur Befestigung des Zunders bei Fröschen und Schwärmern, überhaupt zur Behandlung derjenigen Stellen, die Feuer fangen sollen. Soll die Anfeuerung gut haften, so fügt man den oben erwähnten Gemengen eine Lösung von 16 g Gummi arabicum in 140 ccm Wasser zu. Die Untersuchung geschieht wie beim Schwarzpulver.

Für Pillenlichte (s. S. 1349) verwendet man einen Satz, der aus

52,9 T. Kaliumchlorat,
29,5 „ Schwefelantimon und
17,6 „ Mehlpulver

besteht und der sich unmittelbar durch das sog. „Zündschloß“ entzünden läßt, einer Vorrichtung, die einen durch eine Feder festgehaltenen, mittels eines Hahns auslösbaren Schlagbolzen besitzt.

Ferner ist hier zu erwähnen der Zündkirschensatz aus Bariumsuperoxyd und Magnesium oder Aluminium, der zur Einleitung der Reaktion bei den Thermitmischungen dient.

Luntten, Ludelfäden, Stoppinen.

Zur Herstellung der Stoppinen wird drei- bis vierfaches entfettetes Baumwollgarn mit dicker Anfeuerung gut imprägniert und mit Mehlpulver bestreut. Die Behandlung wird wiederholt, wobei man die Fäden jedesmal durch ein Ziehbrettchen, d. h. ein mit Löchern von entsprechender Stärke versehenes Brettchen zieht. Nach der preußischen Artilleriesvorschrift benötigt man zu einer Zündschnur von 100 m Länge und 0,52 cm Durchmesser an Stoffen:

2,94 kg Mehlpulver,
4,35 l Spiritus,
21,2 g Gummi arabicum und
0,24 kg Baumwollgarn.

Die Brennzeit beträgt für 1 m 24 Sekunden.

Bessere Zündschnüre erhält man, wenn man das Baumwollgarn zuvor mit Luntenebeize (s. unten) behandelt und trocknet.

Beim sogenannten Leitfeuer ist die Stoppine verdeckt. Diese verdeckten Schnüre dienen zur Sicherung der zu entzündenden Feuerwerkskörper und um die Zündung rascher zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck werden die Stoppinen mit Papierhülsen umgeben.

Ludelfäden oder Papierstoppinen sind ebenfalls in Papierhülsen befindliche Zündschnüre; in der Regel sind sie etwa 28 cm lang und von 0,33—0,21 cm Durchmesser. Sie dienen dem gleichen Zweck wie die Leitfeuer.

Der Zweck der Luntenebeize ist ein doppelter; einesteils soll sie den Luntenfaden oder die Zündschnur brennbarer machen, d. h. die Verbrennung beschleunigen, andernteils verlangt man ein sicheres, ruhiges und gleichmäßiges Fortbrennen der damit gebeizten Zündfäden (z. B. wie bei den Zeitzündern). Die Beize besteht aus einer Salpeterlösung, und zwar 1 Teil Salpeter auf 10 Teile Wasser. Man legt die trockenen Baumwollfäden in Strähnen in die Lösung ein, läßt sie 12 Stunden darin liegen, wringt aus und trocknet.

Langsam brennende Lunten, z. B. für Taschenfeuerzeuge, werden erhalten, indem man locker gesponnene oder geflochtene Stricke aus Baumwollgarn in eine kochende Lösung von 1 Teil Bleinitrat in 10 Teilen Wasser bringt und etwa 1 Stunde lang kocht. Alsdann läßt man die Schnur abtropfen und an der Luft trocknen. Ein anderes Verfahren besteht darin, die Schnüre in einer Lösung von essigsaurem Blei (1 Teil Bleiacetat und 20 Teile Wasser) zu kochen, und die so behandelten abgetrockneten Schnüre noch in eine Lösung von 1 Teil Kaliumchromat und 19 Teilen Wasser einzutauchen. Die trockenen Schnüre sind infolge des gebildeten Bleichromats gelb.

Zündpapier kann bei trockenem Wetter unmittelbar anstatt der Lunte zu Feuerleitungen dienen, auch wird es zu mannigfachen Zündzwecken benutzt. Man stellt es dar, indem man auf Löschpapier beiderseitig dünne Anfeuerungsmasse gleichmäßig aufträgt und sie mit Mehlpulver bestreut und trocknen läßt.

Schießwollzündschnüre.

Die Herstellung der Zündschnüre aus Nitrocellulose erfolgt genau nach dem bei der Herstellung der Schießbaumwolle befolgten Verfahren. Über die Untersuchung s. S. 1244. Unter allen Zündvorrichtungen pflanzen sie das Feuer am raschesten fort. Ein solcher Zündfaden dient hauptsächlich zum Entzünden großer zusammengesetzter Feuerwerksschaustücke. Er brennt sehr rasch, teilt das Feuer z. B. einem Zündpapier, um das er gewickelt ist, sicher mit, und hat noch den Vorteil, daß er sich bei Regenwetter verwenden läßt.

Zündlichter.

Die Zündlichter sind Mischungen, die eine sichere und rasche Entzündung von Ladungen und Feuerwerkskörpern bewirken sollen

überall da zu verwenden sind, wo die Lunte ihren Dienst versagt. Das Zündlicht muß daher außerordentlich gut brennen und darf selbst beim heftigsten Sturzregen nicht verlöschen. Die Sätze der Zündlichter sind daher sehr reich an Sauerstoff, und zwar wird empfohlen, den dazu erforderlichen Salpeterschwefel warm, d. h. durch Zusammenschmelzen und nachheriges Pulvern zu bereiten (vgl. S. 1344).

Die Zündlichter, die ca. 40—50 cm lang sind, sollen mit einer etwa 8 mm langen Flamme verbrennen. Die erforderlichen Hülsen werden aus starker Pappe gefertigt, die zur besseren Verbrennung mit Salpeter getränkt wird; ihre lichte Weite beträgt etwa 1 cm. Der Satz selbst, zu dessen Bereitung mehrere Vorschriften folgen, wird in Mengen von etwa 5 cm Höhe eingetragen und durch einige Schläge mit dem Schlegel auf dem Stempel schwach gedichtet. Bisweilen feuchtet man den Satz mit etwas Leinöl an.

(Preußischer Satz)	(Französischer Satz)
100 T. Salpeterschwefel,	6 T. Salpeter,
7 „ Kolophonium,	3 „ Schwefel,
85 „ Mehlpulver.	1 „ Mehlpulver.

(Schwedischer Satz)

24 T. Salpeter,
14 „ Schwefel,
11 „ Mehlpulver,
1 „ Kolophonium.

Hierher gehören auch die demselben Zweck in der Kriegsfeuerwerkerei dienenden „Pillenlichte“, deren Satz aus

74,8 T. Salpeter,
22,6 „ Schwefel,
2,6 „ Kohle

besteht.

Satzröhrchen.

Die Satzröhrchen sind im wesentlichen Zündlichter in kleinem Maßstabe, sie werden an den Feuerwerksstücken befestigt und sollen eine sichere Zündung bewerkstelligen. Man fertigt sie aus starkem Papier und gibt ihnen einen Durchmesser von etwa 0,5 cm und eine Länge von 6—8 cm. Man füllt etwa 2—3 cm hoch Mehlpulver ein, drückt es fest und füllt auf dieses eine Schicht eines Zehnungssatzes. Solche Mischungen sind nach preußischer Vorschrift:

100 T. Salpeterschwefel,
25 „ Mehlpulver

und die für die Zeitzündler angegebenen.

Zeitzündler.

Die Zeitzündler werden in der Feuerwerkerei allenthalben gebraucht und manche Feuerwerksstücke können nur glücken und die verlangte

Wirkung hervorbringen, wenn diese Teile, z. B. Bränder, Schwärmer usw., eine genau festgestellte Brennzeit haben. Sie werden gebraucht, wenn man Sprengladungen oder Feuerwerkskörper nach Ablauf einer bestimmten Zeit entzünden will. Es sind an einer Seite geschlossene Röhren, die mit einem Satz derart gefüllt sind, daß eine ganz bestimmte Brenndauer erzielt wird.

4. Chemische Untersuchung der Feuerwerkssätze.

Bei der chemischen Untersuchung wird man den schon wiederholt (s. besonders unter Schwarzpulver S. 1242 und Zündhölzer S. 1323) angegebenen Analysengang einhalten, den Rückstand des Wasserauszugs durch Alkohol von Harz befreien und dann durch Schlämmen leicht die schweren Metallspäne sowie Schwefelantimon absondern können. Eisenspäne entfernt man durch den Magneten. Auf die Art der Körnung und Mischung der Stoffe ist bei den Feuerwerkssätzen besonderes Augenmerk zu richten.

5. Physikalische Prüfung der Feuerwerkssätze.

Die physikalische Prüfung erstreckt sich in erster Linie auf die Satzdicke und die Art der Anordnung des Satzes, da von diesen Umständen (neben der chemischen Zusammensetzung) die Brennzeit und damit der erzielte Effekt abhängt. Es kommt daher bei den Zündungen und den meisten Feuerwerkssätzen hauptsächlich die Ermittlung der Brennzeit in Betracht. Außerdem sind die Sätze auf Selbstentzündlichkeit (Lagerbeständigkeit) zu prüfen. Soweit besondere Untersuchungen in Frage kommen, sind sie bereits bei den einzelnen Arten erwähnt und beschrieben worden.

Brennzeit. Die Einhaltung einer bestimmten Brenndauer ist in der Kunstfeuerwerkerei überall da nötig, wo Bränder, Lichter und Lanzen zu kombinierten Feuerwerksstücken zusammengestellt werden, wo sie in bestimmter Zeit einander ablösen oder entgegengesetzte Rotationen u. dgl. hervorbringen sollen, überhaupt da, wo erst durch Zusammenwirken verschiedenartiger Feuerwerkskörper ein Ganzes (z. B. Wasserfälle, Sonnen aller Art, allegorische Figuren, Namenszüge usw.) gebildet werden soll. Weniger störend ist die genaue Einhaltung bei Raketen, auch wenn sie zusammen als Fächer usw. zu wirken haben, oder bei den in Schwärmerkästen in Wirkung tretenden Schwärmern, da sich aus der Satzkonstruktion und gleichmäßigen Verdichtung allein schon eine für diese Zwecke genügend genaue Brenndauer ergibt.

Die Brenndauer eines Satzes hängt ab:

1. von der Zusammensetzung des Satzes,
2. von dem Grad seiner Trockenheit,
3. von seinem Feinheitsgrad und der Innigkeit der Mischung,
4. von dem Grad seiner Verdichtung,

5. von der Größe der Brennfläche,
6. von der Größe der Ausströmungsöffnung und
7. von der Beschaffenheit des Hülsenmaterials.

Hieraus ergibt sich von selbst, daß nur das Arbeiten mit gleichmäßig zusammengesetzten Sätzen, gleichem den Wirkungen der einzelnen Sätze entsprechendem Hülsenmaterial und gleichmäßiges Laden der gleichartigen Feuerwerksstücke einen Erfolg sichert. Kleine Unterschiede werden trotzdem vorkommen, doch können solche vernachlässigt werden, da sie beim Abbrennen der Feuerwerksstücke keine auffallenden Störungen verursachen. Die Feuchtigkeit der Sätze verzögert die Brenndauer sowohl durch sich selbst als auch durch Zersetzungen, welche sie beim Lagern, insbesondere der mit Schwefel und Metallen gemischten Sätze, bewirkt. Die Größe der Ausströmungsöffnung kommt erst in Betracht und verzögert die Brenndauer, wenn sie unter $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ der lichten Weite der Hülse selbst beträgt. Die Ermittlung der Brennzeit erfolgt mit einer Sekundenuhr mit arretierbarem Zeiger, notwendig wird sie hauptsächlich bei kombinierten Feuerwerksstücken, welche verschieden zusammengesetzte Sätze haben. In diesem Falle kann man die Brenndauer durch die Satzhöhe regulieren, indem man für langsamere Sätze kürzere, für die raschen Sätze entsprechend längere Hülsen verwendet und ihre verschiedenartige Wirkung somit durch die Art der Anordnung ausgleicht.

Selbstentzündlichkeit. Für die Feuerwerkerei in Betracht kommende Gemische mit pyrophorischen Eigenschaften sind z. B. feucht gewordene Sätze, die Eisenfeile und Schwefel, sowie Magnesium enthalten. Naß gemischte Sätze sind daher auch gefährlicher als trocken gemischte. Ebenso entzünden sich Schwefel enthaltende Leuchtsätze aus Strontian- oder Barytsalpeter, besonders in Gegenwart von Kaliumchlorat leicht von selbst, oft schon nach wenigen Stunden (Dupré, Ann. rep. inspect. explos. 6, 24; 1881). Dies soll insbesondere der Fall sein, wenn die einzelnen Bestandteile vor dem Zusammenmischen scharf getrocknet sind und die Sätze offen an feuchtwarmen Orten aufbewahrt werden.

Eine solche Entzündung ist aber zu vermeiden, wenn man die Sätze aus reinen (schwefelsäurefreien) Rohstoffen (s. S. 1340) herstellt. Es ist dies jedenfalls ein besseres Vorbeugungsmittel, als ein kleiner Zusatz von Schwefelantimon, wie ihn Clarke (Chem. News 14, 251; 1866; Mechanics Mag. 1866, 342) empfiehlt, oder wenn man, ähnlich wie man es mit den Nitrocellulosen macht, eine kleine Menge Soda oder Kreide beimischt, um Säuren, die als Verunreinigung im Schwefel oder in anderen Bestandteilen vorhanden sind, zu binden und gegenüber den Chloraten und Nitraten wirkungslos zu machen. Die Wirkung eines bloßen Zusatzes von Schwefelantimon ist aber sehr fraglich, wenn nicht der Schwefel ganz ersetzt ist. Immerhin sind Schwefelantimon enthaltende Sätze ungefährlicher als Schwefel enthaltende, aber nur dann, wenn das Schwefelantimon auch wirklich säurefrei ist.

Feucht gewordene Sätze müssen vorsichtig, nicht mit anderen Stoffen zusammen, getrocknet werden, da sie Neigung haben, zu entflammen.

Auch Sätze mit Permanganat sind der Selbstentzündung unterworfen.

Das gleiche ist bei einem Gehalt an Kupferoxyd der Fall, es wird daher als Ersatz kohlen-saures Kupferoxyd empfohlen.

Ferner wird ein Bromatgehalt im Kaliumchlorat als schädlich angesehen (vgl. diesen Abschnitt S. 1210).

Überhaupt müssen bei der Zusammenstellung der Sätze Stoffe vermieden werden, die durch gegenseitige Umsetzung eine exotherme Reaktion hervorrufen können. Solche Gemische sind auch gegen Wasser besonders empfindlich, da dieses, wie bereits erwähnt, das Eintreten der Reaktion begünstigt.

Zur Prüfung der Feuerwerkssätze auf Selbstentzündlichkeit kann nach Bujard (vgl. die 5. Aufl. dieses Werkes, Bd. III, S. 201 und Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 178; 1911), der von Dennstedt und Bünz (ebenda 21, 1826; 1908) zur Ermittlung der Selbstentzündlichkeit von Kohlen empfohlene Apparat benutzt werden. (Vgl. auch Dennstedt und Schaper, ebenda 24, 2625; 1912.) Der Apparat (Abbildung siehe bei Dennstedt, „Chemie in der Rechtspflege“, Leipzig 1910, 207) besteht aus einem nach Art des Volhardschen Schießofens konstruierten kupfernen, mit Petroleum gefüllten Heizbad. Durch das Heizbad laufen zwei an den Seiten offene Röhren in die zwei besonders konstruierte, für Sauerstoffzufuhr und Temperaturmessung eingerichtete und mit dem zu prüfenden Stoff besetzte Messinghülsen genau eingepaßt sind. Das Heizbad kann auf beliebige Temperatur (nach Abdestillieren eines bestimmten Anteils des Petroleums) eingestellt werden. Während des Erhitzens beobachtet man die Zeit, bei der eine rasche Steigerung der Temperatur in der Masse eintritt.

Der Apparat ist nach Ansicht des Verfassers bei zweckmäßiger Abänderung wohl nur für brennbare und schwach explosive Stoffe, wie Phosphor, organische Stoffe usw., deren Verhalten für sich oder in Berührung mit Gasen (Sauerstoff, Luft usw.) untersucht werden soll, nicht aber für ausgesprochene Sprengstoffmischungen, zu denen die Feuerwerkskörper gehören, brauchbar, da bei der mangelnden direkten Beobachtung heftige Explosionen nicht zu vermeiden sind, die zu einer Zertrümmerung des Apparats führen können. Dieser Fehler ist bei der Prüfung nach Meischmeier (s. Bujard in Muspratts Techn. Chemie 10, 827) vermieden: Man erhitzt 5 g des Satzes auf dem Sandbad in einer Schale allmählich auf 100°. Auf dieser Temperatur beläßt man ihn 2 Stunden lang. Wird er hierauf mit etwas Wasser benetzt, wie es bei der Bereitung von Leuchtkugeln der Fall ist, und dann wieder getrocknet, so soll er sich nicht von selbst entzünden.

Bei dieser Probe ist aber die Wärmeausstrahlung sehr groß, so daß in vielen Fällen eine Selbsterhitzung infolge der allmählich sich steigernden exothermen Zersetzung, die der Selbstentzündung voraus-

gehen muß, nicht eintreten kann. Man bringt daher besser das Muster (etwa 10 g) in ein (etwa $2\frac{1}{2}$ cm) weites Reagensglas, das man mit einem Korkstopfen lose verschließt und in ein Heizbad einsetzt. Zur Beobachtung der Temperatur ist durch den Korkstopfen ein Thermometer geführt.

Die Erhitzung muß zunächst bei niederer Temperatur, die man sprungweise steigert, z. B. von 40 auf 60°, 80°, 100°, vorgenommen werden. Bei jeder Temperatur erhitzt man 2 Stunden und setzt nach einer Stunde und am Schluß der Erhitzung einen Tropfen Wasser zu und beobachtet nun die Temperatur. Es wird dann von dem Zeitpunkt ab, in dem die exotherme Zersetzung eintritt, die Temperatur des Musters einen höheren Grad als diejenige des Heizbades einnehmen und von dem Zeitpunkt ab, in dem die Entzündung eintritt, rasch steigen. Man muß dann das Thermometer entfernen, um eine Beschädigung zu vermeiden.

Beobachtung und Beurteilung werden wesentlich unterstützt, wenn man die Temperaturablesungen periodisch vornimmt. Man kann auf diesem Wege eine Zersetzungs-kurve erhalten, die einen einwandfreieren Maßstab abgibt, als die Angabe eines bestimmten Zersetzungspunktes, dessen Höhe von den äußeren Umständen abhängt.

Namenverzeichnis.

- Abbe 80, 90, 92, 105, 108,
 679, 682, 680.
 Abderhalden 81.
 Abel 361, 1235, 1289.
 Ackermann 927.
 Adam 966, 969, 978, 1001,
 1008, 1019, 1032.
 Ahrens 510, 530, 1035.
 Aiken 918.
 Aktien-Gesellschaft für
 Bergbau, Blei- und
 Zinkfabrikation zu
 Stollberg und in West-
 falen 381, 388.
 Albert 1104, 1105, 1106,
 1118.
 Alexander 327, 388, 468,
 479, 561.
 Allen 1270.
 Allihn 925, 1190.
 Alluárd 555.
 Alström 1288.
 Alt 1080.
 Altmann 238, 1268.
 Aluminium-Fabrik in Neu-
 hausen 534, 535, 540,
 567, 568, 593, 594.
 Aluminium-Magnesium-
 Fabrik, A.-G., Heme-
 lingen bei Bremen
 1125.
 Amberg 46.
 Ambronn 886, 1244.
 Amerikanische Münzlabo-
 ratorien 274.
 Amsler 759.
 — Laffon und Sohn 918,
 930, 938.
 Anderson 93, 117, 1057,
 1075, 1335.
 Andrews 1061.
 Angenot 511.
 Angström 79.
 Anneler 994.
 Archbutt 433.
 Arend 1118.
 Armani 1316.
 Arnd 1124.
 Arndt 1048, 1110.
 Arnold 64, 1047.
 Arntz 1092, 1093.
 Arons 96.
 Arragon 1192.
 Askenasy 1050.
 Assayton 297.
 Ast 835.
 Atack 495.
 Atterberg 1090, 1091, 1092,
 1201.
 Auchy 217, 226.
 Audley 343.
 Auerbach 1072.
 Aulich 118.
 Aupperle 186.
 Ausschuß „Feuerfest“ des
 Vereins Deutscher Fa-
 brikanten feuerfester
 Produkte 614, 709, 710.
 Autenrieth 735.
 Bach 476, 922.
 Badische Anilin- und Soda-
 fabrik Ludwigshafen
 1167.
 Baedeker 443.
 Baerwald 278, 418.
 Balling 260, 274, 283, 298,
 319, 338.
 Bals 1320.
 Balthasar 782.
 Baly 81.
 Bamberg 90, 91, 92, 97,
 103, 104, 105.
 Bamberger 1044.
 Barab 1267.
 Barbier 571.
 Barboni 1316.
 Bardach 523.
 Barge 840.
 Barker 1266.
 Barnstein 1120, 1176, 1180.
 Barrel 1270.
 Barth 82.
 Barthel 710.
 Baselli 1230.
 Baskerville 514.
 Basse und Selve 495, 499,
 502.
 Bastelaer 1327.
 Bates 870, 871.
 Baud 572.
 Baudisch 540, 548.
 Bauer 21, 26, 27, 35, 38,
 39, 41, 43, 109, 169,
 186, 700.
 Baumann 27.
 Baur 778, 779.
 Bauschinger 764, 827, 899,
 900, 922, 929, 932, 950.
 Baxter 71.
 Bayer 582, 592, 593, 1270.
 Bayerlein 1163.
 Beans 60.
 Beck 876, 976.
 Becker 219.
 Beckmann 84, 694, 1256.
 Beckurts 437, 454, 455.
 Beebe 389.
 Beetz 1273.
 Beger 1179.
 Beil 815.
 Beilby 1061.
 Beilstein 476, 588, 589,
 590, 1327.
 Beissenhirtz 1232.
 Bekel 242.
 Belasio 1237.
 Belebuzki 766, 940.
 Bellucci 589, 592.
 Bélohoubek 516, 526, 527.
 van Bemmelen 1097.
 Bender 1323.
 — und Martini 1131.
 Benedikt 251, 271, 272.

- Benoit 678.
 Benrath 1021.
 Benz 544.
 Berdel 618, 626.
 Berek 108.
 Bergé 1048.
 Berger 1298.
 den Berger 1099.
 Berghout 1281.
 Bergmann 489, 1206, 1253,
 1295, 1297, 1298, 1299,
 1300, 1301.
 Beringer 360, 382, 390, 413.
 Berkhoff 947.
 Berl 475, 476, 567, 578,
 779, 1034, 1043, 1054,
 1203, 1214, 1215, 1245,
 1247, 1248, 1252, 1264,
 1266, 1267, 1279.
 Berndt 674.
 Bernheimer 1072.
 Berry 1221.
 Bertelsmann 1054.
 Berthollet 1210.
 Bertiaux 50, 51, 54, 56,
 62, 63, 65, 67, 68, 71, 77.
 Berzelius 211, 508, 740,
 742, 978, 1007, 1015.
 Bevan 591, 1185.
 Bhattacharya 1237.
 Bianchi 1239, 1240.
 Bickford 1277.
 Biewend 320.
 Bille Gram 1188.
 Biltz 548.
 Binder 1323.
 Bischof 603, 614, 708, 713.
 Black 441, 867.
 Blattner 796, 1163.
 Bleiberger Bergwerks-
 Union in Klagenfurt
 530.
 Blohm und Voß 431.
 Blondlot 1327.
 Bloor 848, 849.
 Blount 849, 866, 872.
 Blum 136, 582, 583, 839.
 Blume 1267.
 Blumenthal 886.
 Bock 295.
 Bode 1239, 1240, 1241.
 Böhm 955, 959.
 Böhme 764, 824, 908, 909,
 923, 935.
 Böttcher 607, 1110, 1120,
 1124, 1155.
 Böttger 148, 1247.
 Bogitch 191.
 Bogs 1104, 1105, 1106.
 Bohy, Gallay u. Co. 1319.
- Bollenbach 599, 607, 608,
 621, 625, 626, 631, 738,
 750, 1076.
 Bolley 1323, 1343.
 v. Boltenstern 1215.
 Bong 740.
 Borck 569.
 Borland 1289.
 Bornemann 161, 468.
 Bornträger 511, 516.
 Boudet 1284, 1288.
 Boussingault 536.
 Bräunlich 1242.
 Bragge 109.
 Brandes 1328.
 Brandt 130, 568, 578.
 Brasseur 1163.
 Braune 234.
 Brauns 818.
 Brearley 528.
 Bredig 723.
 van Brenkeleven 1163.
 Brenner 506.
 Breuil 546.
 Bridgman 117.
 Brioux 1084.
 Broca 92.
 Browne 1285, 1286.
 Browning 112.
 Browns 548.
 Brownsdon 1283, 1287,
 1289.
 Brownson 358.
 Brügelmann 443.
 Brugère 1346.
 Bruley 1249.
 Brun 112.
 Brunck 48, 49, 51, 61, 75,
 76, 78, 151, 185, 201,
 300, 418, 454, 489, 490,
 491, 493, 494, 496, 504,
 538.
 Brunner 778.
 Brusley 1251.
 Bueb 1061, 1067, 1069,
 1074.
 Bülow 1232.
 Bünz 1352.
 Buhlert 1110.
 Buisson 99, 100, 1253.
 Bujard 1302, 1338, 1344,
 1352.
 Bullnheimer 344, 361, 408,
 414, 444, 509, 548.
 Bunsen 79, 80, 88, 96, 98,
 106, 111, 112, 771, 1335.
 Burchartz 921, 942.
 Burian 620, 626.
 Burka 116.
 Burschell 1072, 1073.
- Busch 1247, 1267, 1343.
 Butler 880.
 Cahen 1309, 1320.
 Callier 91.
 Campagne 150.
 Campbell 894.
 Campredon 227, 262, 264,
 537.
 Canaris 830.
 Candlot 962.
 Carius 59.
 Carnot 150, 285.
 Caro 1034, 1035, 1042,
 1083, 1084, 1085.
 Carré 1270.
 Castelhaz 1346.
 Castets 1270.
 Castner 1067.
 Cedercreutz 1036, 1043,
 1048, 1049, 1050, 1053.
 Chageman 1056.
 Champagne 519.
 Chancel 1170.
 Chandelon 1217.
 Chapin 1031.
 Chapman 1056.
 Charitschkow 569.
 Charpentier 264.
 Charpy 929.
 Chaucel 138.
 Chauvin 1316.
 Chemiker-Ausschuß des
 Vereins Deutscher
 Eisenhüttenleute 123,
 129, 132, 139, 141, 157,
 176, 194, 196, 198, 199,
 200, 201, 214, 227, 229,
 235, 478, 483.
 Chemische Fabrik Gries-
 heim-Elektron 1138,
 1227, 1307, 1308, 1320.
 Chemische Fabrik Kun-
 heim u. Co. 523.
 Chemische Fabrik „Resi-
 dua“ 1070, 1074.
 Chemisches Laboratorium
 für Tonindustrie Berlin
 606, 660, 662, 813, 814,
 855, 908, 957, 994.
 Chemisch-Technische Prü-
 fungs- und Versuchs-
 anstalt Karlsruhe 670.
 Chemisch-Technische Ver-
 suchsanstalt zu Berlin
 485.
 Chemisch-Technische Ver-
 suchsstation der Ber-
 liner Porzellan-Manu-
 faktur 708.

- Christolle 1327.
 Cibulka 1234.
 Clark 409, 436, 1029.
 Clarke 395, 1351.
 Classen 44, 64, 302, 303,
 377, 437, 475, 520,
 527, 545, 616, 736,
 786, 962.
 Clennel 1064, 1237, 1247,
 1251.
 Cobb 699, 869, 963.
 Cochius 1251.
 Coffetti 1217.
 Coffignier 1079.
 Cohen 1306.
 Cohn 300.
 Coleman 1075.
 Colloseus 837.
 Colman 1077, 1281.
 Colver 1268.
 Congdon 1317.
 Connel 1055.
 Cook 1317.
 Cooke 745.
 Cooper 805.
 — -Key 1264.
 Cope 1248.
 Corleis 138, 176, 177, 178,
 179, 228, 536.
 Cornu 92, 102.
 Coupeau 692.
 Craig 590.
 Cramer 715, 751, 753, 759,
 778, 779, 799, 855.
 Crane 1230.
 Craveri 1319, 1323.
 Crivelli 1317.
 Crookes 112.
 Cross 591, 1185.
 Crotogino 444.
 Curtius 1284, 1285, 1286.
 Czako 230.

 Daikusara 1107.
 Daisch 116.
 Dalmon 1327.
 Dart 305.
 Daur 116.
 Dautriche 1281.
 Day 676.
 Debray 268, 272, 303, 583.
 Déherain 1104.
 Deiß 144, 169, 186, 195.
 Delpy 1054, 1264.
 Demorest 55.
 Demuth 725.
 Deniges 451, 1058, 1085,
 1210.
 Dennis 117, 1285, 1286.

 Dennstedt 1106, 1352.
 Deshayes 110.
 Désignolle 1346.
 Deußen 867.
 Deutsche Gold- und Silber-
 Scheideanstalt Frank-
 furt a. M. 266, 710,
 1064.
 Deutsche Steinzeugwaren-
 fabrik für Kanalisation
 und chemische Indus-
 trie Friedrichsfeld 649,
 662, 718, 753.
 Deutscher Acetylen-Verein
 1037, 1038, 1039, 1040,
 1047.
 Deutscher Ausschuß für
 Eisenbeton 953.
 Deutscher Gipsverein 957,
 959, 960.
 Deutscher Verband für die
 Materialprüfungen der
 Technik 820.
 Deval 895, 899.
 Devarda 1247, 1267.
 Deville 303, 710.
 Dewey 269.
 Diefenthäler 1078.
 Diehl 390, 976, 1311.
 Dietrich 778, 779, 1104.
 Dippel 108.
 Dittler 512, 870.
 Dittrich 615.
 Ditz 523.
 Divers 1283.
 Doeltz 111.
 Döring 285, 286, 434.
 Donath 195, 1242, 1234.
 Dormeyer 1179.
 Dougall 699.
 Dragendorff 1020, 1328.
 Dralle 964, 967, 975, 978,
 987.
 v. Drathen 1044.
 Drawe 431.
 Dreger 1280, 1281.
 Drehschmidt 1050, 1072,
 1073, 1074.
 Dreverhoff 394.
 Drexsen 470, 475.
 Drude 731.
 Ducru 421, 431, 450.
 Dudley 117.
 van Duin 1268.
 Duisburger Kupferhütte
 344.
 Dujardin 710.
 Dumas 1266.
 Duparc 150, 507, 1034.
 Dupare 302.

 Dupré 303, 1206, 1233,
 1253, 1260, 1278, 1281,
 1298, 1340, 1351.
 Dusart 1327.
 Dyer 1104.
 Dynamidon, G. m. b. H.
 711.

 Eberhard 80, 90, 95, 102,
 117.
 Eder 80, 82, 91, 100, 101,
 103, 105, 106, 112, 115,
 116, 117, 1346.
 Eggertz 188, 189, 192, 235.
 Egleston 362.
 Ehrenberg 1086.
 Ehrmann 320.
 Eitner 1050.
 Elliot 473.
 Ellis 1084.
 Elvove 1273.
 Emmerling 1188.
 Emslander 46.
 Endell 716, 733, 846, 847,
 869, 871, 872, 945,
 962.
 Engelmann 108, 109.
 Engels 514.
 Engler 1251.
 Enoch 1043, 1051.
 Erdmann 97, 317, 1043.
 Erdmenger 875, 876, 895,
 896, 897.
 Erlenmeyer 1061.
 Eschka 319.
 Estreicher 81.
 Etz 414.
 Eurich 886.
 Evan 1065, 1066.
 Ewers 1190.
 Exner 80, 81, 103, 112.
 Eydman 1306.

 Fabry 99, 100.
 Fachgruppe für analyti-
 sche Chemie des Vereins
 Deutscher Chemiker
 131.
 Fahlberg 466.
 Farbenfabriken vorm.
 Bayer u. Co. 506.
 Feder 1272.
 Fegely 433.
 Feichtinger 818, 962.
 Feigl 438.
 Feld 1073, 1074, 1075,
 1085.
 Feldhaus 1060.

- Fellner 46.
 Felten und Guillaume-
 Lahmeyerwerke 129.
 Fenaroli 983.
 Fenner 55, 334, 448, 449,
 451.
 Feret 807, 826, 881, 922,
 925, 926, 927, 940.
 Ferguson 317.
 Fernandez-Krug 359, 390,
 399, 406.
 Ferrari 548.
 Féry 91.
 Fettweis 218.
 Field 361.
 Finkendey 1110.
 Finkener 156, 157, 158,
 159, 229, 275, 301, 314,
 318, 323, 326, 330, 335,
 349, 352, 365, 366, 374,
 402, 406, 411, 412, 423,
 430, 441, 454, 462, 864,
 1059, 1100, 1140, 1335.
 Finn 526, 527.
 Finzi 1311.
 Fischer 62, 65, 67, 82, 154,
 356, 447, 485, 492, 1284,
 1326, 1328, 1335, 1336,
 1337.
 Fischl 590.
 Fizeau 678, 679, 680, 682,
 692.
 Flajolot 349.
 Flath 382, 431.
 Fleischer 1112.
 Fleißner 300.
 Fleitmann 499.
 Florentin 1246.
 Flüge 942.
 Fodor 1248.
 Föhr 419.
 Förster 39, 309, 314, 720,
 987, 988, 989, 990, 991,
 992, 993, 995, 996, 1122,
 1149, 1155, 1163, 1167,
 1169, 1191, 1267, 1279.
 Foote 513.
 Force 897.
 Fordos 1058, 1059, 1063,
 1068, 1079.
 Forschmann 55, 334.
 Fortini 438, 503.
 Foster Hewett 518.
 Foulis 1069.
 Fränkel 1020, 1048, 1050,
 1051, 1052.
 Framm 846, 892, 924.
 Francis 1055.
 Frank 1083.
 Frankford-Arsenal in Phi-
 ladelphia 1299.
 Franz 551, 559.
 Fraser 335, 337.
 Fraunhofer 92, 99.
 Frenzel 667.
 Fresenius 132, 156, 163,
 261, 269, 320, 321, 322,
 330, 347, 356, 359, 378,
 390, 395, 396, 397, 402,
 405, 406, 412, 414, 419,
 432, 437, 454, 466, 475,
 476, 489, 516, 560, 571,
 574, 578, 582, 735, 771,
 786, 856, 857, 948, 979,
 1079, 1101, 1142, 1157,
 1163, 1199, 1307, 1308,
 1311.
 Freudenberg 58, 1054.
 Fricke 230.
 Friederici 1309.
 Friedheim 130, 530, 571,
 1320.
 Friese 725, 731.
 Fritschle 513, 525, 526, 527.
 Fromm 472.
 Frommel 982.
 Frühling 756, 759, 761,
 810, 812, 813, 915, 959.
 Fuchs 1043.
 Fueß 6, 108, 676, 692.
 Fulton 254, 257, 258, 259,
 260, 278, 279, 382, 416.
 Furlong 1055.
 Gabler 185.
 Galbraith 208.
 Galetti 462, 466, 467, 503.
 Gall 1046, 1053.
 Galletly 409.
 Gallo 578.
 Gans 251, 271, 307, 1095.
 Garn 1020.
 Gartenmeister 61, 63, 1210.
 Gary 764, 772, 828, 831,
 880, 881, 886, 887, 889,
 913, 914, 921, 925, 927,
 928, 932, 933, 935, 936,
 937, 938, 952, 960.
 Gastaldi 1056, 1335.
 Gay Lussac 262, 264, 265,
 267, 269, 270, 272, 1059,
 1242.
 Gedroiz 1086.
 Gehlhoff 107.
 Gehrcke 94.
 Geißler 771.
 Gelis 1058, 1059, 1063,
 1068, 1079.
 Gelstharp 1201.
 Gemmel 433.
 Generalprobieramt in Wien
 309.
 Gerlach 549, 554, 555, 562,
 563, 1104.
 Gerstner 177, 179.
 Gibbs 148.
 Gilbert 418, 464, 510, 528,
 530, 1163, 1236.
 Giles 546, 547.
 Gilles 699.
 Gilmour 456.
 van Gissen 1055.
 Gladding 1340.
 v. Glasenapp 871, 886, 956,
 961.
 Glaser 79, 85, 99, 100, 109,
 112, 116, 117, 1141,
 1143.
 Glaßmann 529.
 Göckel 179.
 Goerens 699, 700.
 Goering 283.
 Goerz 251, 278, 888.
 Goldstein 105.
 Goloubiatnikov 941.
 Golsé 1061.
 Gomolka 1306.
 Gontermann 11.
 Gooch 335, 455, 578, 748,
 969, 1014, 1032.
 Goodman 886.
 Goos 105, 115.
 Goreham 881.
 Gouthière 536, 537.
 v. Graffenried 512.
 Graham 218, 665.
 de Gramont 112, 116, 117.
 Grandeau 1194.
 Grebe 82.
 Greeff 576, 979.
 Greiner 622, 626, 1222.
 Gresley 899.
 Griffin u. Co. 285.
 van Griffin 1334.
 Grimm 264.
 Gros 105.
 Groschuff 460, 993, 998.
 Grose 71.
 Grosset 588, 589, 590.
 Großfeld 791.
 Großmann 203, 494, 502,
 1060, 1080.
 Gruber 1084.
 von Grueber 1142, 1143.
 Grübler 922.
 Gruener 455.
 Grünwald 980, 1024, 1032.
 Grundmann 1113.

- Gruterink 1270.
 Guareschi 1210.
 Günther 473.
 Guignard 1192.
 Gunning 1122, 1201, 1267.
 Guttmann 846, 903, 904,
 1203, 1294, 1301.
 Gutzeit 1110, 1199, 1212.
 Guyard 139.
 Guye 724.
 Györy 154, 155, 396, 421,
 427, 431, 442, 447, 449,
 451, 453, 459.
 Gyzander 586, 588.

 van Haaren 1085.
 Haber 667, 993, 997, 1048.
 Habermann 1325.
 Habianitsch 870, 963.
 de Haen 329, 335, 377,
 1062, 1075, 1078.
 Haensch 115.
 Häussermann 1228.
 Hagen 1286, 1288.
 Hagenbach 82.
 Hager 1270, 1084.
 Hahn 331, 455, 1239.
 Haidlen 359.
 Halenke 1130.
 Hall 1086, 1092, 1094,
 1096, 1103, 1104, 1107,
 1108, 1110.
 Hals 1190.
 Hambloch 825, 963.
 Hammerschmidt 1039,
 1040.
 Hampe 152, 180, 194, 196,
 271, 272, 330, 332, 346,
 347, 348, 349, 353, 354,
 356, 359, 363, 376, 390,
 399, 402, 406, 408, 409,
 410, 412, 457, 496, 503,
 539, 558, 1257.
 Hargreaves 1260.
 de la Harpe 1272.
 Hart 659.
 Hartley 106, 109, 112, 117.
 Hartmann 80, 102, 103,
 115.
 Hartner 961.
 Haschek 81, 103, 112.
 Hase 242.
 Haselhoff 1086, 1192.
 Hasse u. Co. 938.
 Haßreidter 475, 477, 486.
 Hauberisser 1346.
 Hauenschild 809, 875, 879,
 882, 962.
 Hauffe 1142, 1143, 1145.

 Hauser 545.
 Haury 1185.
 Havas 676, 692, 1026,
 1032.
 Hawk 875.
 Heath 335, 343.
 Heberlein 403.
 Heermann 553, 554, 564.
 Hefti 441.
 Heilborn 203.
 Heine 341, 342.
 Heinecke 710.
 Heinke 728.
 Heintorf 407, 408.
 Heintzel 895, 896.
 Hellich 1206.
 Helweg 925.
 Hempel 149, 578, 579, 979,
 1035, 1052.
 Henderson 409.
 Hendrick 783, 962.
 Hendrixson 1210.
 Hene 1085.
 Henky 700.
 Henneberg 1182.
 Henz 453, 1029.
 Heraeus 181, 182, 309, 314,
 426, 449, 464, 786.
 Herapath 587, 1328.
 Herbig 477.
 Herold 870.
 Herting 1065.
 Hertle 867.
 Herwig 149, 174, 207, 208,
 234.
 Herzfeld 796, 867, 1198.
 Herzog 609, 1218.
 Hesse 722, 761.
 Heß 304, 1245, 1257, 1261,
 1262, 1294, 1298, 1299.
 Heubner 81.
 Heusinger v. Waldegg 956,
 962.
 Heyer 949.
 Heyn 1, 2, 14, 21, 22, 26,
 27, 35, 36, 38, 41, 43,
 169, 628, 700.
 Hibbert 162, 738, 747,
 1268, 1272.
 Hiepe 373.
 Hilgard 1091, 1094.
 Hilgenstock 1125.
 Hilger 80, 92, 100, 117.
 Hillebrand 260, 519, 521,
 524, 735, 749, 849, 859,
 867, 1004, 1006.
 Hinrichsen 39, 211, 574,
 962, 1043, 1051.
 Hintz 432, 516, 542, 545,
 574, 29, 748.

 Hintzpeter und Lohbeck 3.
 Hirschwald 904.
 Hirzel 81, 82.
 Hissing 1102.
 Hitchins 116.
 Hlasiwetz 1270.
 Hodsmann 699.
 Hödtke 548.
 Hölder 82.
 Höller 722, 723.
 Hölter 1060, 1080.
 Hönig 968, 969, 970, 1013.
 Hofmann 87, 273, 302, 416,
 448, 451, 649, 708,
 1343.
 Hohenlohehütte 466, 467.
 Hohlborn 676.
 Holde 1252.
 Holdefleiß 1183.
 Hollard 50, 51, 54, 56, 62,
 63, 65, 67, 68, 71, 77,
 347.
 Hollemann 1154.
 Holmblad 812, 813.
 Holtz 302.
 Holverscheidt 523.
 Hoppe-Seyler 112.
 Hornberger 1099.
 Hoskins 240, 279, 283.
 Hovestadt 987, 997.
 Howard 1215.
 Hubert 341.
 Hübner 1219.
 Hüttenwerk Niederschöne-
 weide 377.
 Hugershoff 234.
 Hundeshagen 156.
 Huntington 403.
 Hyde 1256, 1259, 1260.

 Ibbotson 528.
 Ilinski 205, 492, 500.
 Ilosvay 1046.
 Immendorff 1108.
 Inhelder 64.
 Inoye 1306.
 Institut für Zuckerindu-
 strie 1197.
 Internationaler Verband
 für die Materialprü-
 fungen der Technik 881,
 886, 905, 962.
 Issem 710.
 Ivassart 1078.
 Ivanov 305.
 Iwanicki 202.
 Iwanow 589.
 Izarne 93.

- Jackson 790, 878.
 Jacobsen 1322.
 Jacquelin 341.
 Jänecke 870, 871.
 Jaffé 1056.
 Jahoda 135.
 Jakobsen 1346.
 Jaksch 1317, 1320, 1321.
 Jannasch 154, 316, 357,
 414, 415, 448, 740, 744,
 786, 1003, 1008.
 Jannopoulos 1253.
 Janssen 92.
 Jawein 476.
 Jean 537.
 Jene 72, 73.
 Jentzsch 108.
 Jernander 1318.
 Jesser 870, 871.
 Jettel 1320.
 Jex 830.
 Jodlbaur 1109, 1122.
 Jörgensen 159, 968.
 Johns 1055.
 Johnson 205, 917, 943, 944,
 945, 1055.
 Johnstone und Matthey 79.
 Jones 116, 117, 238, 434,
 1141, 1143, 1230, 1287.
 Jordan 320.
 Jordis 872.
 Jovinet 1247.
 Joyce 1230.
 v. Jüptner 160, 275.
 Jung 1352.
 Jungfer 349.
 Jungfleisch 1306.
 Junk 1210, 1253, 1295,
 1297, 1298, 1299, 1300,
 1301.
 Juránek 620, 626.
 Jurisch 572.
 Jurissen 476, 1247, 1266,
 1267, 1279.
- K**
 Kämmerer 753.
 Kahl 1035, 1052, 1155,
 1173.
 Kahlbaum 128, 424, 482.
 Kaiser 375, 797, 945.
 Kaiserling 108.
 Kallauner 623, 626.
 Kammerlander 458.
 Kandelhardt 291.
 Kanter 872.
 Kantschieder 320.
 Kappen 1083, 1084.
 Kardy 724.
 Karez 796.
- Karlowa 1157.
 Kasche 456.
 Kast 1203, 1229, 1240,
 1256, 1264, 1265, 1266,
 1269, 1270, 1271, 1274,
 1275, 1276, 1279, 1282,
 1283, 1284, 1289, 1292,
 1295, 1298, 1307, 1338.
 Kaßner 1310, 1319.
 Katzer 514, 518.
 Kayser 80, 81, 92, 100,
 109.
 Kaysser 147.
 Kayßer 171.
 Kawakita 1283.
 v. Keil 234.
 Keilhack 945.
 v. Kéler 579, 581, 582,
 587, 588, 589, 590.
 Keller 361.
 Kellner 1130, 1181, 1195,
 1199, 1201, 1321.
 Kenneth Mees 81.
 Keppeler 985, 1048, 1050,
 1051.
 Kerl 246, 249, 252, 262,
 263, 264, 265, 268, 274,
 291, 299, 302, 326, 342,
 374, 379, 408, 416, 435,
 439, 487, 639.
 Kern 516, 1084.
 Kerschbaum 96.
 Kienlen 570, 578, 593, 594.
 Killer 973.
 Killig 783, 784, 788, 789,
 790, 846, 851, 852, 870,
 871, 962.
 Kinder 130, 132, 133, 152,
 222, 226.
 Kindt 1244.
 Kirchhoff 79, 80, 88, 96,
 669, 1083.
 Kjeldahl 234, 1109, 1120,
 1201, 1267.
 Klason 1080.
 Klaye 1252.
 Klebe 901, 910, 923.
 Klees 187.
 Klemp 1238.
 Kleine 155.
 Klopstock 1210.
 Klüß 541.
 Kluge 479.
 Knecht 162, 175, 738, 747,
 1219, 1268, 1270, 1272.
 Knoblauch 578, 697, 698.
 Knöffler 1273.
 Knop 1088, 1095, 1107,
 1285.
 Knorr 270.
- v. Knorre 206, 209, 215,
 489, 492, 500, 510, 512,
 856, 1048.
 Knublauch 1070, 1071,
 1072, 1073, 1075.
 v. Kobell 112, 362.
 Kobert 1334.
 Koch 102, 115, 185, 188,
 208, 578, 670, 979, 1015.
 Köhler 1246, 1247, 1333.
 — und Martini 988.
 König 105, 106, 137, 162,
 282, 398, 669, 1096,
 1104, 1114, 1184, 1185,
 1186, 1257.
 Körner 620, 626, 985.
 Kohlrausch 98, 721, 732,
 987, 988, 990, 991, 994,
 997.
 Kohlschütter 796.
 Kolbeck 258.
 Kollo 1272.
 Kolthoff 1057, 1335.
 Konen 81, 82, 91, 103,
 117.
 de Koninck 475, 492, 1078.
 Kopacky 1091.
 Kopp 696.
 Koppe 809.
 Koppeschaar 1229.
 Korff-Petersen 942.
 Korte 495, 499, 502.
 Kosmann 775, 796, 886,
 891, 962.
 Krämer 558, 1225, 1228:
 Kraus 298.
 Kraze 617, 626, 661, 770.
 Krebs 1346.
 Kreiling 604, 619, 626, 630,
 847.
 Kremers 554, 555.
 Kretzschmar 583.
 Kreuzler 1121.
 Kroeber 994.
 Kroupa 320, 321.
 Krüger 1084.
 Krüß 98, 102.
 Krug 226, 227, 246.
 Krumbhaar 665, 956, 960.
 Krupp 499.
 Krupp-Grusonwerk 236.
 Kühl 881.
 Kühn 1089, 1090 1091.
 1094, 1181, 1201.
 Küppers 1257, 1260.
 Küster 1271.
 Kunheim u. Co. 546, 1075.
 Kunz-Krause 1334.
 Kuppelwieser 110.
 Kurek 431.

- Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Zieglerzeitung 752.
 Laboratorium der Geschützgießerei in Spandau 480.
 Laboratorium für Tonindustrie Berlin 751, 753, 759.
 Lafitte 1206.
 Laffon 759.
 Lambris 1229.
 Lamy 796.
 Lander 1056.
 Landin 1318, 1319.
 Landriset 1043, 1048.
 Landrum 1024.
 Lang 1234, 1242.
 Langbein 1068.
 Langhans 1266, 1284.
 Langmuir 1340.
 Laplace 675.
 Larson 580.
 Lasne 1143.
 Lathrop 1108.
 Laufer 1108.
 Lavialle 1055.
 Lavoisier 675.
 Le Blanc 720.
 Leclère 572.
 Lecocq 1077.
 Lecoivre 504.
 Le Chatelier 38, 182, 183, 191, 807, 832, 872, 899, 945.
 Lecoq de Boisbaudran 79, 82, 98.
 Lecrenier 964.
 Ledebur 149, 161, 175, 177, 179, 192, 232, 369.
 Ledoux u. Co. 526.
 Leduc 815, 842.
 Lee 433.
 Lehmann 111, 1068.
 Leib 92, 108.
 Leifhäuser 94.
 Leitz 6, 109, 601, 904.
 Lemkes 1327.
 Lenart 796.
 Lenssen 562, 563, 564.
 Lenz 1230.
 Lenze 1206, 1207, 1295, 1298, 1300.
 Le Périn 956.
 Leuba 150, 507, 1079.
 Leukolith-Gesellschaft Nordhausen 961.
 Lewkowitsch 1221.
 Ley 81, 335, 338.
 Leybold 1072, 1076.
 Leybolds Nachf. 988.
 Lichtenberg 415.
 Lichtschlag 1142.
 Lidholm 1046, 1051.
 Lieben 1225.
 Liebermann 1313, 1314.
 Liebig 264, 287, 1058, 1059, 1060, 1061, 1068, 1074, 1085, 1086, 1334.
 Liebisch 112.
 Liechti 1084.
 Lielegg 109.
 van Liew 259, 260, 297.
 Limpricht 1267.
 Lindemann 264, 298, 519, 520, 522, 528.
 Lindner 881.
 Lindt 388, 389.
 Lineau 571.
 Lipp 572.
 Lippich 92.
 Lipowitz 415.
 Little 201.
 Littrow 92.
 Lobry de Bruyn 356.
 Lockemann 1054.
 Loebe 11.
 Loevy 251, 280.
 Löwe 90, 94, 99, 105, 109, 667.
 Loges 1105, 1106, 1152, 1154, 1162, 1179, 1188.
 Lohmann 1340.
 Lohse 93.
 Loker 116, 117.
 v. Lorenz 1101, 1126, 1132, 1133, 1134, 1136, 1159.
 Lorette 1271, 1286, 1288.
 Losanitsch 59, 1283.
 Low 329, 335, 336, 340, 344, 377, 386, 389, 390, 418, 466, 513, 526.
 Lubberger 1073.
 Lucchesi 589, 592.
 Luck 1307, 1308.
 Luckow 388.
 Ludwig 639, 651, 749, 714, 1034.
 Lührig 1072.
 Lummer 96.
 Lundell 1067.
 Lundström 109, 110.
 Lundteigen 830, 831.
 Lunge 128, 136, 422, 470, 550, 579, 581, 582, 587, 588, 589, 590, 591, 778, 814, 818, 839, 841, 966, 1034, 1036, 1043, 1048, 1049, 1050, 1053, 1148, 1210, 1214, 1248, 1267, 1279.
 Luther 1252.
 Lux 976, 1311.
 de Luyeres 1025.
 Macagno 160.
 Macdonald 1301.
 Mach 243, 1184, 1185, 1187, 1190.
 Mackintosh 491.
 Maclay 895, 962.
 Macnab 1301.
 Maderna 1217.
 Märcker 1102.
 Magnanini 1043.
 Mai 1309, 1328.
 Makowka 317.
 Mann 876, 1081, 1260.
 Mansfelder Gewerkschaft in Eisleben 531.
 Marchal 582.
 Marchand 1243.
 Marchlewski 1214.
 Margueritte 737.
 Margnac 548.
 Mariotte 640, 641, 642.
 Marmier 422.
 Marquoyrol 1246, 1247, 1270, 1271, 1286, 1288.
 Mars 181, 182, 187, 233, 536.
 Marshal 506, 1224, 1278.
 Martens 2, 43, 84, 115, 759, 762, 824, 885, 902, 903, 908, 913, 916, 917, 927.
 Martin 570.
 Marx 1246.
 Marzahn 479.
 Maschinenbaugesellschaft Nürnberg 917.
 Maschinen- und Werkzeugfabrik Kabel in Westfalen 932.
 Maschmann 1046.
 Masino-Donnaz 1080.
 Mastbaum 422.
 Mateja 623, 626.
 Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem 759, 763, 799, 822, 825, 828, 830, 864, 871, 879, 905, 913, 916, 918, 934, 939, 943, 946, 947, 962, 994.
 Mathesius 870.
 Matteoschatt 1250.
 Mauriceau 1052.
 Maxwell 92, 731.
 Mayen 1020.

- Mayençon 285.
 Mayer 676, 692.
 Mayerhofer 845, 868.
 Mayr 1081.
 Mayrhofer 1299.
 Mazzucchelli 313.
 Mc. Cay 54.
 Mc. Clellan 867.
 Mc. Creath 181.
 Mc. Dowall 1063.
 Mc. Harg 886.
 Mc. Kenna 124.
 Meade 866, 875, 963.
 Mechan.-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule in München 910.
 Mechanisch-Technische Versuchsstation Groß-Lichterfelde 759, 895.
 Mechanisch-technologische Versuchsstation zu Berlin-Charlottenburg 646.
 Meckenburg 1078.
 Medicus 1327, 1328.
 Meinecke 156, 157, 158, 159, 226, 229.
 Meischmeier 1352.
 Meissonnier 532.
 Meißl 1190.
 Meister 437.
 Mensching 1326.
 Merck 128, 130, 162, 455, 466, 449, 482, 544, 548, 747, 1048, 1138, 1179.
 Merriman 1278.
 Merwin 569.
 Merz 562.
 Messinger 1224, 1225.
 Metzger 60.
 Meyer 80, 81, 117, 467, 476, 651, 718, 814, 875, 876, 878, 879, 899, 1060, 1269.
 Michaelis 639, 756, 759, 761, 798, 810, 819, 825, 836, 864, 867, 875, 881, 886, 887, 895, 915, 921, 925, 926, 927, 931, 938, 959.
 Michel 1217.
 Michelson 99.
 Milbauer 1065.
 Millberg 818, 839.
 Miller 305.
 Millon 1243.
 Minor 486.
 Minovici 1271.
 Mitchell 279, 416.
 Mitscherlich 745, 1086, 1096, 1104, 1241, 1310, 1325, 1326, 1328.
 Mittasch 442.
 Möllney 1047.
 Mohr 358, 431, 437, 441, 447, 451, 453, 454, 455, 643, 737, 738, 1060.
 Mohs 637.
 Moir 1056, 1335.
 Moissan 532, 536, 537, 1035, 1046, 1053.
 Moldenhauer 44, 77, 1072, 1076.
 Monnier 1208.
 Monthly 963.
 Moody 583, 587.
 Moore 203.
 Moorversuchsstation in Bremen 1114.
 Morgen 1181.
 Morpurgo 1083.
 Morrow 117.
 Moser 405, 409, 413.
 Moss 117.
 Moye 956.
 Müller 117, 129, 140, 145, 193, 518, 892, 956, 1078, 1140, 1328.
 Mulder 264, 268.
 Mulliken 1266.
 Murphy 162, 175, 747.
 Murray 59.
 Muspratt 254, 302, 305, 342, 369, 375, 520, 545, 1306, 1317, 1323, 1352.
 Mylius 39, 288, 294, 309, 313, 314, 472, 987, 988, 989, 992, 993, 995, 996, 998.
 Nacken 733.
 Nahnsen 344.
 Nathan 1299.
 Nauss 1071.
 Nernst 731.
 Nestler 651.
 Neubauer 1100, 1101, 1102, 1130, 1132, 1134, 1177, 1195, 1197.
 Neumann 162, 175, 181, 205, 331, 332, 344, 394, 395, 396, 401, 746, 1122, 1138, 1139, 1140, 1179, 1328.
 Newberry 780.
 Newfield 1246.
 Newton 415, 677.
 Nichols Copper Co. 317.
 Nicholson 644.
 Nicklès 1322.
 Nicola 1210.
 Nicolardot 1238, 1284, 1288.
 Nissenson 73, 241, 248, 331, 332, 344, 380, 388, 394, 395, 396, 400, 401, 442, 444, 459, 462, 548.
 Nöbel 1091.
 Norddeutsche Affinerie Hamburg 266.
 Nordenskjöld 305.
 Novillon 438.
 Nowak 1222, 1346.
 Nugel 284.
 Nusselt 699.
 Oberhoffer 233, 234, 356.
 Obermüller 1254, 1298.
 Odernheimer 1037.
 Oechelhäuser 1048.
 Oehmichen 298.
 Oesterreicher 1325.
 Österreichischer Acetylenverein 1038, 1039.
 Österreichischer Ingenieur- und Architektenverein 833.
 Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig 575, 576, 979, 1145.
 Öttl 576, 577, 578, 579, 979.
 Offerhaus 297, 346, 347.
 Offermann 578, 1143, 1145.
 Olie 1306.
 Olivier 1266.
 Oppenheim 82.
 Orelkin 438.
 Orłowski 331.
 Osborne 1082.
 Osmond 191.
 Ostwald 733, 961, 1252.
 Otis-Handy 533, 534, 537, 541.
 Pack 274, 290.
 Pagenstecher 1056, 1334.
 Palén 124.
 Panajolow 457.
 Panzerbieter 939.
 Pariser Münze 274.
 Parkes 329, 338, 344, 421, 429, 534.
 Parow 1314.
 Parry 116, 403, 435, 1340.

- Parsons 117.
 Partheil 1311.
 Passon 1192.
 Passow 829, 837, 847, 927,
 945, 948, 950, 963.
 Paßburg 962.
 Patera 408, 515.
 Patterson 1253, 1298.
 Pattinson 856.
 Pearce 418, 444.
 Peake 1106.
 Pécelet 699.
 Pegarul 1104.
 Pellin 92.
 Pence 982.
 Penfield 578, 979.
 Pennink 819.
 Périn 885.
 Perot 99, 279.
 Perotti 1083.
 Pertusi 1056, 1335.
 Perutz 105.
 Petermann 1129, 1132.
 Peters 462.
 Petersen 539, 718, 1243.
 Pettenkofer 1109.
 Pettersson 186.
 Pfaundler 694.
 Pfeffer 666.
 Pfeiffer 274, 997, 1272.
 von der Pfordten 529.
 Pfrenger 1317.
 Philip 1283, 1287.
 Philipp 514.
 Philips 208, 209, 506,
 1278.
 Physikalisch-technische
 Reichsanstalt Berlin
 996.
 Pickel 1050.
 Piest 1250.
 Pillitz 1094.
 Pinkas 1285.
 Pinsl 222, 1046.
 Pirus 925.
 Pitman 1246.
 Plattner 282, 283, 258, 487.
 Platzmann 961, 962.
 Pleus 1295, 1300.
 Pleuß 1298.
 Poggiale 558.
 Pohl 459.
 Pollock 117.
 Polstorff 1060, 1326.
 Polzenius 1083.
 Pope 1046.
 Popp 1137.
 Poppenberg 1247.
 Portele 1170.
 Porter 868.
 Porzellanmanufaktur Hal-
 denwanger Spandau
 665.
 Post 347, 518, 639, 649,
 1275, 1289, 1292, 1307.
 Pourcel 109.
 Powell 496.
 Prauss 446, 473, 447.
 Pregl 1288.
 Prettner 203.
 Price 56.
 Prideaux 1268.
 Priker 1341.
 Prinsep 291.
 Priwoznik 109, 274, 275,
 295, 296.
 Prüssing 895, 896.
 Pscheidl 669.
 Pufahl 236, 278, 345, 360,
 362, 365, 368, 374, 389,
 375, 417, 426, 431, 437,
 460, 474, 805.
 Pukall 609, 625, 631, 756.
 Pulfrich 94, 679, 691.
 Purgotti 1311.

 Quennessen 305.
 Quincke 93.

 Raab 1124.
 Raaschou 1253.
 Ramage 109, 112.
 Ramann 1086.
 Ramme 1309.
 Rammelsberg 505.
 Ramsay 96.
 Rankin 871.
 Ransom 513.
 Ransome 521, 524.
 Rapuzzi 1311.
 Raschig 1285, 1286.
 Rathgen 787.
 Rawson 1270.
 Rayleigh 92, 93.
 Rebs 1309.
 Recchi 1287.
 Regelsberger 533, 536.
 Regnault 694.
 Reibling 894.
 Reich 112, 443.
 Reichard 1067.
 Reichardt 1061.
 Reichel 433.
 Reichert 6.
 Reinhardt 128, 130, 131,
 141, 223, 224, 568, 738.
 Reinitzer 991.
 v. Reiss 227.
 Reiser 814.
 Retgers 806.
 Reuter 1314.
 Reverdin 1272.
 Reyehler 1048.
 Reyes 894.
 Richards 789.
 Richardson 859, 1271.
 Richter 112, 443, 1155,
 1312.
 Ricke 710.
 Ridsdale 528.
 Riedel 1321.
 Rieke 670, 676, 716.
 Rink 1329.
 Rinne 817, 945.
 van Rinsum 700.
 Rissom 1284, 1285, 1286.
 Rittener 778, 1148.
 Ritter 49, 802, 803.
 Rivot 332, 334.
 Rheden 1346.
 Rhodes 1059, 1334.
 Robert 1238.
 Roberts-Austen 116, 294.
 Rodewald 1241.
 Rodt 851, 949.
 Rössing 454.
 Rößler 257, 263, 272, 275,
 279, 386.
 Rohland 872, 886, 956.
 Rohmer 357, 448.
 Rollet 108.
 v. Romberg 1241.
 van Romburgh 1102.
 Ronnet 1075.
 Roozeboom 8.
 Roscoe 109, 521, 527.
 Rose 257, 285, 291, 293,
 318, 330, 362, 402, 406,
 412, 414, 415, 419, 428,
 430, 505, 515, 520, 522,
 751, 1059, 1079, 1283,
 1307.
 Rosenblatt 969, 1001,
 1014, 1032.
 Rosenbusch 733, 945.
 Rosenthaler 443, 1061.
 Rossel 1043, 1048, 1318,
 1322.
 Rossi 162, 746.
 Roth 696.
 Rothe 146, 162, 490, 506,
 540, 708, 852, 1043.
 Rothmund 1211.
 Rothschild 75, 78, 474, 548.
 Rotten 1319.
 Rowe 1260.
 Rowell 413.
 Rowland 80, 95, 114.

- Rubricius 173, 198, 199.
 Rudeloff 661, 760, 939.
 Rümpler 1088, 1104.
 Rüröp 435.
 Rüsberg 945.
 Rüst 388.
 Runge 100, 200.
 Runne 1061.
 Rupeau-Le Muthouard 1270.
 Rupp 1068, 1076, 1082.
 Russell 1108.
 Rutherford 92.
 Ruyter de Wildt 1086.
- Sabeck 617, 626.
 Sacher 388, 976, 1311.
 Sachs 1268.
 Sächsische Porzellanmanufaktur Meißen 665.
 Salas 268.
 Salomon 560.
 Salvaterra 1268.
 Sand 49.
 Sander 253, 1271.
 Sanger 441.
 Sarnström 176, 177, 179.
 Sauer 987, 989, 991, 995.
 Saussure 809.
 Scász 186.
 Schaffer 1309, 1328.
 Schaffgot 1026, 1028.
 Schaffgotsch 615, 867.
 Schaffner 462, 464, 467.
 Schalkvijk 1221.
 Scharff 1310, 1328.
 Schaper 1352.
 Scheele 508.
 Scheffler 579.
 Scheibler 771, 778, 779.
 Scheiding 1262.
 Scheidler 886.
 Scheiner 115.
 Schellbach 1294.
 Schenk 1308, 1310, 1328.
 Schertel 518.
 Schiedt 1076.
 Schiff 554, 1043, 1072, 1311.
 Schifferdecker 1326.
 Schiffner 416, 898.
 Schilling 464, 988.
 Schindler 223.
 Schirm 583, 615.
 Schirmeister 162.
 Schjerning 1181.
 Schlaud 1064.
 Schlegel 1221, 1222.
 Schleicher und Schüll 103, 394, 1070, 1074, 1178.
- Schleußner 105, 106.
 Schlicht 1192.
 Schlösing 744, 1009, 1092, 1104, 1110, 1212, 1310, 1333.
 Schloßberg 1311.
 Schmelk 285.
 Schmelzer 907, 911.
 Schmidt 300, 439, 872.
 — u. Co. 4.
 — und Haensch 83, 85, 86, 87.
 Schmitz 739.
 Schmöger 1195, 1197.
 Schnabel 413, 415, 460.
 Schneider 291, 299, 309, 312, 314, 316, 334, 455, 462, 464, 572.
 Schoch 772, 778, 779, 788, 795, 811, 829, 832, 840, 845, 846, 936, 962.
 Schochor 841.
 Schöffel 195.
 Schoeller 553, 583.
 Schönbein 1056, 1334.
 Schoene 39, 416, 599, 855, 1091.
 Scholl 517.
 Schopper 916, 928.
 Schott 80, 692, 717, 892, 898, 962, 987, 992.
 — und Genossen 125.
 Schrader 1306.
 Schrauth 553, 583.
 Schreiner 1108.
 Schrimpff 1219.
 Schryver 1229.
 Schuchard 1123.
 Schüick 494, 502, 1084, 1085.
 Schürmann 64, 66.
 Schuller 1096.
 Schulte 222, 227.
 Schulz 335, 383, 386, 466, 855.
 Schulze 599, 754, 1179, 1238, 1247, 1267, 1333.
 Schumacher 208.
 Schumann 639, 876.
 Schumm 81.
 Schweiger 725, 729.
 Schwalbe 1104, 1185, 1218, 1219.
 Schwarz 506, 554, 561, 987, 994, 1323.
 Schwarzschild 80.
 Schwarz 117.
 — u. Co. 988.
 Schwenke 997.
 Schwiening 1310.
- Scovell 1267.
 Seemann 295, 1015, 1016, 1026, 1065.
 Seger 599, 613, 618, 626, 630, 639, 710, 714, 751, 753, 759, 855.
 Seibert 182.
 Seidel 154, 448, 1078.
 Selkmann 1163.
 Setterberg 1043.
 Sévène 1309, 1320.
 Shepherd 871.
 Shrewsbury 1236.
 Shukoff 1230.
 Siedentopf 96, 109.
 Siedler 241, 396, 400.
 Siemens 1307.
 Siepermann 1061.
 Sieverts 665.
 Silberrad 1278.
 Silva 287.
 Simonis 606, 710, 715.
 Simpson 546, 548.
 Sims 271.
 Singer 967.
 Sire 265.
 Sjollema 620, 1162, 1163.
 Skey 284.
 Skrabal 129.
 Slaus 320.
 Slavik 205, 210.
 Smith 44, 45, 47, 49, 54, 58, 60, 61, 64, 70, 72, 75, 76, 194, 198, 199, 271, 299, 335, 343, 413, 740, 741, 866, 1003, 1012, 1028, 1281.
 Smitt 186.
 Snelling 1257, 1259.
 Söll 1165.
 Sörensen 128, 142, 195, 197, 860.
 Solonina 1283, 1284.
 Sommer 1285.
 Sorby 108.
 Soxhlet 1178.
 Späth 1188.
 Spengel 45.
 Sperry 378.
 Sperryolith 302.
 Spica 1294.
 Spilker 1228.
 Spiller 296.
 Spitz 968, 969, 970, 1013.
 Spoerhase 243, 244, 245.
 Springer 964, 965, 966, 967, 971, 972, 973, 974, 975, 978, 983, 984, 1022.
 Spuller 189, 506.

- Staatliches Materialprüfungsamt zu Berlin 358.
 Staatshüttenlaboratorium 246, 250, 252, 257, 280, 295, 382.
 Stähler 44, 666, 679.
 Stahl 347, 385, 404.
 Stamm 1306.
 Stanger 849, 866.
 Stanley 91, 117.
 Starke 731.
 Stas 265, 266, 267, 987, 991.
 Stead 23, 40.
 Steger 696, 670.
 Stehmann 198.
 Steiger 1321.
 Steinbrück 828, 907, 911.
 Steingräber 798.
 Steinheil Söhne 80, 94, 113.
 Steinkopf 81.
 Steinmann 304, 316.
 Stern 871, 872, 886.
 Stiepel 794.
 Stock 583, 586, 1306, 1309.
 Stohmann 254, 302, 1160, 1182.
 Storer 473.
 Storm 1257, 1260, 1273.
 Strigel 1181.
 Ströhlein u. Co. 138, 174, 187.
 Stromeyer 492.
 Stüber 1050.
 Sturm 1259.
 Stutzer 1084, 1125, 1143, 1157, 1165, 1181, 1201.
 Suchier 876.
 Süchting 1117.
 Sullivan 1012.
 Sulman 1221.
 Swoboda 1270.
 Sy 1294.
 Tacke 1117.
 Tafel 1232.
 Tammann 42, 117, 716.
 Tanner 112.
 Tannhäuser 818.
 Tatlock 587.
 Taurel 572.
 Tayet 1316.
 Taylor 583, 1012.
 Teisler 980.
 Telegrapheningenieur-bureau des Reichspost-amtes 727.
 Tesch 117.
 Tetmajer 646, 647, 798, 830, 842, 848, 881, 885, 895, 896, 897, 898, 910, 923, 937, 962.
 Thalen 79.
 Thiel 74.
 Thiele 451, 1285.
 Thiery 1335.
 Thörner 785, 838.
 Thomas 1294.
 Thomsen 868.
 Thomson 1264, 1312.
 Thornton 571.
 Thorp 93.
 Thorpe 441, 1333.
 Thüringer 302, 303.
 Tiemann 1247, 1267.
 Tighe 546.
 Tillmanns 948, 963.
 Timmermann 417, 420.
 Toepfer 90, 91, 95, 97, 103, 104, 105.
 Törnebohm 872, 874, 945.
 Tollens 1189, 1219.
 Tonindustrie-Laboratorium Berlin 629, 799, 800.
 Tookey 424, 436.
 Topf 976, 1311.
 Toulet 733.
 Traube 961.
 Trauzl 1275, 1282.
 Travers 81.
 Treadwell 49, 53, 58, 59, 62, 65, 69, 70, 72, 76, 128, 214, 330, 340, 362, 367, 389, 437, 439, 441, 453, 464, 485, 486, 496, 519, 520, 521, 523, 545, 569, 573, 576, 578, 735, 748, 969, 976, 979, 1003, 1011, 1014, 1017, 1029, 1032, 1060, 1081.
 Trenkner 315.
 Truninger 1084.
 Tschernoff 109, 110.
 Tscherny 841.
 Tscheuschner 749, 985, 987.
 Tschugaeff 300, 438, 493, 496, 538.
 Tucker 116.
 Twitchell 1237.
 Uhler 112.
 Ulex 323.
 Ulitzsch 1183.
 Ulke 257, 296, 346.
 Ullmann 284, 1171, 1201.
 Ulsch 1110, 1267.
 Ulzer 1340.
 United Alkali Comp. 1061.
 v. Unruh 1043.
 Urbain 80, 81, 117.
 Utescher 1288.
 Utz 1267, 1280.
 Valenta 80, 82, 100, 103, 105, 106, 112, 115, 116, 1251, 1346.
 Valton 109.
 Vanino 295.
 Vannier 422.
 Vannini 1043.
 Van't Hoff 8, 956.
 Varennes 1055.
 Vaubel 456.
 Velardi 1060.
 Verband für Materialprüfungen der Technik 799.
 Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche 1087, 1090, 1105, 1129, 1137, 1140, 1146, 1151, 1152, 1160, 1169, 1176, 1177, 1183.
 Verein der Kalkinteressen 789.
 Verein Deutscher Düngerefabrikanten 1136, 1137, 1151, 1152.
 Verein Deutscher Hochofenzementwerke 905.
 Verein Deutscher Kalkwerke 807, 833.
 Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten 832, 857, 859, 871, 895, 897, 905, 913, 962.
 Verein für Materialientech-niker 1305.
 Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf 3.
 Vereinigte Harzer Kalk-industrie 799.
 Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands 483.
 Verneuil 545.
 Versuchsstation zu Kopen-hagen 766.
 Vicat 825, 828, 884.
 Victor 221, 417, 419, 435, 436, 563.
 Viehoever 1055.
 Vieille 1254.
 Vignon 1219.

- Virgili 1206.
 Vita 158, 230.
 Vogel 82, 98, 108, 495, 1034,
 1037, 1040, 1045, 1048.
 Vogt 625, 626.
 Volhard 139, 194, 195, 198,
 226, 261, 264, 265, 272,
 298, 340, 368, 402, 424,
 441, 469, 505, 538, 1009,
 1060, 1080, 1082, 1083,
 1084, 1256.
 Vortmann 62, 72, 331, 1334.
- Wachsmuth 81.
 Wagenmann 75, 76, 78,
 202, 475, 531.
 Wagner 875, 1061, 1285,
 1341.
 Wahl 475.
 Wahnschaffe 1086, 1087,
 1095, 1108, 1112.
 Walden 1056.
 Waldner 117.
 Wallace 93.
 Waller 1056.
 Walther 796.
 Warmbrunn 483, 484.
 Warrington 1106.
 Warren 451.
 Warschauer 50.
 Wartha 1096.
 Watters 185.
 Watts 81, 734.
 Wdowiszewski 160, 200,
 202.
 Weber 301, 542, 545, 629,
 696, 748, 754, 987, 989,
 991, 993, 995.
 Wedding 109.
 Wedemeyer 1182, 1201.
 Weehuizen 1335.
 Weender 1182, 1183, 1184,
 1202.
 Weeren 1294.
 Weibull 1153.
 Weiffenbach 1347.
 Weill 279.
- Weinschenk 945.
 Weintraub 1248.
 Weiß 1247, 1267, 1279.
 Weller 569, 747.
 Wells 569.
 Welwart 436.
 Wenk 786.
 Wense 744.
 West 1284.
 Westfälisch-Anhaltische
 Sprengstoff-A.-G. 1256.
 Weston 1084.
 Westphal 643.
 Wetzel 700, 871.
 Wherry 1014, 1031.
 White 589, 894.
 Whitehead 257, 294, 296.
 Wiborgh 165, 228.
 Wiedemann 467.
 Wiederhold 1335.
 Wiernik 582.
 Wiesner 1340.
 Wiggin 499.
 Wilcox 1287.
 Wiley 1086.
 Wilfarth 1120, 1267.
 Wilhelmy 1096.
 Will 163, 771, 1256, 1273,
 1295, 1301, 1311.
 Willgerodt 1048.
 William 1074.
 Williams 1090, 1267.
 Willstätter 1046.
 Wilsing 80.
 Wimmer 80.
 Winkelblech 1344.
 Winkelmann 678, 692, 696,
 717.
 Winkler 230, 295, 319, 516,
 586, 791, 792.
 Winteler 592, 1212.
 Wirth 545, 1061.
 Wirtz 187.
 Wisley 116.
 Witt 1020, 1257.
 Witter 242, 280, 291, 293,
 295, 382, 395, 396, 435,
 436, 491, 499.
- Witzeck 1073, 1075.
 Wöhler 45, 138, 307.
 Wölbling 368, 374, 400,
 425, 426, 431, 442, 448,
 453, 454, 457.
 Wörle 970.
 Wogrinz 1238, 1288.
 Wohl 1247.
 Wolf 693.
 Wolff 139, 146, 147, 194,
 198, 550, 996, 1036,
 1106, 1109.
 Wologdine 664, 699, 700.
 Wolski 961.
 Wood 414, 415.
 Woodman 1317.
 Wortmann 1055.
 Woy 367.
 v. Wrochem 875, 876.
 Wülfing 109, 733, 945.
 Wüllner 696.
 Wüst 179.
 Wunder 302, 303.
 Wyrouboff 545.
- Zalomanoff 1094.
 Zeiß 6, 80, 94, 99, 105,
 108, 109, 111, 1280.
 Zengelis 134.
 Zenghelis 438.
 Zentralstelle für wissen-
 schaftliche Unter-
 suchungen in Neu-
 babelsberg 1252.
 Zerzog 110.
 Ziegler 38.
 Zimmermann 568, 738,
 1047, 1075.
 Zinnwerke Wilhelmsburg
 417.
 Ziurek 812.
 Zöllner 733.
 Zschimmer 968, 969,
 987.
 Zschokke 604, 624, 626.
 Zublema 73, 74.

Sachverzeichnis.

- Abbe-Fizeausches Dilatometer 679.
 Abbescher Komparator 105.
 Abbinden von Zement, Stoffe, welche das — beeinflussen 886.
 Abbindeprüfer nach Ritter 802.
 Abbindeverhältnisse hydraulischer Kalke 802.
 Abbindezeit bei Portland-Zement 883.
 Abbrände, Arsenbestimmung 443.
 Abdruckverfahren nach Heyn und Bauer zum Nachweis von Schwefel-seigerungen 26.
 Abel-Test für Sprengstoffe 1289.
 — — Stabilitätsprüfung von Nitrocellulose 1253.
 Abfallsäuren, Nitroglycerinbestimmung 1216.
 — Bestimmung der organischen Stoffe 1217.
 — der Sprengstoffindustrie 1216.
 Abmeßapparat für Bromsalzsäure nach Corleis 228.
 Abnutzungsbeständigkeit von Tonwaren und Porzellan 763.
 Absorptionsgröße des Bodens gegen Lösungen wichtigerer Pflanzennährstoffe, Bestimmung der — 1094.
 Absorptionskoeffizient des Bodens gegen Nährstofflösungen 1095.
 Absorptionsspektralanalyse 106.
 Absorptionsspektren 106.
 Absorptionsvorlage nach Wölbling 425.
 Abtreiben des güldischen Bleis 280.
 — — Werkbleis 254.
 Aceton für die Sprengstoffindustrie 1223.
 Acetylen 1034, 1047.
 — -Bestimmung, aus Calciumcarbid 1040.
 — — durch Titration des abgeschiedenen Acetylenkupfers 1047.
 —, — fremder Gase 1048.
 — Litergewicht 1039.
 — Phosphorwasserstoff, zulässige Menge 1047.
 — Phosphorwasserstoff-Bestimmung 1048.
 — Reagens auf schädliche Verunreinigungen im — nach Keppeler 1048.
 — Reduktion eines Volumens auf 15° und 760 mm 1040.
 — Schwefelwasserstoff-Bestimmung 1048.
 — Silicium-Bestimmung nach der Verbrennungsmethode 1051.
 — Verunreinigungen 1035.
 — Wasserstoffgehalt 1048.
 — zur Fällung von Palladium 317.
 Acidität des Bodens 1107.
 — — — Bestimmung nach Albert 1118.
 Adsorption von Tonwaren 667.
 Äquivalenzverhältnis-Berechnung zur Beurteilung von Scherben und Glasuren 749.
 Ätherapparat nach Corleis zur Trennung des Eisens von Tonerde und anderen Metallen 138.
 — nach König zur Trennung des Eisens von Tonerde und anderen Metallen 137.
 Ätherverfahren von Rothe zur Trennung des Eisens von Tonerde 136.
 Ätherverfahren zur Goldanalyse nach Mylius 288.
 Äthyläther für die Sprengstoffindustrie 1223.
 Äthylalkohol für die Sprengstoffindustrie 1223.
 Ätzalkalien in Cyankalium 1064.
 Ätzen von Metallen für metallographische Zwecke 5.
 Ätzkalk 793.
 — siehe auch Kalk, gebrannter.
 — Bestimmung in Thomasmehlen 1154.
 — — neben Calcium- und Magnesiumcarbonat nach Hendrick 783.
 Ätzmittel für metallographische Zwecke 5.
 Ätzversuche an Portlandzement 874.
 Akardit, Stabilisator für Sprengstoffe 1231.
 Alaun 591.
 Alfénide, Analyse 503.
 Alkalien-Bestimmung in Eisenerzen 153.
 — in Email 1028.
 — in Glas 1007.
 — in Tonen 615.

- Alkalien-Bestimmung in Tonwaren nach der Flußsäuremethode von Berzelius 740.
 — in Zement 864.
 — nach Lawrence Smith 741, 866.
- Alkalien, Einwirkung auf Glas 989.
 — indirekte Bestimmung 742.
- Alkalikalkgläser 985.
- Alkalinität des Glases, natürliche 992.
- Alkaloid-Bestimmung in Lupinen 1193.
- Alpakaneusilber, Analyse 501.
- Aluminatlauge 573.
- Aluminium 532.
 — siehe auch Tonerde.
 — Analysenmethode für Alt-Aluminium 541.
 — Bestimmung als Phosphat 138.
 — in Aluminiumsulfat 582.
 — in Eisen 206.
 — in Kryolith 574.
 — in metallischem Aluminium 536.
 — in Nickellegierungen 503.
 — in Zinklegierungen 479.
 — in Zinnlegierungen 431.
 — maßanalytisch 584.
 — Bestimmung von graphitischem (krystallinischem) Silicium 534.
 — Betriebsanalyse des Laboratoriums der Aluminium-Industrie A. G. Neuhausen 535.
 — Bleibestimmung 537.
 — des Handels, Verunreinigungen 532.
 — Eisenbestimmung 534.
 — für die Sprengstoffindustrie 1237.
 — Kohlenstoffbestimmung 536.
 — Kupferbestimmung 534.
 — Lote für —, Analyse 541.
 — Metallwertbestimmung 1238.
 — mikrochemischer Nachweis 787.
- Aluminium, Natriumbestimmung 536.
 — Phosphor-, Schwefel- und Arsenbestimmung 537.
 — Siliciumbestimmung 533.
 — spektralanalytische Untersuchung 116.
 — Stickstoffbestimmung 537.
 — technische Analyse 532.
- Aluminiumacetat 595.
- Aluminiumbronze für die Sprengstoffindustrie 1237.
- Aluminiumbronzen, Analyse 540.
- Aluminiumhydroxyd 592.
- Aluminiumlagerguß 541.
- Aluminiumlegierungen, Analyse 538.
- Aluminiummessing 542.
 — Analyse 376.
- Aluminiumoxyd 592.
 — in Eisenlegierungen 36.
 — siehe auch Tonerde.
- Aluminiumrhodanür 595.
- Aluminiumsalze 552.
 — für die Färberei 595.
- Aluminiumsulfat 579.
 — Bestimmung der freien Säure 588.
 — Eisenbestimmung 587.
 — Handelssorten 587.
 — Tonerdebestimmung 582.
- Aluminiumsulfatlösungen, spez. Gewichte 580.
- Amalgame, Quecksilberbestimmung 320.
- Ammonal 1237.
- Ammoncitratlösung für Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln 1130.
 — — — — nach Vorschrift der Landw. Versuchsstationen 1129.
- Ammongoldchlorid 566.
- Ammoniak-Bestimmung, Formaldehydmethode 1167.
 — in Rhodanammonium 1082.
- Ammoniak in Acetylen 1047, 1053.
- Ammoniakalaun 591.
- Ammoniakstickstoff-Bestimmung in Düngemitteln 1123.
 — — neben Salpeter- und organischem Stickstoff 1167.
 — im Boden 1109.
- Ammoniaksuperphosphate, Analyse 1166.
- Ammonmolybdatlösung für Phosphorsäurebestimmung 120, 157.
- Ammonoxalat für die Sprengstoffindustrie 1233.
- Ammonperchlorat 1211.
- Ammonrhodanid 1080.
 — als Indicator bei Titrationen mit Titanchlorür 1268.
 — siehe auch Rhodanammonium.
- Ammonsalpeter für die Sprengstoffindustrie 1208.
- Ammonsalpetersprengstoffe 1256.
- Ammonsulfat als Düngemittel 1164.
 —, Bestimmung von Rhodanid 1165.
- Ammonzinnchlorid 564.
- Amsler-Presse für die Prüfung von Zementen auf Druckfestigkeit 918.
- Analyse von Legierungen mit Hilfe des Eutektikums 13.
- Anglesit, Bleigehalt 379.
- Anhydrit 961.
- Anilin-Bestimmung in rauchschwachen Pulvern 1280.
- Anilinchlorhydrat zum Chloratnachweis 1206.
- Anlassen von Metallschliffen für metallographische Zwecke 5.
- Ansiedeprobe bei Silbererzen 246.
- Ansiedescherven 249.
- Antifriktionsmetalle, Analyse 422.
 — Bestimmung von Quecksilber 321.
- Antimon 452.
 —, Arsenbestimmung 451.
 — -Bestimmung als Antimontetroxyd 454.
 — — als Trisulfid 453.

- Antimon-Bestimmung in Antimonium crudum 458.
- — in Eisenerzen 153.
 - — in Email 1029.
 - — in Erzen und Schlacken 458.
 - — in Glas 1018.
 - — in Handelsblei 391.
 - — in Handelszinn 421.
 - — in Hartblei, titrimetrisch 396.
 - — in Kupfer 350, 353, 358.
 - — in Nickelseise 442.
 - — in technischem Blei, elektrolytisch 68.
 - — in technischem Kupfer, elektrolytisch 68.
 - — in technischem Zinn elektrolytisch 68.
 - — in Zink 471, 473.
 - — in Zinnlegierungen 423, 430.
 - — jodometrisch nach Mohr 454.
 - — maßanalytisch nach Györy mit Kaliumbromatlösung 442.
 - — Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs 455.
 - — — mit Kaliumbromat 455.
 - — titrimetrisch nach Gooch und Gruener 455.
 - elektrolytische Bestimmung 67.
 - goldhaltiges 299.
 - in Bronzen 372.
 - in Eisenerzen, Nachweis 121.
 - in Messing 378.
 - in Zinnsäure 37 $\frac{1}{2}$.
 - metallisches, Analyse 459.
 - reines, Analyse 460.
 - Schwefelbestimmung 460.
 - Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 67.
 - — von Arsen und Zinn 424, 455.
 - — von Gold 47.
 - — von Kupfer, elektrolytisch 54.
- Antimon-Trennung von Quecksilber, elektrolytisch 58.
- — von Silber, elektrolytisch 49, 50.
 - — von Wismut, elektrolytisch 61.
 - — von Zinn 1029.
 - — — elektrolytisch 65.
- Antimonammonfluorid 565.
- Antimonblei, Analyse 395.
- Silberbestimmung, trockene Probe 262.
- Antimonblüte 453.
- Antimonerze, Schwefelbestimmung 459.
- Antimonflecken, Unterscheidung von Arsenflecken 451, 456.
- Antimonfluorid-Ammonsulfat 565.
- Antimonglanz 452.
- Antimonhaltige Erze, Nickel- und Kobaltbestimmung 49.
- Antimonit 452.
- Antimonium crudum, Antimonbestimmung 458.
- Antimonkaliumoxalat 565.
- Antimonlegierungen, Analyse 461.
- Antimonnatriumfluorid 565.
- Antimonnatriumoxalat 565.
- Antimonnickel, Zusammensetzung 488.
- Antimonnickelglanz 488.
- Antimonocker 452.
- Antimonoxyd 564.
- Bestimmung neben Antimonsäure, titrimetrisch 455.
- Antimonoxyd, Weinsäurelöslichkeit 461.
- Antimonpräparate, Analyse 461.
- pharmazeutische, Arsennachweis 452.
- Antimonsäure, Bestimmung neben Antimonoxyd, titrimetrisch 455.
- Antimonsalz de Haen 565.
- Antimonsilber, Silbergehalt 246.
- Antimonstern 460.
- Antimontrisulfid für die Zündhölzerfabrikation 1310.
- Antimonverbindungen 564.
- für die Glasfabrikation 983.
- Antimonylkaliumtartrat 564.
- Antimonzinnerze 461.
- Apatite, Untersuchung 1147.
- Apparate für Schlämmanalyse 1091.
- Arabisches Gummi, siehe Gummi arabisches.
- Argantan, Analyse 501.
- Armblei, Silberbestimmung, trockene Probe 262.
- Arsen 438.
- Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat 440.
 - — als Silberarseniat 440.
 - — als Trisulfid 439.
 - — colorimetrisch 441.
 - — Destillationsmethode 447.
 - — gravimetrische Methoden 439, 449.
 - — in Aluminium 537.
 - — in Arsensinn 434.
 - — in Bleierzen 450.
 - — in Eisen 220.
 - — in Eisenerzen 153, 450.
 - — in Erzen, Speisen und Abbränden 443.
 - — in Fuchsin und arsenverdächtigen Farben 446.
 - — in Glas 1018.
 - — in Handelsblei 391.
 - — in Handelsnickel 500.
 - — in Handelszinn 421.
 - — in Hartblei 396.
 - — in Kiesabbränden 450.
 - — in Kupfer 350, 353, 356.
 - — in Kupfererzen 450.
 - — in Metallen 451.
 - — in Nickelseise 442.
 - — in Pyriten 450.
 - — in Raffinadkupfer 450.
 - — in Salz- und Schwefelsäure 447.
 - — in Schrot 398.
 - — in Silber-, Zinnerzen, Chromeisenstein, Speisen und Schlacken 450.

- Arsen-Bestimmung in
 Wismut 411.
 — — in Zementkupfer
 450.
 — — in Zink 471, 473.
 — — in Zinnlegierungen
 423, 431.
 — — jodometrisch nach
 Mohr 358.
 — — maßanalytische Me-
 thoden 441.
 — — maßanalytisch mit
 Kaliumbromatlösung
 442.
 — — — nach Györy 155.
 — — in Bronzen 372.
 — in Eisenerzen, Nach-
 weis 121.
 — in Messing 378.
 — in Phosphorbronze 374.
 — in Zinnsäure 372.
 — Nachweis 451.
 — — Lötrohrprobe 451.
 — — in Tapeten, Jalousien
 usw. nach dem Ver-
 fahren schwedischer
 Handelschemiker 452.
 — — neben viel Antimon
 451.
 — — und Bestimmung in
 Futterkalk 1199.
 — Trennung von Antimon
 67.
 — — — und Zinn 424,
 455.
 — — Cadmium, elektro-
 lytisch 70.
 — — — Kupfer, elektro-
 lytisch 54.
 — — — Nickel, elektro-
 lytisch 76.
 — — — Quecksilber,
 elektrolytisch 58.
 — — — Silber, elektro-
 lytisch 48, 50.
 — — — Wismut, elektro-
 lytisch 61.
 Arsenblei, Arsenbestim-
 mung 447.
 Arsenerze, Aufschließen
 nach Nissenson und
 Crotogino 444.
 — Zusammensetzung und
 Arsengehalt 439.
 Arsenfahlerze, Kupferge-
 halt 324.
 Arsenflecken, Unterschei-
 dung von Antimon-
 flecken 451, 456.
 Arsenglas, gelbes 446.
 Arsenglas, rotes 446.
 Arsenhaltige Eisenerze,
 Phosphorsäure-Bestim-
 mung 159.
 — Erze, Nickel- und
 Kobaltbestimmung 496.
 Arsenige Säure, maßana-
 lytische Bestimmung
 441.
 — — Titration mit Ka-
 liumbromatlösung 442.
 Arsenikalkies, Zusammen-
 setzung 439.
 Arsenikeisen, Zusammen-
 setzung 439.
 Arsenikglas, weißes 446.
 Arsenkiese, Silberbestim-
 mung 258.
 — Zusammensetzung 439.
 Arsenmehl 446.
 Arsennickelglanz, Zusam-
 mensetzung 488.
 Arsenopyrit, Zusammen-
 setzung 439.
 Arsensäure, jodometrische
 Bestimmung nach
 Rosenthaler 443.
 — titrimetrische Bestim-
 mung mit Uranlösung
 443.
 Arsenverbindungen für die
 Glasfabrikation 983.
 Arsenzinn, Analyse 434.
 Asbest für Phosphorsäure-
 bestimmung in Dünge-
 mitteln 1130.
 Atakamit 324.
 Atlasphosphat, Nachweis
 in Thomasmehl 1155.
 Atmometer zur Feststel-
 lung der Trockenfähig-
 keit der Luft 610.
 Auflösungsvermögen, Fest-
 stellung des — photo-
 graphischer Platten 113.
 Aufsaugervermögen des Bo-
 dens 1093.
 Auripigment 439.
 — Analyse 446.
 Ausdehnungskoeffizient,
 kubischer von Tonwa-
 ren, Berechnung auf
 Grund der Analyse 692.
 — mechanischer 718.
 — — von Tonwaren und
 Porzellan 673.
 Aushiebprobe 240.
 Autokollimationsmethode
 in der Spektroskopie
 92.
 Backenkluft 249.
 Bäder für galvanische Ver-
 goldung 286.
 Bakerphosphate, Analyse
 1148.
 Balancier zur Herstellung
 von Erzkapellen 254.
 Ballings maßanalytische
 Silberprobe für reinen
 Bleiglanz 260.
 Ballistit-Cordit, Testzeit
 für den Wärmetest in
 England 1293.
 Barium-Bestimmung in
 Eisenerzen 153.
 — — in Glas 1011.
 Barium in Legierung mit
 Blei 397.
 Bariumchlorat für Feuer-
 werkskörper 1339.
 Bariumnitrat siehe Baryt-
 salpeter.
 Bariumsulfat-Bestimmung
 in Erzen 548.
 Bariumsulfat, Löslichkeit
 in Salzsäure 548.
 Barnsteins Methode zur
 Bestimmung des Rein-
 proteins in Futtermit-
 teln 1180.
 Barrenprobe von Metallen
 240.
 Barrensilber, Silberbe-
 stimmung 271.
 — Untersuchung 272.
 Baryt für Glasindustrie
 975.
 Barytgläser, Analyse 1009.
 Barytsalpeter für die
 Sprengstoffindustrie
 1209.
 Batea 277.
 Battersea-Tiegel 306.
 Baugips 955.
 Baumaterialien, Feuerbe-
 ständigkeit 767.
 — Prüfung auf Frostbe-
 ständigkeit 766.
 Baumwolle für die Spreng-
 stoffindustrie 1217.
 — Mercerisierungsgrad
 1219.
 Bauschingers Tast-
 apparat 899.
 Bauxit, Analyse 567.
 Beissenhirtzsche Reak-
 tion auf substituierte
 Harnstoffe 1232.
 Belgische Probe für Blei-
 erze 381.

- Benetzungswärme des Bodens 1096.
Benzaldehydcyanhydrin neben Cyanwasserstoff 1061.
Benzidin zum Cyannachweis 1056, 1335.
— zur Wolframbestimmung in Stahl 215.
Benzidinchlorhydrat zur Bestimmung des Wolframs 510.
Benzinbrenner von Hoskin 240.
Benzol für die Sprengstoffindustrie 1226.
— Nitrierprobe 1226.
Bergmann-Junks Stabilitätsprüfung für Sprengstoffe 1295.
Berlinerblau, Untersuchung 1079.
Berlinerblaususpension zur Bestimmung der freien Ätzalkalien in Cyankalium 1064.
Beryll, spektralanalytische Untersuchung 112.
Bessemer-Verfahren, spektralanalytische Untersuchungen 109.
Beton, Biegefestigkeits-Prüfungsapparat 930.
— Druckprobe 950.
— Mischungsverhältnis 954.
— nachträgliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses von erhärtetem — 942.
— Vorschriften für die Prüfung 950.
Biegefestigkeit von Portland-Zement 925.
— von Tonwaren und Porzellan 760.
Bild z—t der Erstarrung von Legierungen 10.
Bildhauergips 955.
Bindevermögen der Tone 604.
Bittermandelwasser, Cyanbestimmung 1060.
Blättererz, Gold- und Bleigehalt 277.
Blattgold, unechtes, Analyse 376.
Blaubestimmung in Gasreinigungsmassen 1070.
Blaumassen 1069.
Blausäure 1059.
— -Bestimmung in Bohnen, Futtermitteln usw. 1192.
— — in Futtermitteln nach Arragon 1192.
— Nachweis in Futtermitteln 1192.
—, Pikrinsäurereagens zum Nachweis von — 1192.
— siehe auch Cyanwasserstoffsäure.
Blei 379.
— Analyse von Handelsblei 390.
— -Antimon-Erze, Zusammensetzung 380.
— —Legierungen, Probe-
nahme 241.
— -Bestimmung als Legierung mit Wood-Metall nach C. Rößler 386.
— — als Metall nach v. Schulz und Low 386.
— — als Sulfat 384.
— — als Superoxyd, elektrolytisch 388.
— — des löslichen Bleis in Glasuren 404.
— — in Aluminium 537.
— — in Bronzen 369.
— — in Eisenerzen 153.
— — in Email 1032.
— — in Glas 1010.
— — in Handelszink 472.
— — in Handelszinn 420.
— — in Kupfer 350, 353.
— — in Kupfererzen nach der schwedischen Kupferprobe 327.
— — in Wismut 412.
— — in Zink 470, 472.
— — in Zinkerzen 469.
— — in Zinnlegierungen 429, 430, 432.
— — maßanalytisch, Beebes Ferrocyanalliummethode 389.
— — — Chromatmethode 390.
— — — nach Alexander, Molybdatmethode 388.
— elektrolytische Bestimmung 61.
— -Gold-Legierungen 299.
— güldisches, Abtreiben 280.
— im Boden 1113.
Blei in Bronzen 372.
— in Eisenerzen, Nachweis 120.
— Nachweis geringer Mengen in Email 1032.
— — in Glas 998.
— neben Zinnoxid und Kieselsäure in Gläsern 1020.
— raffiniertes, Analyse 390.
— Silberbestimmung in technischem —, elektrolytisch 50.
— technisches, Bestimmung von Antimon, elektrolytisch 68.
— — Kupferbestimmung, elektrolytisch 56.
— Titration von Bleisulfat in Ammonacetatlösung nach der Molybdatmethode von Alexander 327.
— Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 63.
— — — Cadmium, elektrolytisch 70.
— — — Kupfer, elektrolytisch 53.
— — — Nickel, elektrolytisch 76.
— — — Quecksilber, elektrolytisch 58.
— — — Silber, elektrolytisch 49.
— — — Wismut 405, 409.
— — — elektrolytisch 61.
— — — Zink, elektrolytisch 73.
— — — Zinn 63.
— — — elektrolytisch 65.
— -Zinn-Legierungen 398.
Bleiacetat 560.
Bleiacid, Untersuchung 1284.
Bleiaschen 403.
Bleiblockprobe von Trauzl 1275.
Bleichromat 561.
— Bestimmung der Chromsäure 506.
Bleierze 379.
— Arsenbestimmung 450.
— Bemusterung 380.
— Bleibestimmung als Metall 386.

- Bleierze, Bleibestimmung als Sulfat 384.
 — — belgische Probe 381.
 — — die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel 381.
 — — elektrolitisch 388.
 — — gewichtsanalytisch 384.
 — — maßanalytisch, Beebes Ferrocyankaliummethode 389.
 — — — Chromatmethode 390.
 — — — nach Alexander, Molybdatmethode 388.
 — — mit Wood-Metall nach C. Rößler 386.
 — — nach v. Schulz und Low 386.
 — geröstete, Analyse 403.
 — nasse Bleiprobe 383.
 — probieren 253.
 — trockene Bleiprobe 381.
 — wismutarme, Wismutbestimmung 408.
 Bleiessig, Essigsäurebestimmung 560.
 Bleigehalt in Verzinnung 422.
 Bleigesetz, Prüfung von Glasuren nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
 Bleigläser 986.
 — Analyse 1009.
 — Widerstandsfähigkeit gegen Wasser 991.
 Bleiglätte, Analyse 403.
 — für Tiegelprobe bei Silbererzen 251.
 — Kupferbestimmung, colorimetrisch 343.
 — Prüfung auf Silber 272.
 Bleiglanz, Bleigehalt 379.
 — maßanalytische Silberprobe nach Balling 260.
 Bleiglasuren, Bestimmung des löslichen Bleis 404.
 Bleihaltige Rückstände, Molybdänbestimmung 530.
 Bleikönige 250.
 Bleikrätzen, Analyse 403.
 Bleikrystall, echter 986.
 Bleilegerungen mit Natrium, Calcium und Barium 397.
 Bleinatrium 397.
 Bleinitrat 561.
 — für die Zündhölzchenfabrikation 1312.
 Bleioxyd für die Glasfabrikation 975.
 Bleiprobe bei der schwedischen Methode von Kupfererzen 327.
 Bleisalze 560.
 Bleischlacken, Analyse 401.
 Bleispeisen, Analyse 401.
 — Aufschließen 385.
 Bleistein, Analyse 401.
 Bleisteine, Schwefelbestimmung 347.
 Bleisulfat 561.
 Bleisuperoxyd für die Zündhölzchenfabrikation 1311.
 Bleithiosulfat für die Zündhölzchenfabrikation 1310.
 Bleiweiß für Tiegelprobe bei Silbererzen 251.
 — Prüfung auf Silber 272.
 Bleizucker 560.
 — brauner 560.
 Blicksilber, Silberbestimmung 262.
 — Trennung des Silbers von Gold 298.
 — Untersuchung 272.
 — Wismutbestimmung 408.
 Blitzlichtpulver 1346.
 Blumendraht als Ursubstanz für Permanganatlösung 128.
 Blutlaugensalz, gelbes 1069.
 — rotes 1077.
 Blutmehl, Analyse 1158.
 Boden 1086.
 — Absorptionsgröße gegen Lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe, Bestimmung 1094.
 — Absorptionskoeffizient gegen Nährstofflösungen 1095.
 — Aciditätsbestimmung 1107.
 — Ammoniakstickstoff 1109.
 — Aufsaugvermögen, Bestimmung 1093.
 — Benetzungswärme 1096.
 — Bestimmung der Bodenkolloide 1096.
 Boden, Blei 1113.
 — Capillaritätsbestimmung 1093.
 — chemische Untersuchung 1096.
 — Chloride 1111.
 — Eisenoxydul 1112.
 — — Nachweis 1118.
 — Humus 1105.
 — Humusstickstoff 1107.
 — hygroskopisches Wasser 1104.
 — Kalibestimmung 1101.
 — katalytische Kraft 1114.
 — Kohlensäure 1108.
 — Kupfer 1113.
 — löslicher Humus 1107.
 — Mineralstoffe, Bestimmung 1116.
 — pflanzenschädliche Stoffe 1118.
 — Phosphorsäurebestimmung 1102.
 — Physikalische Untersuchung 1093.
 — Reaktion des — 1107.
 — Salpetersäurestickstoff 1110.
 — Schwefel 1111.
 — Schwefeleisen 1119.
 — Stickstoff 1109.
 — Tonbestimmung nach Arntz 1092.
 — wasserfassende Kraft, Bestimmung 1094.
 — Wasserkapazitätsbestimmung 1094.
 — Zink 1114.
 Bodenacidität, Bestimmung nach Albert 1118.
 Bodenkörner, Einteilung 1090.
 Bodenkolloide, Bestimmung 1096.
 Bodesche Quecksilberwage 1241.
 Boches Hammerapparat 909.
 Bohnen, ausländische, Blausäurebestimmung 1192.
 Bor, spektralanalytische Untersuchung 117.
 Borate, Bestimmung der Borsäure 969.
 Borate, natürliche 970.
 — zur Glasfabrikation 967.
 Borax, alkalimetrische Titration 970.

- Borax, Borsäurebestimmung 969.
 — für Glasindustrie 969.
 — roher, Verunreinigungen 969.
 Boraxglas für Ansiedeproben 249.
 Borsatz 970.
 Borocalcit 970.
 Boronatrocalcit 970.
 Borsäureanhydrid siehe auch Borsäure.
 Borsäure-Bestimmung in Boraten nach Rosenblatt-Gooch 969.
 — — in Email 1031.
 — — in Gläsern 1013.
 — — in Silicaten 1013.
 — Bindung durch Natriumwolframat 1014.
 — für die Glasfabrikation 967.
 — maßanalytische Bestimmung 968.
 — Nachweis in Glas 1001.
 — rohe, Verunreinigungen 968.
 Borsäurehaltige Gläser, Analyse 1013.
 Boulangerit, Zusammensetzung 380.
 Bournonit, Aufschließen 385.
 — Kupferbestimmung 346.
 Brandfarbe der Tone 612.
 Brandgeschosse, Satz für — 1345.
 Brandsätze für Feuerwerkskörper 1345.
 Brandsilber, Silberbestimmung 262.
 — Untersuchung 272.
 Braunbleierz, Bleigehalt 380.
 Brauneisenstein, Bestimmung von Vanadin 150.
 Braunstein für die Zündhölzchenfabrikation 1312.
 Brechweinstein 564.
 — Analyse 461.
 — -Ersatzmittel 564.
 Brennschwindung der Tone 612.
 Brisanzprobe für Sprengmittel 1275.
 Britannia-Metall, Analyse 422.
- Bromat, Nachweis in Kaliumchlorat 1210.
 Bromierungsprobe bei Toluol 1227.
 Bromsalzsäure, Abmeßapparat für — 228.
 — für Schwefelbestimmung in Eisen 228.
 — -Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Eisen 227.
 Bromsilber, Trennung von Cyansilber 1057.
 Bromwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure 1057, 1058, 1060.
 Bronzen 369.
 — Mangannachweis 372.
 — metallographische Prüfung 31.
 — Verunreinigungen der bei der Analyse von — abgeschiedenen Zinnsäure 372.
 — Zinnsäurebestimmung 34.
 Bronzepulver 376.
 Brunnenröhren, Prüfung auf Sickerfähigkeit 768.
 Buckblech für Ansiedeprobe 250.
 Bueb-Verfahren, Analyse des Cyanschlammes 1074.
 Bülowische Reaktion für substituierte Harnstoffe 1232.
 Buntkupferkies 324.
- Cadmium 484.
 — Analyse des Handelsmetalls 486.
 — -Bestimmung 485.
 — — in Handelsblei 392.
 — — in Zink 470, 472.
 — — in technischem Zink, elektrolytisch 71.
 — elektrolytische Bestimmung 69.
 — in Goldlegierungen 299.
 — Quartation mit — nach Balling 298.
 — Trennung von anderen Metallen 485.
 — — — — — elektrolytisch 70.
 — — von Gold, elektrolytisch 48.
- Cadmium, Trennung von Kupfer nach A. W. Hoffmann 273.
 — — von Nickel, elektrolytisch 76.
 — — von Silber, elektrolytisch 50.
 — — von Zink, elektrolytisch 73.
 Cadmiumamalgam 487.
 — Bestimmung des Quecksilbers 321.
 Cadmiumhaltige Zinkerze und Hüttenprodukte, Analyse 486.
 Cadmiumlegierungen, Analyse 487.
 Cadmiumselenid für Glasfabrikation 982.
 Calavarit, Gold- und Silbergehalt 276.
 Calcimeter nach Baur-Cramer 779.
 — nach Scheibler-Dietrich 778.
 Calcium-Bestimmung in fluorhaltigem Email 1028.
 — -Bleilegierung 397.
 — spektralanalytische Ermittlung in Ferrosilicium 116.
 Calciumcarbid 1034.
 — Acetylenbestimmung 1043.
 — Apparat von Caro zur Bestimmung der Gasausbeute bei der Totalvergasung 1042.
 — Carbonatbestimmung 1047.
 — des Handels, Zusammensetzung 1035.
 — Gasausbeute 1038.
 — Gesamtanalyse 1045.
 — in Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) 1083.
 — Phosphorbestimmung 1045.
 — Probenahme 1036.
 — Schwefelbestimmung 1046.
 — Siliciumbestimmung 1045.
 — zur Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit 942.
 Calciumcarbonat, Bestimmung von Ätzkalk neben — 783.
 Calciumcyanamid 1083.

- Calciumcyanamid siehe auch Kalkstickstoff.
- Calciumhydroxyd 796.
- pulverförmiges 800.
- Calciumorthoplumbat für die Zündhölzchenfabrikation 1310.
- Calciumoxyd, Bestimmung neben Calciumcarbonat 783.
- Calciumplumbat für die Zündhölzchenfabrikation 1319.
- Campher-Bestimmung in rauchschwachen Pulvern 1279.
- Campher in der Sprengstoffindustrie 1230.
- Trennung von Diphenylamin und Anilin 1281.
- Capillarität des Bodens, Bestimmung 1093.
- Capillarviscosimeter von Ostwald 1252.
- Carbamide, substituierte als Stabilisatoren für Sprengstoffe 1231.
- Carbidkohle, Bestimmung in Eisen 193.
- in Eisen 176.
- Carbonat in Cyankalium 1064.
- Carbonate, Bestimmung in Calciumcarbid 1046.
- Carbonylferrocyanid in Ferrocyanium 1077.
- Carnotit, Analyse 517.
- Uranbestimmung 525.
- Vanadinbestimmung 525.
- Vanadingehalt 518.
- Zusammensetzung 515.
- Carnots colorimetrische Goldprobe 285.
- Celluloid, Campherbestimmung 1280.
- Cellulose, Ermittlung des Bleichgrades 1219.
- für die Sprengstoffindustrie 1217.
- Holzgummibestimmung 1219.
- Kupferzahl Schwalbe-Vignon 1219.
- Cellulosenitrate 1244.
- siehe auch Nitrocellulose.
- Centralit I. und II. als Stabilisatoren für Sprengstoffe 1231.
- Cervantit 452.
- Chemische Apparate, Prüfung auf inneren Druck 760.
- Chemische Gefäße, Prüfung auf Flüssigkeitsdichte (Kochsalzprobe) 768.
- Chemische Geräte, Prüfung der Glasur auf chemische Resistenz 755.
- Chiddy-Methode bei der Goldextraktion 284.
- Chilialpeter als Düngemittel 1161.
- für die Sprengstoffindustrie 1208.
- Chinchaguano, Analyse 1156.
- Chiolith 979.
- Chlorat siehe auch Kaliumchlorat.
- Chlorat-Bestimmung in Chilialpeter 1163.
- — in Kalialpeter 1205.
- — in Kaliumchlorat 1210.
- Nachweis in Perchlorat 1211.
- — sehr geringer Mengen 1206.
- Chlorate, Bestimmung in gewerblichen Sprengmitteln 1258, 1260.
- Chlorationsverfahren von Plattner für Golderze 283.
- Chloratsprengstoffe 1256.
- Chloraufschluß von Ferrosilicium, Ferrochrom zur Kohlenstoffbestimmung 180.
- Chlor-Bestimmung in Zementkupfer 363.
- Chlorbromsilber, Silbergehalt 246.
- Chlorhydrin für die Sprengstoffindustrie 1222.
- Chloride, Bestimmung in Glas 1021.
- — in Zinkaschen 483.
- in Cyankalium 1065.
- Nachweis in Glas 1002.
- neben Cyaniden und Rhodaniden 1082.
- neben Rhodaniden 1081.
- Chlorion-Bestimmung in Salmiakschlacken 484.
- Chlorpropylenglykol 1222.
- Chlorsilber, Trennung von Cyansilber 1057.
- Wiedergewinnung des Silbers 274.
- Chlortrimethylenglykol 1222.
- Chlorzink 558.
- -Lösungen, Spez. Gewichte 558.
- Chlorzinn, fest 563.
- flüssig 563.
- Chrom 505.
- -Bestimmung in Aluminiumlegierungen 539.
- — in Chromaten 553.
- — in Chromerz 506.
- — in Chromisalzen 552.
- — in Chromstahl 208.
- — in Eisen 207.
- — — bei Gegenwart von Molybdän 212.
- — — bei Gegenwart von Wolfram 210.
- — — neben Vanadin 213.
- — in Eisenerzen 149.
- — in Ferrochrom (Chromeisen) 207.
- — in Schnelldrehstahl 219.
- — neben Vanadin 219.
- in Eisenerzen, Nachweis 121.
- maßanalytische Bestimmung 149.
- Nachweis 506.
- Chromalaun 556.
- Chromat-Bestimmung neben Chromoxyd 506.
- Chromat, Titration 149.
- Chromate, Chrombestimmung 553.
- Titration 506.
- Chrombeizen für Färberei 556.
- Chromeisen, Bestimmung des Chroms 207.
- Chromeisenstein, Arsenbestimmung 450.
- Aufschließen 149.
- vollständige Untersuchung 150.
- Zusammensetzung 505.
- Chromfluorid 556.
- Chromgelb 561.

- Chromisalze, Chrombestimmung 552.
 Chromkali 555.
 Chromnatron 556.
 Chromnickelstahl, Bestimmung des Nickels, elektroanalytisch 78.
 Chromorange 561.
 Chromoxyd-Bestimmung neben Chromat 506.
 Chromsäure-Bestimmung 553.
 — — in Bleichromat 561.
 Chromsäure, Nachweis neben Vanadinsäure 519.
 Chromsalze 552.
 Chromsaurer Kalium, doppelt 555.
 — — gelbes 554.
 Chromstahl, Bestimmung des Chroms 208.
 Chromstähle, wolfram- und vanadinhaltige, Bestimmung des Chroms 210.
 Chromverbindungen für Glasfabrikation 982.
 Citratlösliche Phosphorsäure, Bestimmung in Superphosphaten 1151.
 — — — in Thomasmehlen 1153.
 Citronensäurelösung für Phosphorsäurebestimmung 1127.
 Codein zum Selenachweis 1000.
 Colorimeter für Kohlenstoff-Bestimmung in Eisen 190.
 Colorimetrische Goldprobe von Carnot 285.
 — Kohlenstoff-Bestimmung in Eisen nach Eggertz 188.
 — Platinbestimmung nach Lothar Wöhler 307.
 Cordit, Ermittlung der flüchtigen Stoffe 1278.
 — Stabilitätsprüfung in England 1299.
 Corleis-Ätherapparat zur Trennung des Eisens von Tonerde und anderen Metallen 138.
 Corleiskolben zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen 178.
 Corleisscher Abmeßapparat für Bromsalzsäure 228.
 Cornu-Hartmannsche Formeln 102.
 c-t-Bild, Auswertung nach den Regeln der Phasenlehre 42.
 — der Erstarrung von Legierungen 11.
 — zur Erkennung chemischer Verbindungen in Legierungen 42.
 Cupferron, Fällungsmittel für Eisen und Kupfer 548.
 — zur Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure 571.
 Cuprit 324.
 Cupro-Descloizit, Vanadinbestimmung 523.
 — — Zusammensetzung 518.
 Cyanamid, Bestimmung 1083.
 — in Cyankalium 1066.
 Cyanamidverbindungen 1083.
 Cyanammonium 1068.
 Cyan-Bestimmung neben Cyanwasserstoff 1059.
 Cyanat in Cyankalium 1065.
 Cyanid, freies, Bestimmung in galvanischen Lösungen 1067.
 Cyanidbriketts 1067.
 Cyanide, Bestimmung in Kalkstickstoff 1085.
 — Cyanbestimmung 1057.
 — der Erdalkalien 1068.
 — einfache 1057.
 — komplexe 1069, 1079.
 — neben Ferricyan 1078.
 — neben Rhodaniden und Chloriden 1082.
 Cyanidlaugen für Goldextraktion, Untersuchung 284.
 — zinkhaltige, Titration 1063.
 Cyankalium 1061.
 — Analyse 1062.
 — — bei Anwesenheit von Sulfiden 1063.
 — Bestimmung in Silberbädern 273.
 Cyankalium, Chloridbestimmung 1065.
 — Cyanamidbestimmung 1066.
 — Cyanatbestimmung 1065.
 — Ferrocyanbestimmung 1066.
 — in Goldbädern, Bestimmung 287.
 — Schwefelbestimmung 1066.
 — Titration mit Kupfersulfatlösung 1063.
 — Verunreinigungen 1063.
 Cyannatrium 1067.
 Cyanquecksilber 1068.
 Cyansäure neben Cyanwasserstoff 1060, 1065.
 Cyanschamm 1070.
 — Analyse 1074.
 Cyanschammpreßgut 1070.
 Cyansilber, Trennung von Halogensilber 1057.
 Cyanverbindungen, Jodstärkereaktion von Schönbein-Kobert 1334.
 — Nachweis 1054.
 — — in Zündmassen 1333.
 — Nitroprussidnatriumreaktion von Vortmann 1334.
 — Rhodanreaktion von Liebig 1334.
 Cyanwasserstoff-Bestimmung, gewichtsanalytisch 1057.
 — — jodometrisch 1058, 1059, 1063.
 — — maßanalytische Methode nach Liebig 1058.
 — — neben Cyan 1059.
 — — neben Halogenwasserstoffsäuren 1057, 1058, 1060, 1065.
 — — neben Salzsäure 1060.
 — — neben Benzaldehydcyanhydrin 1061.
 — — neben Cyansäure 1060, 1065.
 — — neben Rhodanwasserstoff 1060.
 Cyanwasserstoffsäure 1059.
 — neben Rhodan- und Ferrocyanwasserstoffsäure 1082.
 — siehe auch Blausäure.

- Dachdeckungsmaterialien, Prüfung auf Wassersaugfähigkeit 768.
 Dachschiefer, Imbibitions- und Verwitterungsversuch 770.
 — Prüfung 770.
 Dampfdarre nach Mac l a y zur Zementprüfung 895.
 Dampfspannungstest nach Dupré für Nitrocellulose 1298.
 Delta-Metall 376.
 — — Manganbestimmung 368.
 Descloizit, Vanadinbestimmung 523.
 — Zusammensetzung 518.
 Deutsche Probe zur Stabilitätsprüfung von Sprengstoffen 1294.
 „Deutscher Test“ für Stabilitätsprüfung von Nitrocellulose 1254.
 De ville ofen 710.
 Dextrin-Bestimmung in Futtermitteln 1189.
 Dextrin für die Zündwarenfabrikation 1314.
 — Untersuchung 1314.
 Diäthyl-diphenylharnstoff als Stabilisator für Sprengstoffe 1231.
 Dialyse, Durchlässigkeit von Tonwaren für — 665.
 Diaphragmen-Prüfung von Tonwaren 720.
 Dichte von Tonwaren und Porzellan 638.
 Dichtigkeitsmesser von Bianchi für Schwarzpulver 1239.
 — von Bode für Schwarzpulver 1239.
 Dicyandiamid-Bestimmung 1084.
 — — in Kalkstickstoff 1165.
 Dielektrizitätskonstante von Tonwaren und Porzellan 731.
 Dilatometer nach Abbe-Fizeau 679.
 Dimethylanilin für die Sprengstoffindustrie 1230.
 Dimethyldiphenylharnstoff als Stabilisator für Sprengstoffe 1231.
- α -Dimethylglyoxim als Indikator für Cyanidtitrationen 1067.
 — als Reagens auf Nickel 493, 496.
 — zum Zinnachweis 438.
 — zur Bestimmung von Nickel in Eisen 201.
 Dinitrobenzol 1271.
 — Nachweis 1272.
 Dinitrochlorhydrin 1256.
 Dinitrophenol, Trennung von Pikrinsäure 1270.
 Dinitrotoluol, Unterscheidung von Trinitrotoluol 1273.
 — Untersuchung 1271.
 Diphenylamin als Stabilisator für Sprengstoffe 1231.
 — Bestimmung als Tetra-bromdiphenylamin 1280.
 — -Bestimmung in rauchschwachen Pulvern 1280.
 — Trennung von Campher 1281.
 — zur Stabilisierung von rotem Phosphor 1307.
 Diphenylharnstoff als Stabilisator für Sprengstoffe 1231.
 Dokimastische Goldprobe 287.
 Dolomit als Zuschlag für Eisenerze 163.
 Dolomitenkalk 833.
 Dolomitzement 845.
 Doppelantimonfluorid 565.
 Doppelchlorzinn 563.
 Doppelgitterspektrograph von Schmidt und Haensch 114.
 Doppelsuperphosphate 1127.
 — Analyse 1150.
 Druckfestigkeit für Kalk 811.
 — von Tonwaren und Porzellan 758.
 — von Traß 822.
 — von Zementen 918.
 Düngemittel, allgemeine Bestimmungen für die Untersuchung 1146.
 — Ammoniakstickstoffbestimmung 1123.
- Düngemittel, Bestimmung von organischem Stickstoff neben Salpeter 1122.
 — Eisenoxydbestimmung 1140.
 — Feuchtigkeitsbestimmung 1147.
 — Fluorbestimmung 1143.
 — Kalibestimmung 1139.
 — künstliche 1120.
 — Phosphorsäurebestimmung 1125.
 — — Eisencitratmethode 1137.
 — Probenahme 1171.
 — Salpeterstickstoffbestimmung 1124.
 — Stickstoffbestimmung 1120.
 — Tonerdebestimmung 1140.
 — v. Lorenzsche Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure 1132.
 — Vorbereitung der Proben 1146.
 — Vorschriften für die Untersuchung der Fabrikate und Rohmaterialien der Düngerfabrikation im internationalen Großhandel 1171.
 Düngergemische, Analyse 1166.
 Dünnensande 806.
 Duprés Methode zur Bestimmung des Perchlors in Salpeter 1206.
 Duraluminium, spektralanalytische Prüfung seiner Zusammensetzung 116.
 Durana, Analyse 376.
 Durchgangswiderstand von Tonwaren und Porzellan 727.
 Durchlässigkeit von Tonwaren für Osmose und Dialyse 665.
 Durchschlagsfestigkeit von Tonwaren und Porzellan gegen Elektrizität 728.
 Dynamidon 711.
 Dynamite 1256.
 — siehe auch Sprenggelatine und Gelatinedynamit.

- Dynamite, Verpuffungs-
temperatur-Bestimmung 1264.
Dynamitglycerin 1220.
- Edelmetalle, Bestimmung
in Schwarzkupfer, Kupfer-
stein, Zink und zinkischen
Hüttenprodukten 259.
- Ederische Legierung 101.
Eichmetall 376.
Einguß für Tiegelprobe 254.
Einmachttöpfe, Prüfung auf
Flüssigkeitsdichte
(Kochsalzprobe) 768.
Eintränkprobe bei Silber-
erzen 246.
Eisen 118.
Eisen-Aluminium-Legie-
rungen 539.
- Eisen, Bestimmung durch
Fällung mit Nitroso-
naphthol 856.
— — in Aluminium 534.
— — in Bronzen 370.
— — in Eisenerzen, Ka-
liumbichromatverfahren 134.
— — — — nach Rein-
hardt 131.
— — — — Permanga-
natverfahren 127.
— — — — Zinnchlorür-
verfahren 132.
— — in fluorhaltigem
Email 1027.
— — in Handelsblei 393.
— — in Handelsnickel
500.
— — in Handelszinn 421.
— — in Kryolith 576.
— — in Kupfer 352, 354.
— — in Mangankupfer
368.
— — in Nickellegierungen
503.
— — in Sand 966.
— — in Schlacken 856.
— — in Zement 861, 863.
— — in Zink 471, 472.
— — in Zinkerzen 469.
— — in Zinnlegierungen
429.
- , Bestimmung von Alu-
minium 206.
— von Arsen 220.
— von Carbidkohle
193.
- Eisen, Bestimmung von
Chrom 207.
— — — — in Gegenwart
von Molybdän 212.
— — — — in Gegenwart
von Wolfram 210.
— — von Chrom neben
Vanadin 213.
— — von Graphit und
Temperkohle 192.
— — von Härtungskohle
193.
— — von Kobalt 205.
— — von Kohlenstoff
durch Verbrennung des
Eisens auf nassem Wege
nach Sarnström 176.
— — von Kohlenstoff
durch Verbrennung des
Eisens im Sauerstoff
181.
— — — — durch Weglö-
sen des Eisens und
nachfolgende Verbren-
nung des Rückstandes
180.
— — — — — colorimetrisch
nach Eggertz 188.
— — — — — nach Mars-
Wirtz 187.
— — von Kupfer 220.
— — von Mangan nach
dem Persulfatverfahren
198.
— — — — nach dem
Wismutatverfahren
200.
— — — — — nach Hampe
196.
— — — — — nach Vol-
hard-Wolff 194.
— — von Molybdän 216.
— — von Nickel, elektro-
lytisch 205.
— — — — — maßanaly-
tisch mit Cyankalium
203.
— — — — — mit Dicyan-
diamidinsulfat 203.
— — — — — mit Dime-
thylglyoxim nach
Brunck 201.
— — von Phosphor 228.
— — — — — titrimetrisch
229.
— — von Sauerstoff 232.
— — von Schwefel 222.
— — — — — Bromsalz-
säureverfahren 227.
- Eisen, Bestimmung von
Schwefel, Leitverfah-
ren 227.
— — — — — Wiborghs
Färbungsverfahren 228.
— — von Silicium 173.
— — von Stickstoff 234.
— — von Titan 175.
— — von Vanadium 218.
— — von Wolfram 214.
— — von Zinn 221.
—, Graphit-Bestimmung,
Probenahme 34.
— in Platinschwamm 313.
— metallisches, Bestim-
mung in reduziertem
Erz 167.
— neben Platinmetallen
309.
— -Nickel-Legierungen,
Analyse 504.
— Nitrid 234.
— Phosphorreicherungen,
Nachweis 21.
— Probenahme 169.
— reines, Herstellung 424.
— spektralanalytische
Untersuchungen an ge-
schmolzenem — 110.
— Titration in saurer
Lösung nach Frese-
nius 1142.
— Trennung von Gold,
elektroanalytisch 48.
— — von Mangan 144.
— — von Nickel und Ko-
balt 490.
— — von Silber, elektro-
lytisch 49.
— — von Tonerde 840.
— — — — — mittels des
Ätherverfahrens nach
Rothe 136.
— — von Zink, elektro-
lytisch 72.
— Untersuchung des —
169.
— wolframhaltiges, Koh-
lenstoffbestimmung un-
ter Aufschluß mit Chlor
180.
Eisenacetate 551.
Eisenaun 550.
Eisenammoniakalaun 550.
Eisenbeize für Färberei
550.
Eisenbeton, Vorschriften
für die Prüfung 950.
Eisencarbid 17.

- Eisencarbid, Nachweis in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen 39.
 Eisenchlorid 551.
 — -Lösungen, Spez. Gewichte 551.
 Eisencitratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln 1137.
 Eisendraht der Felten und Guillaume-Lahmeyerwerke für die Titerstellung von Permanganatlösungen 129.
 Eisenerze, Antimonnachweis 121.
 — Arsenbestimmung 450.
 — Arsenachweis 121.
 — Bestimmung der Kieselsäure 126.
 — der Phosphorsäure 156.
 — — des Eisens, Bichromatmethode 134.
 — — — Permanganatverfahren 127.
 — — — Zinnchlorürverfahren 132.
 — — des Glühverlustes 124.
 — — des unlöslichen Rückstandes 126.
 — — des Wassers 124.
 — — von Alkalien 153.
 — — von Antimon 153.
 — — von Arsen 153.
 — — von Barium 153.
 — — von Blei 153.
 — — von Chrom 149.
 — — von Eisenoxyd neben Eisenoxydul 135.
 — — — und Tonerde 135.
 — — von Kalk 151.
 — — von Kobalt 150.
 — — von Kohlendioxyd 163.
 — — von Kupfer 153.
 — — von Magnesia 151.
 — — von Mangan, gewichtsanalytisch 144.
 — — — nach Volhard-Wolff 139.
 — — von metallischem Eisen 167.
 — — von Nickel 150.
 — — von Schwefel 160.
 — — Titansäure 161.
 — — von Vanadin 150.
 Eisenerze, Bestimmung von Zink 151.
 — Bleinachweis 120.
 — Chromnachweis 121.
 — Einwägen 124.
 — Kobaltnachweis 121.
 — Kupfernachweis 120.
 — leicht und schwer reduzible — 165.
 — Lösen der — 125.
 — Mangannachweis 119.
 — Nickelnachweis 121.
 — Phosphorsäurenachweis 119.
 — Probenahme 122.
 — Prüfung auf Reduzierbarkeit nach Wiborgh 165.
 — qualitative Untersuchung 119.
 — quantitative Untersuchung 122.
 — Schwefelnachweis 120.
 — Titansäurenachweis 120, 122.
 — Untersuchung der Schlacken 163.
 — Vanadinnachweis 122, 519.
 — Wasser 119.
 — Zinknachweis 120.
 — Zuschläge 163.
 Eisenfabrikate, vernickelte, Bestimmung des Nickels 504.
 Eisengehalt von Platinproben des Handels 312.
 Eisenkohlenstoff-Legierungen, eutektischer Punkt 17.
 — — metallographische Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 17.
 — — Nachweis von Eisencarbid 39.
 Eisenlegierungen, Einschlüsse von Aluminiumoxyd 36.
 — Schwefelseigerungen, Nachweis 26.
 Eisen-Mangan-Legierungen 505.
 Eisennitrat-Lösung 550.
 Eisenoxyd-Bestimmung in Düngemitteln 1140.
 Eisenoxyd neben Eisenoxydul in Eisenerzen 135.
 — — — in hydraulischem Kalk 840.
 Eisenoxyd, reines nach Brandt zur Titerstellung von Permanganatlösungen 130.
 — — nach Kinder zur Titerstellung von Permanganatlösungen 130.
 — — und Tonerde in Eisenerzen 135.
 Eisenoxydul im Boden 1112.
 — neben Eisenoxyd in hydraulischem Kalk 840.
 — — — in Eisenerzen 135.
 Eisenportlandzement 836.
 — Zusammensetzung 846.
 Eisensalze 549.
 Eisensauen, Molybdänbestimmung 531.
 — von der Zinnengewinnung, Analyse 432.
 Eisentitration in salzsaurer Lösung 128.
 — nach Reinhardt 131.
 Eisenverbindungen als Färbungsmittel für die Glasfabrikation 981.
 Eisenvitriol 549.
 — Spez. Gewichte von Lösungen 549.
 Eiweißstickstoff, Trennung von Leimstickstoff nach Strigel 1181.
 Elaidinprobe auf Fettsäure in Glycerin 1220.
 Elastizitätsmodul, Definition 668.
 — von Tonwaren und Porzellan 667.
 Elektrische Öfen zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen 182.
 Elektrischer Kohlengrieß-Widerstandsofen 713.
 Elektroanalyse 44.
 Elektrolyteisen als Ursubstanz für Permanganatlösung 129.
 Elektrolytischer Diaphragmen-Widerstand 720.
 Elektrolytkupfer, Analyse 347.
 — Bestimmung von Arsen und Antimon 358.
 Elektrolytzinn, Zinnbestimmung, elektrolytisch 66.
 Elektrum 276.
 Email, Analyse 1024.

- Email, Alkalienbestimmung 1028.
 — Antimonbestimmung 1029.
 — Bleibestimmung 1032.
 — Borsäureanhydridbestimmung 1031.
 — fluorhaltiges, Analyse 1025.
 — Kobaltbestimmung 1030.
 — Manganbestimmung 1030.
 — Phosphorsäurebestimmung 1033.
 — Prüfung nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 756.
 — Zinnbestimmung 1030.
 — zinnoxydenthaltende, Analyse 1019.
 Emailrohmaterialien, Analyse 1024.
 Emissionsspektren 106.
 Empfindlichkeit photographischer Platten, Bestimmung 113.
 Enargit 324.
 Endosmose 665.
 Entfärbungsstoffe für die Glasfabrikation 980.
 Entformer nach Hauen-schild 809.
 Entzündungstemperatur von Zündwaren, Apparat von Fischer 1336.
 Eosinprobe zur Prüfung von Glas 993.
 Erdalkalien, Bestimmung in Glas 1006.
 Erdkobalt, schwarzer, Zusammensetzung 488.
 Erhärtung von Kalkmörtel 807.
 Erstarrung von Legierungen, c-t-Bild 11.
 — — — Haltepunkte 11.
 Erstarrungsbereich von Metallen und Legierungen 9.
 Erstarrungsbild von Legierungen 10.
 Erstarrungspunkt von Metallen und Legierungen 9.
 Erweichungspunkt gebrannter Tone 613.
 — von Tonwaren und Porzellan 715.
- Erze, Arsenbestimmung 443.
 — stark kupferhaltige, Silberbestimmung 258.
 Erzkapellen zum Abtreiben von Werkblei 254.
 Erzproben, Vorbereitung 236.
 Erzwaage 242.
 Erzzement 836.
 Eschkamischung 175.
 Essigsäure-Bestimmung in Bleizucker 560.
 Estrichgips 955.
 Eutektikum 13.
 — quantitative Analyse mit Hilfe des — 13.
 — von Kupfer-Kupferoxydul-Legierungen 14.
 Eutektische Legierung 12.
 — Linie 12.
 — Mischung 13.
 — Temperatur 12.
 — Zusammensetzung von Blei-Antimonlegierung 12.
 Eutektischer Punkt 12.
 — — von Eisenkohlenstofflegierungen 17.
 Exhaustoren aus Steinzeug, Prüfung 769.
 Exosmose 665.
 Extrakalke 833.
 Extraktionsapparat nach Soxhlet 1178.
 Extraktivstoffe, stickstofffreie in Futtermitteln 1189.
- Färbestoffe für die Glasfabrikation 980.
 Fahlerze, Kupferbestimmung 346.
 — Quecksilbergehalt 317.
 — Schwefelbestimmung 347.
 Fallhammer nach Kast 1274.
 Fallhammerprobe für die Sprengstoffprüfung 1274.
 Fallramme nach Tetmajer 910.
 Farben, arsenverdächtige, Arsenbestimmung 446.
 Farbenempfindlichkeit photographischer Platten, Prüfung 113.
 Farbgläser, Analyse 1018.
- Farbsätze für Feuerwerkskörper 1343.
 Farbstoffe zur Bestimmung der Bodenkolloide 1096.
 Federweiß 980.
 Fegsel 364.
 Feinerde, Schlämmanalyse 1090.
 Feingehalt von Silberlegierungen 263.
 Feinsand, Korngröße und entsprechende Stromgeschwindigkeit 599.
 Feinsilber, Untersuchung 272.
 Feinzink, Analyse 470.
 Feldspat-Bestimmung in Tonen 618.
 Ferberit, Zusammensetzung 508.
 Fernspektroskop von Lehmann 111.
 Ferriammoniumsulfat 550.
 Ferricyan, Bestimmung neben Ferrocyan 1078.
 — neben einfachen Cyaniden 1078.
 Ferricyankalium 552, 1077.
 Ferrinitrat-Lösungen 550.
 Ferrisulfat 550.
 Ferrit 17.
 Ferroaluminium 538.
 Ferrochrom, Bestimmung des Chroms 207.
 — Bestimmung des Kohlenstoffs, Vorschlag von Koch 185.
 — Bestimmung von Silicium 175.
 — Kohlenstoffbestimmung unter Aufschluß mit Chlor 180.
 Ferrocyan-Bestimmung in Ferrocyankalium 1076.
 — — neben Ferricyan 1078.
 Ferrocyan in Cyankalium 1066.
 — in Gaswasser 1075.
 Ferrocyanide, unlösliche 1079.
 Ferrocyankalium 552, 1069.
 — Carbonyl-Ferrocyanbestimmung 1077.
 — jodometrische Bestimmung 1076.
 — Titration nach deHaen 1076.
 — Verunreinigungen 1076.

- Ferrocyanalkaliocalcium, Analyse 1075.
 Ferrocyankupfer, Analyse 1079.
 Ferrocyanatrium 552, 1078.
 Ferrocyanwasserstoffsäure neben Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure 1082.
 Ferrolegierungen, Bestimmung von Mangan 194.
 Ferromolybdän, Bestimmung des Molybdäns 216, 532.
 Ferrosilicium, Bestimmung des Siliciums 174.
 — Bestimmung von Phosphor 230.
 — in Aluminium 534.
 — Kohlenstoffbestimmung unter Aufschluß mit Chlor 180.
 — spektralanalytische Feststellung von Calciummetall 116.
 Ferro-Silicium-Aluminium, Analyse 539.
 Ferrosulfat 549.
 Ferrotitan, Bestimmung des Titans 175.
 Ferrovanadin, Bestimmung des Vanadins 218, 528.
 Ferrowolfram, Bestimmung des Wolframs 214.
 Feste Lösungen bei Legierungen 8.
 Festigkeit von Kalkmörtel 807.
 — von Zement 904.
 Fett-Bestimmung in Kraftfuttermitteln 1178.
 — — in Melassefutter 1198.
 — — Verfahren von Doremeyer 1179.
 — — von Loges 1179.
 Fette, Bestimmung in Knochenmehl 1159.
 Feuerbuchsenkupfer, Arsengehalt 356.
 Feuerfeste Materialien, Werte für Wärmeleitfähigkeit 699.
 Feuerfeste Steine, Prüfung auf Standfestigkeit nach Endell 716.
 Feuerfestigkeit gebrannter Tone 613.
 — von Tonwaren und Porzellan 708.
 Feuerfestigkeitsquotient 714.
 Feuerstein zur Glasfabrikation 967.
 Feuerwerkskörper 1302, 1338.
 Feuerwerkssätze, chemische und physikalische Prüfung 1350.
 — spektroskopische Prüfung 116.
 Filter, Herstellung von aschefreien Filtern 394.
 Finkener Trockenturm 366.
 Fischguano, Analyse 1158.
 Fizeaus Methode zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten 678.
 Fleischmehl, Analyse 1158.
 Fliegenstein 439, 445.
 Flüssigkeitsdichte von Tonwaren und Porzellan, Prüfung auf — 768.
 Fluor-Bestimmung in Chromfluorid 556.
 — — in Düngemitteln 1143.
 — — in Email 1025.
 — — in Flußspat 978.
 — — in Glas 1015.
 — — in Kryolith 576.
 — — maßanalytisch in Fluoriden 578.
 — — nach dem Verfahren des Österr. Vereins für chemische und metallurgische Produktion 1145.
 — — neben Kohlendioxyd 579.
 Fluor, Nachweis in Glas 1001.
 Fluorhaltiges Email, Analyse 1025.
 — Glas, Analyse 1015.
 Fluoride, Fluorbestimmung, maßanalytisch 578.
 Fluorometer von Goreham 881.
 Fluß, farbloser, Analyse 1022.
 — nach Loevy für Tiegelprobe bei Silbererzen 251.
 Flußeisen, Phosphorseigerungen 21.
 — Probenahme 172.
 Flußmittel, alkalische, für die Glasfabrikation 970.
 Flußspat für die Glasfabrikation 978.
 — Fluorbestimmung 378.
 — Kieselsäurebestimmung 979.
 Flußstahl, Phosphorseigerungen, Nachweis 21.
 Formaldehydmethode zur Bestimmung von Ammoniak 1167.
 Franklinit 462.
 Freiburger Probierzentner 247.
 Frischglätte, Wismutbestimmung 407.
 Frostbeständigkeit von Tonwaren und Porzellan 766.
 — von Zementen 940.
 Frostkasten von Belebki 766.
 Frühling-Michaelischer Zugfestigkeitsprüfer 810.
 Fuchsin, Arsenbestimmung 446.
 Fuchsinbisulfid zum Bromnachweis 1210.
 Fuchsinprobe zur Prüfung der Flüssigkeitsdichte von Steinzeugröhren 768.
 Fueßcher Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten 676.
 Funkensätze für Feuerwerkskörper 1343.
 Furfuroprobe zur Unterscheidung des Gummis von Dextrin, Stärke und Zucker 1316.
 Furnkawa 348.
 Futterkalk, Nachweis und Bestimmung von Arsen 1199.
 — Phosphorsäure, citratlösliche, Bestimmung 1129.
 — Untersuchung 1199.
 Futtermittel siehe auch Kraftfuttermittel.
 — Vorschriften für die Untersuchung im internationalen Großhandel 1201.

- Futterstoffe 1176.
 — mehlig, zollamtliche Vorschriften für die Aschebestimmung 1186.
 — Reinproteinbestimmung nach Barnstein 1180.
- Gabelkluft 250.
- Galmei, Zinkgehalt und Verunreinigungen 461.
- Galvanische Lösungen, Bestimmung von freiem Cyanid 1067.
- Garkupfer 325.
 — Analyse 347.
 — — durch Fällung des Kupfers als Rhodanür 332.
 — Silberbestimmung, trockene Probe 262.
- Garnierit, Analyse 497.
 — Nickelgehalt 488.
- Garnierschlicker 596.
- Garys Thermograph 890.
- Gasdurchlässigkeit von Tonwaren 662.
- Gasreinigungsmassen, Blaubestimmung 1070.
 — Rhodanbestimmung 1080.
 — Untersuchung 1069.
- Gaswasser, Bestimmung des Ferrocyans 1075.
- Gay-Lussacs Chlornatriummethode zur Bestimmung des Silbers 265.
- Gebläsewindofen 240.
- Gefüge von Metallen I.
- Gefügebestandteile von Legierungen herauslösen 39.
- Gefügeprüfung von Kalksandsteinen 816.
- Gekräzte, Bemusterung 380.
- Gelatinedynamit 1257.
 — Stabilitätsprüfung 1263.
 — Testzeit für den Wärmetest in England 1293.
 — Untersuchung 1261.
- Gelatinierfähigkeit von Nitrocellulose 1250.
- Gelatinierungsmittel für die Sprengstoffindustrie 1223.
- Gelbbleierz, Molybdänbestimmung 530.
 — Zusammensetzung 380.
- Gelbguß, Analyse 376.
- Gelbkupfer, Analyse 362.
- Genfer Gasmuffelofen 248.
- Gersdorffit, Zusammensetzung 488.
- Geschirre, Prüfung der Glasur nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
- Gesteine, platinverdächtige, Untersuchung 305.
- Getreidemehl für die Sprengstoffindustrie 1236.
- Gewichtspoposität von Tonwaren 648.
- „Gf“-Legierung, Analyse 479.
- Gießerei-Hochofenschlacke Zusammensetzung 346.
- Gießereirohisen siehe Eisen.
- Gießschlicker 596.
- Giftmehl, Arsenbestimmung 445.
- Gips 955.
 — als Düngemittel 1161.
 — totgebrannter 955.
 — wasserfreier 955, 961.
- Gitter für Spektroskopie 92.
- Gitterspektrographen 92.
- Gitterspektrograph nach Eberhard-Toepfer 95.
- Gitterspektroskop nach F. Löwe 94.
- Glättaugen beim Abtreiben von Werkblei 255.
- Glanz kobalt, Zusammensetzung 488.
- Glas, Alkalienbestimmung 1007.
 — Analyse 997.
 — — der Blei- und Barytgläser 1009.
 — Antimonbestimmung 1019.
 — antimonhaltiges, Bestimmung der Kieselsäure 1019.
 — Arsenbestimmung 1019.
 — Aufschluß mit Fluß- und Oxalsäure 1012.
 — Bariumbestimmung 1011.
 — Bestandteile 997.
- Glas, Bleibestimmung 1010.
 — bleifreies, Unterscheidung von bleihaltigem beim Schmelzen 998.
 — Bleinachweis 998.
 — borsäurehaltiges, Analyse 1013.
 — Borsäurenachweis 1001.
 — bor- und fluorhaltiges —, Untersuchung 1016.
 — chemische Widerstandsfähigkeit 987.
 — Chloridbestimmung 1021.
 — Chloridnachweis 1002.
 — Einwirkung von Säuren, Alkalien und anderen chemischen Agenzien 989.
 — Eosinprobe 993.
 — Erdalkalienbestimmung 1006.
 — farbiges, Analyse 1018.
 — fluorhaltiges, Analyse 1015.
 — Fluornachweis 1001.
 — hydrolytische Klassifikation der Gläser 992.
 — Kieselsäurebestimmung 1004.
 — Löslichkeit in Wasser 988.
 — — von Salzen in — 1021.
 — Lösungsalkalinität 992.
 — Metalloxyde, Bestimmung 1006.
 — nach Stas 991.
 — Narcotinprobe 994.
 — natürliche Alkalinität 992.
 — Normalformel für gewöhnliches Glas 985.
 — phosphorsäurehaltiges, Analyse 1016.
 — physikalische Untersuchung 997.
 — Prüfung 993.
 — — durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit 997.
 — quantitative Analyse 1003.
 — Quellung des Glases 992.
 — Rohmaterialien und deren Prüfung 964.
 — rotes, Unterscheidung zwischen Gold- und Kupferrubin 998.

- Glas, Schnellmethode für die chemische Untersuchung von Gläsern 1012.
- Selenbestimmung 1020.
 - Selennachweis 1009.
 - Spezial- 986.
 - Sulfatbestimmung 1021.
 - Sulfatnachweis 1002.
 - Sulfidbestimmung 1021.
 - Sulfidnachweis 1002.
 - Untersuchung von Phosphorsäure, Bor und Fluor enthaltendem Glas 1017.
 - Untersuchungsergebnisse von Kohlrausch über Widerstandsfähigkeit nach der Leitfähigkeitsmethode 990.
 - Urannachweis 1000.
 - Verwitterungssalkalität 992.
 - Webers Verfahren zur Prüfung von Gläsern 754.
 - Zinnbestimmung 1018.
 - zinnoxydenthaltendes, Analyse 1019.
 - Zirkonnachweis 1000.
 - Zusammensetzung 984.
- Glasemail, Analyse 1022.
- Glaser's Verfahren zur Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde in Düngemitteln 1141.
- Glasfabrikation, alkalische Flußmittel 970.
- Entfärbungsstoffe 980.
 - Färbungsstoffe 980.
 - Trübungsmittel 977.
- Glasformel für Kalikalkgläser von Keppler 985.
- von Tschuschner 985.
- Glashohlgefäße, Prüfung 995.
- Glasur, chemische Resistenz 754.
- Prüfung auf Verwitterbarkeit 754.
 - — nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
 - von Tonwaren und Porzellan 636.
 - zinnoxydenthaltende, Analyse 1019.
- Glasuren, Bestimmung des Elastizitätsmoduls 670.
- Glasurprüfer von Herzog 609.
- Glaubersalz 973; siehe auch Natriumsulfat.
- Glockengut 369.
- Glühlampenfabrikation, spektralanalytische Untersuchung von Wolfram, Molybdän und Tantal 117.
- Glühspan, Analyse 364.
- Glycerin für die Sprengstoffindustrie 1220.
- Nitrierprobe 1221.
 - Verseifungswertbestimmung 1221.
- α -Glycerindinitrat, Identifizierung 1256.
- α - β -Glycerindinitrat, Identifizierung 1256.
- Glycerinnitrate 1255.
- Glycerinnitrierapparat von Schlegel 1221.
- Gold, Analyse 287.
- — mit Äther nach Mylius 288.
 - Bestimmung in Kupferstein nach der Schwefelsäuremethode 259.
 - — in Platinerzen und Legierungen nach Trenkner 315.
 - — in Platinsand 303.
 - — in Schwarzkupfer nach der Schwefelsäuremethode 259.
 - colorimetrische Probe von Carnot 285.
 - dokimastische Probe 287.
 - elektrolytische Bestimmung 47.
 - — Trennung von Platin 45.
 - elektrolytischer Nachweis 285.
 - Extraktionsmethoden 283.
 - Herstellung von Probegold 288.
 - in Antimon 299.
 - in Bädern für galvanische Vergoldung 286.
 - Nachweis geringer Mengen 284.
 - Röllchenprobe 287, 291.
 - Scheidung von Silber 281.
- Gold, technische Schnellbestimmung in Barren-
gold 288.
- Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 47.
 - — von Cadmium, elektrolytisch 70.
 - — von Kupfer elektrolytisch 53.
 - — von Nickel, elektrolytisch 76.
 - — von Palladium, elektrolytisch 46.
 - — von Platin, elektrolytisch 73.
 - — — — nach Vanino und Seemann 295.
 - Weißgold 299.
 - Wiedergewinnung aus der Kapellenmasse 281.
- Goldähnliche Legierungen 301.
- Goldamalgam 299.
- Goldbäder, Bestimmung des Cyankaliumgehalts 287.
- Goldchlorid 565.
- Goldchlorwasserstoffsäure 565.
- Golderze, Abtreiben des güldischen Bleies 280.
- Ansiedeprobe 278.
 - Chlorationsverfahren von Plattner 283.
 - Extraktionsverfahren 283.
 - kombinierte trockene und nasse Proben 283.
 - Probiertonne, amerikanische Probiereinheit 279.
 - Schlämmvorrichtungen 277.
 - Tiegelprobe 278.
 - trockene Proben 277.
 - Zusammensetzung und Goldgehalt 276.
- Goldglühiegel 293.
- Goldhaltige Platinerze 305.
- Goldkochkolben 292.
- Gold-Kupferlegierungen 378.
- Goldlegierungen 287.
- Einfluß der Platinmetalle auf die Münzprobe 295.
 - — des Silbergehaltes auf die Farbe 290.
 - Güldischprobe 296.

- Goldlegierungen, kupferreiche, probieren 299.
 — mit Blei und Wismut 299.
 — mit Platinmetallen 299.
 — Münzprobe 291.
 — Normaltemperaturen für das Probieren von — 291.
 — Platinmetalle, Bestimmung 296.
 — Quartation mit Cadmium nach Balling 298.
 — — mit Silber 289.
 — Röllchenprobe 291.
 — Scheidung mittels Salpetersäure 289.
 — Staubprobe 296.
 — Strichprobe 289.
 — zinn- und zinkhaltige — 298.
 Goldmünzen, Analyse nach Mylius 288.
 Goldquarze, Bemusterung 380.
 Goldrubinglas, Unterscheidung von Kupferrubinglas 998.
 Goldsalze 565, 566.
 Goldscheidestativ 292.
 Goldschwefel 461.
 Gold-Silber-Legierungen, kupferreiche, Bestimmung der Edelmetalle 296.
 Gold-Tellurerze 276.
 Goldverbindungen für die Glasfabrikation 982.
 Goldverluste durch Kapellenzug beim Abtreiben 281.
 Gradsichtspektroskop, Bauart Hofmann 87.
 Granalienprobe bei Metallen 239.
 Graphit-Bestimmung in Eisen 192.
 — in Roheisen, Probe-nahme 34.
 Graphit für die Sprengstoffindustrie 1234.
 — in Eisen 176.
 — spektralanalytische Unter-suchung 116.
 Graphosplatte von Geb-hardt 106.
 Grauer Satz für Feuer-werkskörper 1342.
 Graukalke 833.
 Graupen 380.
 Grauspießglanzerz 452.
 Greenockit, Cadmiumgehalt 484.
 Grobsand, Korngröße und entsprechende Strom-geschwindigkeit 599.
 Großalmeroder Tiegel 306.
 Grünbleierz, Bleigehalt 380.
 Grünfutter, Untersuchung 1193.
 Grünspan, blauer 560.
 — französischer 560.
 — krystallisierter 560.
 Guajacharzlösung, kupfer-sulfathaltige zum Cyan-nachweis 1056.
 Guano, Peru- 1156.
 Guanophosphate 1148.
 Güldisches Silber 289.
 Güldischprobe für Gold-legierungen und gold-haltiges Silber 296.
 Gummi, arabisches für die Zündwarenfabrikation 1313.
 — — Oxydasereaktion 1316.
 — — Untersuchung 1316.
 — Prüfung auf Ersatz-gummi nach Jaksch 1317.
 — Senegal- für die Zünd-warenfabrikation 1313.
 Gummisorten für die Zünd-warenfabrikation 1313.
 Gurdynamit 1257.
 Gußeisen, Kupferbestim-mung, elektrolytisch 56.
 Haarkies, Zusammenset-zung 488.
 Hämatiteisen siehe Eisen.
 Härte von Tonwaren und Porzellan 637.
 Härteskala nach Mohs 637.
 Härtungskohle, Bestim-mung in Eisen 193.
 — in Eisen 176.
 Haftfestigkeit von Port-land-Zement 925.
 Hagel, Arsenbestimmung 447.
 Halbkristall 986.
 Haltepunkte bei der Er-starrung von Legierun-gen 11.
 Hammerapparat nach Boehme 909.
 Handelsplatin 313.
 Hansazement 837.
 Hargreaves-Sulfat 973.
 Harnsäure, Nachweis im Peruguano 1157.
 Harnstoff in Kalkstickstoff 1085.
 Harnstoffe, substituierte als Stabilisatoren für Sprengstoffe 1231.
 Hartblei 452.
 — Analyse 395.
 — -Ersatz 397.
 — Silberbestimmung, trockene Probe 262.
 Hartbrandziegel, Mindest-druckfestigkeit 759.
 Hartguß, Probenahme 171.
 Hartlot 376.
 Hartmanganerz, Zusam-mensetzung 505.
 Hartmannsche Formel 102.
 Hartzink, Analyse 471.
 Harz, Nachweis in gewerb-lichen Sprengmitteln 1258.
 Harzöl, Nachweis 1236.
 Hauenschilds Entformer 809.
 Heat test für Sprengstoffe 1289.
 Heineckeofen 710.
 „Heißtun“ der Schmelz-periode bei der An-siedeprobe 249.
 Herzyniazement 837.
 Hessit 277.
 Heu, Untersuchung 1193.
 Hilfsmittel zur metallogra-phischen Untersuchung der Schiffe 5.
 Hintermauerungsziegel, Druckfestigkeit 759.
 Hochofenschlacken, Ana-lyse 164.
 — siehe auch Schlacken.
 — als Zuschlagstoffe für Kalkmörtel 829.
 Hochofenzement 837.
 — Zusammensetzung 846.
 Höllestein 565.
 Hohlgitter, Rowland-sche für Spektralan-a-lyse 80.
 Hohlglas, böhmisches, Lös-lichkeit in Wasser 988.
 Hohlmeißel 240.

- Holdefleiß-Verfahren zur Rohfaserbestimmung in Futterstoffen 1184.
 Holzarten für Zündhölzer 1302.
 Holzgummi-Bestimmung in Cellulose 1219.
 Holzkohle für die Sprengstoffindustrie 1212.
 Holzmehl für die Sprengstoffindustrie 1235.
 Holzzellstoff für die Sprengstoffindustrie 1218.
 Hornmehl, Analyse 1158.
 Hornsilber, Silbergehalt 246.
 Hoskins Benzinbrenner 240.
 — Muffelofen und Tiegelofen 240.
 Hüberit, Zusammensetzung 508.
 Hüttenprodukte, stark kupferhaltige, Silberbestimmung 258.
 Humus im Boden 1105.
 — löslicher 1107.
 Humussäure-Bestimmung im Moorboden 1117.
 Humusstickstoff, Bestimmung im Boden 1107.
 Humussubstanz, Art der Beschaffenheit 1107.
 — Berechnung aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt 1106.
 Hydratcellulose 1219.
 Hydraulikfaktoren 833.
 Hydraulische Kalke 802.
 — — künstliche 846.
 — — Mindestfestigkeiten 811.
 — Wasser-Kalke 833.
 — Zuschläge zum Kalk 817.
 Hydraulischer Kalk 838.
 — — leichter 842.
 — — schwerer 842.
 — Löschkalk 832.
 — Modul 843.
 Hydrazin zur Abscheidung von Selen 1020.
 — zur Arsenbestimmung nach der Destillationsmethode 357.
 Hydrazinbromidlösung für die Arsenbestimmung 450.
 Hydrocellulose 1219.
 Hydrocoerulignon zum Cyannachweis 1056.
 Hydrolyszahl nach Schwalbe und Schrimppf 1219.
 Hygrometer von Sausure-Koppe 809.
 Hygroskopizitäts-Bestimmung bei Schwarzpulver 1240.
 Hypophosphite für die Streichholzfabrikation 1319.
 Hypothiophosphit für die Zündholzfabrikation 1320.
 Idrialin 317.
 Idrialit 317.
 Ilosvays Reagens zur Bestimmung von Acetylen 1047.
 Ilsemannsche Probe für geschwefelte Bleierze 383.
 Imbibitionsversuch bei Dachschiefer 770.
 Imprägnierungsmittel für Zündhölzer 1303.
 Indicator für die Zinnbestimmung nach Victor 221, 419.
 Indigolösung als Indicator für Antimon- und Arsentitrationen 442.
 Indirekte Bestimmung der Alkalien 742.
 Infusorienerde als Zuschlagstoff für Kalkmörtel 831.
 Initiierungsvermögen, Prüfung von Knall- und Zündsätzen 1289.
 Interferenzapparat nach Pulfrich 691.
 Iridium-Bestimmung neben anderen Platinmetallen 309.
 Iridium in Goldlegierungen 296.
 — in Platinsand 303.
 Iridiumgehalt von Platingeräten 309.
 — in Platinproben des Handels 312.
 Isolationsporzellan, Prüfung auf Temperaturbeständigkeit 718.
 Isolationswiderstand von Tonwaren und Porzellan 727.
 Isopurpursäurereaktion der Pikrinsäure 1270.
 Jaffésche Reaktion auf Cyanverbindungen 1056.
 Jenaer Gerätegias 991.
 Jod, Wiedergewinnung aus Lösungen und Niederschlägen 338, 354.
 Jodeosin zur Glasprüfung 992.
 Jodhaltige Lösungen und Niederschläge, Wiedergewinnung des Jods 338, 354.
 Jodindicator für die Zinnbestimmung nach Victor 221, 419.
 Jodlösung für die Eisentitration nach dem Zinnchlorürverfahren 133.
 Jodsilber, Trennung von Cyansilber 1057.
 Jodstärkereaktion zum Nachweis von Cyanverbindungen 1334.
 Jodwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäuren 1057, 1058, 1060.
 Jodzinkstärkepapiere für die Stabilitätsprüfung von Sprengstoffen 1293.
 Jodzinkstärkeprobe für die Stabilitätsprüfung von Nitrocellulosen 1253.
 Jones-Reduktor 434.
 Kali-Bestimmung in Düngemitteln 1139.
 Kali, leichtlösliches, Bestimmung im Boden nach Rümpler 1104.
 Kalialaun 591.
 Kaliammoniaksuperphosphate, Analyse 1166.
 Kaliammonsalpeter, Analyse 1166.
 Kaliglimmer-Bestimmung in Tonen 621.
 Kalikalkgläser, Formel von Kepler 985.

- Kalisalpeter** als Düngemittel 1164.
 — Chloratbestimmung 1205.
 — für die Sprengstoffindustrie, Untersuchung 1204.
 — Perchloratbestimmung 1206.
Kalisalze als Düngemittel 1166.
Kalisuperphosphate, Analyse 1166.
Kalium, Trennung von Natrium 743.
Kaliumbichromat 555.
 — für die Zündhölzchenfabrikation 1312.
 — Löslichkeit in Wasser 555.
Kaliumbichromatlösung für Eisentitrationen 134.
Kaliumbichromatlösungen, Spez. Gewichte 555.
Kaliumbromat, Nachweis in Kaliumchlorat 1210.
Kaliumbromatlösung für die Arsenbestimmung nach Györy 155.
Kaliumcarbonat 971.
 — siehe auch Pottasche.
 — in Cyankalium 1064.
Kaliumchlorat 1206.
 — siehe auch Chlorat.
 — Bestimmung in Zündmassen 1335.
 — für die Sprengstoffindustrie 1210.
 — für die Zündhölzchenfabrikation 1312.
 — Nachweis von Bromat 1210.
Kaliumchloratschwefel für Feuerwerkskörper 1344.
Kaliumchlorid in Cyankalium 1065.
Kaliumchromat 554.
 — Löslichkeit in Wasser 555.
 — Lösungen, Spez. Gewichte 554.
Kaliumcyanat in Cyankalium 1065.
Kaliumcyanid 1061.
 — siehe auch Cyankalium.
Kaliumgoldchlorid 566.
Kaliumhydroxyd in Cyankalium 1064.
Kaliumnickelcyanid 1079.
Kaliumperchlorat für die Sprengstoffindustrie 1211.
Kaliumpermanganat 552.
 — als Ursubstanz für Mangantitrationen nach Volhard-Wolff 140, 141.
Kaliumpermanganatlösung, Titerstellung für Mangantitrationen nach Volhard-Wolff 141.
Kaliumrhodanid 1082.
Kaliumzinkcyanid 1079.
Kalk, Abbindeprüfer nach Ritter 802.
 — Bestimmung in Eisenerzen 151.
 — — in Glas 1007.
 — — in Kalksandsteinen 814.
 — — in Thomasmehlen 1154.
 — — in Zement 861.
 — — in Zinkerzen 469.
 — freier, Bestimmung in Knochenphosphaten 1149.
 — — in Portland-Zement 899.
 — — in Zement 894.
 — für Bauzwecke, technische Prüfungen 793.
 — für Glasfabrikation 974.
 — gebrannter, Ablöschen 794.
 — — Apparat von Michaelis zur Bestimmung der Ausgiebigkeit 798.
 — — Ausgiebigkeit 797.
 — — Löschfähigkeit 793.
 — — Löschverfahren des Vereins der Kalkinteressenten 797.
 — — Sprengkörner 800.
 — — Stehvermögen 793.
 — — Steifigkeitsmesser nach Tetmajer 798.
 — gelöschter, Formen des gelöschten Kalkes 796.
 — hydraulischer 802, 838.
 — — Abbindeverhältnisse 802.
 — — Raumbeständigkeit 803.
 — künstliche Zuschlagstoffe 829.
 — Mindestfestigkeiten 811.
Kalk, Normenkalk 799.
 — phosphorsaurer, vierbasischer 1125.
 — schwefelsaurer, wasserfreier 961.
 — — siehe auch Gips.
 — titrimetrische Bestimmung neben Magnesia nach Newberry 780.
 — totgebrannter 794.
 — treibender, Nachweis in Preßmörtel 815.
 — Wasser- — 802.
Kalkbrei 796.
 — Gewicht eines Liters 798.
 — Probenahme 801.
Kalkcalorimeter von Stiepel 794.
Kalkdüngemittel, Analyse 1168.
Kalke, Extra- — 833.
Kalkgehalt von Kalkmörtel 812.
Kalkgläser, tonerdereiche 986.
Kalkhydrat, pulverförmiges 800.
Kalkmilch 796.
Kalkmörtel, Erhärtung 807.
 — Festigkeit 807.
 — Kalkgehalt 812.
 — Probenahme 813.
 — Prüfung auf Kalkgehalt nach Frühling 812.
Kalkprüfungsapparat nach Frühling-Michaelis 810.
Kalksalpeter als Düngemittel 1164.
Kalksandsteine, Bestimmung der löslichen Kieselsäure 815.
 — — des Kalkgehaltes 814.
 — Festigkeitsentwicklung von — mit wachsendem Pressedruck, Dampfdruck und Länge der Härtezeit 816.
 — Gefügeprüfung 816.
 — Wetter- und Frostbeständigkeit 815.
Kalkstein als Zuschlag für Eisenerze 163.
 — Aufschluß der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Bestandteile 784.

- Kalkstein**, Bestimmung des kohlensauren Kalks 775.
 — — von Sulfiden 792.
 — für die Carbidfabrikation 1034.
 — Grubenfeuchtigkeit 785.
 — Kohlendioxydbestimmung 775.
 — Magnesiabestimmung 789.
 — spez. Gewicht, Raumgewicht, Dichtigkeitsgrad 799.
 — Vorprüfungen 774.
Kalkstickstoff 1083.
 — als Düngemittel 1165.
 — Calciumcarbidbestimmung 1083.
 — Cyanamidbestimmung 1085.
 — Dicyandiamidbestimmung 1084, 1165.
 — Harnstoffbestimmung 1085.
Kalktraßmörtel, Einfluß des Mischverfahrens auf die Erhärtung 828.
Kalkwasser, Calciumhydroxydgehalt 796.
Kanalisationröhren, Prüfung auf inneren Druck 760.
Kanonbronze 369.
Kaolin, zulässiger Feuchtigkeitsgehalt 567.
Kapelle zum Abtreiben von Werkblei 254.
Kapellenraub 257.
Kapellenzug beim Abtreiben 257.
Kartoffel, Untersuchung 1194.
Katalysatorträger, Prüfung auf Gasdurchlässigkeit 665.
Katalyse, Durchlässigkeit von Tonwaren für — 665.
Kavaliierglas, Löslichkeit in Wasser 988.
Kaysserscher Heber 147.
Keramische Rechentafeln 625, 750.
 — Stoffe, Feuerbeständigkeit 767.
Keramisches Rechnen 625.
Kesselgips 955.
Kiesabbrände, Arsenbestimmung 450.
Kiesabbrände, Kupferbestimmung 344.
Kieselfluornatrium für Glasfabrikation 979.
 — Titration 979.
Kieselguhr für die Sprengstoffindustrie 1234.
Kieselkalke 842.
Kieselsäure 324.
Kieselsäure - Bestimmung in antimonhaltigen Gläsern 1019.
 — — in fluorhaltigem Email 1027.
 — — in fluorhaltigen Gläsern 1016.
 — — in Flußspat 979.
 — — in Glas 1004.
 — — in Kryolith 574.
 — — in Siliciumkupfer 367.
 — — in Thomasmehlen 1154.
 — — in Zement 861.
 — — in Zinkerzen 469.
 — für die Glasfabrikation 964.
 — in Eisenerzen 126.
 — neben Zinnoxid und Blei in Gläsern 1020.
Kieselzinkerz, Zinkgehalt und Verunreinigungen 462.
Kirschgummi, Nachweis in arabischem Gummi 1316.
Kirschchlorbeerwasser, Cyanbestimmung 1060.
Kleie, Probenahme 1176.
Klempnerlot 398.
Klinker 857.
 — Mindestdruckfestigkeit 759.
 — Prüfung auf Frostbeständigkeit 766.
Kluft für Kupellation 255.
Knallquecksilber, Bestimmung in Zündwaren 1287.
 — Quecksilber-Bestimmung, elektrolytisch 59.
 — Untersuchung 1282.
Knallsätze 1282.
 — für Feuerwerkskörper 1345.
Knochenasche, Analyse 1149.
Knochenkohle, Analyse 1149.
Knochenmehle, Analyse 1158.
 — Nachweis von Phosphoriten 1159.
Knochenphosphate, Analyse 1149.
 — Unterscheidung von Mineralphosphaten 1145.
Knopfmittel 376.
Kobalt 487.
 — -Bestimmung in Eisen 205.
 — — in Eisenerzen 150.
 — — in Email 1030.
 — — in Erzen 497.
 — — in Kupfer 352, 354.
 — — in technischem Nickel 77.
 — elektrolytische Bestimmung 76.
 — in Eisenerzen, Nachweis 121.
 — metallisches, Analyse 501.
 — Nachweis kleinster Mengen 495.
 — Trennung von anderen Metallen 488.
 — — von Gold, elektrolytisch 48.
 — — von Nickel 492.
 — — — elektrolytisch 76.
Kobaltcyanverbindungen 1079.
Kobaltmanganerz, Kobaltgehalt 488.
Kobaltnickelkies, Zusammensetzung 488.
Kobaltoxyd als Katalysator bei der Verbrennung des Eisens 185.
 — Bestimmung von Nickel 501.
Kobaltverbindungen für die Glasfabrikation 981.
Kochgeschirre, Prüfung der Glasur nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
Kochsalzlösung, Normal für Silberbestimmung nach Gay - Lussac 265.
Kochsalzprobe zur Prüfung der Flüssigkeitsdichte von Einmachtopfen, chemischen Gefäßen usw. 768.

- Königs Ätherapparat** zur Trennung des Eisens von Tonerde und anderen Metallen 137.
 — Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in Futtermitteln 1184.
- Kohle-Bestimmung** in Schwarzpulver 1243.
- Kohlendioxyd, aggressives, Bestimmung** in Wasser 948.
 — -Bestimmung in Eisenerzen 163.
 — — in Kalkstein 775.
 — — in Tonen 616.
 — — neben Fluor 579.
 — -Bestimmungsapparat nach Scheibler-Dietrich 778.
 — -Entwicklungsapparat von Barge 840.
 — freies, Bestimmung in Wasser 948.
- Kohlensäure** siehe auch Kohlendioxyd.
 — -Bestimmung in Mineralphosphaten 1148.
 — im Boden 1108.
- Kohlensatz für Feuerwerkskörper** 1342.
- Kohlenstoff-Bestimmung** in Aluminium 536.
 — — in Eisen, colorimetrisch nach Egger tz 188.
 — — in Eisen durch Verbrennung auf nassem Wege nach Sarnström 176.
 — — — — durch Verbrennung desselben im Sauerstoffstrom nach Mars 181.
 — — — — durch Weglösen desselben und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes 180.
 — — — — volumetrische Methode nach Mars-Wirtz 187.
 — — in Handelsnickel 501.
 — — metallographisch in Eisenkohlenstoff-Legierungen 17.
 — -Bestimmungsapparat nach Sarnström Corleis 177.
 — — nach Wüst 179.
- Kohlenwasserstoffe, aromatische für die Sprengstoffindustrie** 1225.
- Kokswindofen** der deutschen Scheideanstalt 238.
- Kolloide im Boden** 1096.
- Kolloidmühle** 962.
- Kolophonium für die Sprengstoffindustrie** 1237.
 — Trennung von Schellack 1340.
- Kolorimeter** siehe Colorimeter.
- Komparator** von Abbe 105.
 — zur Bestimmung der räumlichen Veränderungen von Zementen 903.
- Kondensatormeßmethode** zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante 731.
- Kongorotlösung** als Indicator für Ammoniakbestimmung 1122.
- Konkavgitter für Spektroskopie** 95.
- Konkavgitterspektrograph** Bauart Toepfer 97.
- Konstantan, Analyse** 502.
- Konverterkupfer, Kupfergehalt** 325.
- Koprolithe, Untersuchung** 1147.
- Kornwage (Probierwage)** von Spoerhase 244.
- Krätzbeschickung** nach Kerl 252.
- Krätzprobe** bei Silbererzen 250.
- Kraftfuttermittel, Aschebestimmung** 1185.
 — Bestimmung der „nicht eiweißartigen“ Stickstoffsubstanz 1181.
 — — der pentosanfreien Rohfaser nach König 1183.
 — — des Sandgehaltes nach Mach 1187.
 — — des verdaulichen Proteins 1181.
 — Blausäure, Nachweis und Bestimmung 1192.
 — Dextrinbestimmung 1189.
 — Fettbestimmung 1178.
- Kraftfuttermittel, Pentosanebestimmung** 1191.
 — Probenahme 1176.
 — Reinproteinbestimmung 1180.
 — Rohfaserbestimmung 1181.
 — Rohproteinbestimmung 1180.
 — Stärkebestimmung 1189.
 — stickstofffreie Extraktivstoffe 1189.
 — Wasserbestimmung 1177.
 — Zuckerbestimmung 1189.
- Krennerit, Gold- und Silbergehalt** 276.
- Kresol für die Sprengstoffindustrie** 1229.
- Kritische Lösungstemperatur** bei Nitroglycerin, Bestimmung 1256.
- Kryolith für die Erzeugung** von Aluminium 574.
 — für die Glasfabrikation 979.
 — Fluorbestimmung 576.
 — künstlicher 979.
 — Siliciumbestimmung 574.
 — synthetischer 979.
 — Untersuchung 574.
- Kryolithersatzstoffe** 979.
- Kryсталlemail, Analyse** 1022.
- Kubisches Gewicht** von Schwarzpulver, Apparat zur Bestimmung 1239.
- Kühleisen für Kupellation** 255.
- Kühnes Phosphor-Bleibronze** 375.
- Kühnscher Schlammzylinder** 1091.
- Kundts Staubfiguren** 671.
- Kupellation** 254.
- Kupfer-Aluminium-Legierungen** 540.
 — -Analyse, Jodürmethode nach Jungfer 349.
 —, Antimonbestimmung 350, 353, 358.
 —, Arsenbestimmung 350, 353, 356, 451.

- Kupfer-Bestimmung als Sulfür nach H. Rose** 330.
- — durch Fällung als Rhodanür 332.
 - — — mit Natriumthiosulfat 331.
 - — colorimetrische Proben 341.
 - — des Sauerstoffgehaltes in gegossenem — 14.
 - — elektrolytisch 51, 329.
 - — gewichtsanalytische Methoden 325.
 - — in Aluminium 534.
 - — in Aluminiumlegierungen 538.
 - — in Bronzen 370.
 - — in Eisen 220.
 - — in Eisenerzen 153.
 - — in Handelsblei 392.
 - — in Handelskupfer 347, 355.
 - — in Handelsnickel 500.
 - — in Handelszink 472.
 - — in Handelszinn 421.
 - — in Hartblei 395.
 - — in Nickellegierungen 501.
 - — in Schwefelkies und Schwefelkies-Abbränden, elektrolytisch 56.
 - — in Stahl, Gußeisen und Stahllegierungen, elektrolytisch 56.
 - — in technischem Blei, elektrolytisch 56.
 - — in Wismut 351, 353, 358, 412.
 - — in Zinnlegierungen 428.
 - — maßanalytische Methoden 335.
 - — maßanalytisch mit Rhodanammon nach Volhard 340.
 - — nach dem Jodidverfahren von de Haen-Low 335.
 - — — Parkes Cyanalkaliummethode 338.
 - — nach dem Jodidverfahren ohne Trennung von Eisen 337.
 - — schwedische Probe, abgeändert von Kerl 326.
- Kupfer, elektrolytische Bestimmung** 51.
- — Trennung von Platin 45.
 - — Elektrolyt- —, Bestimmung von Arsen und Antimon 358.
 - — Elektrolyt- —, Verunreinigungen 325.
 - — Handels- —, Analyse 347.
 - — im Boden 1113.
 - — in Eisenerzen, Nachweis 120.
 - — Kupferoxydul-Bestimmung, Probenahme 34.
 - — — Legierung 14.
 - — Nachweis von Schwefel 38.
 - — von Selen 38.
 - — von Tellur 38.
 - — neben Platinmetallen 309.
 - — Phosphorbestimmung 356.
 - — Sauerstoff-Bestimmung 355.
 - — Schwarz- —, Edelmetallbestimmung nach der Schwefelsäuremethode 259.
 - — Silberbestimmung 259.
 - — Schwefelbestimmung 356.
 - — Selenbestimmung 361.
 - — Silberbestimmung in technischem — elektrolytisch 50.
 - — technisches, Bestimmung von Antimon, elektrolytisch 68.
 - — — elektrolytisch 56.
 - — Tellurbestimmung 361.
 - — Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 53.
 - — — von Antimon 67.
 - — — von Cadmium, elektrolytisch 70.
 - — — — nach A. W. Hofmann 273.
 - — von Gold, elektrolytisch 47.
 - — von Nickel, elektrolytisch 76.
 - — von Palladium, elektrolytisch 46.
 - — von Quecksilber, elektrolytisch 58.
- Kupfer, Trennung von Silber, elektrolytisch** 50.
- — von Wismut, elektrolytisch 61.
 - — — — mittels Cyanalkaliumlösung 359.
 - — von Zink, elektrolytisch 73.
 - — von Zinn, elektrolytisch 65.
 - — Wismutbestimmung 351, 353, 358.
- Kupferacetate** 560.
- Kupferamalgame, Quecksilberbestimmung** 321.
- Kupferammoniumchlorid als Ätzmittel für metallographische Zwecke** 5.
- Kupferaschen, Analyse** 364.
- Kupferblestein, Analyse** 331, 401.
- — Kupferbestimmung 344.
- Kupferchlorid** 559.
- — -Lösungen, Spez. Gewichte 559.
- Kupfererze, Arsenbestimmung** 450.
- — arsen- und antimonhaltige, Vorbereitung für die elektrolytische Kupferbestimmung 329.
 - — Auflösen der Proben 326.
 - — Behandlung nach Low für die Kupferbestimmung nach dem Jodidverfahren 336.
 - — elektrolytische Kupferbestimmung 329.
 - — Kupferbestimmung 344.
 - — als Sulfür 330.
 - — nach dem Jodidverfahren 335.
 - — platinhaltige 305.
 - — schwedische Probe 326.
 - — Schwefelbestimmung 346.
 - — Zusammensetzung 324.
- Kupfergehalt in Platinproben des Handels** 312.
- Kupferglanz** 324.
- Kupferglimmer** 363.
- Kupferhaltige Erze oder Hüttenprodukte, Silberbestimmung** 258.
- Kupferindig** 324.
- Kupferkies** 324.
- — Kupferbestimmung 344.

- Kupferkies**, Schwefelbestimmung 347.
Kupferkrätzen 364.
Kupferlaugen, Analyse 379.
Kupfer-Legierungen 369.
 — — mit Gold und Silber 378.
Kupfernickel, Zusammensetzung 488.
Kupfer-Nickel-Legierungen 503.
Kupferniträt 559.
Kupferoxydul, Bestimmung in Kupfer, Probe-
 nahme 34.
Kupferraffinad, Analyse 347.
Kupferreiche Goldlegierungen 299.
Kupferrubinglas, Unterscheidung von Gold-
 rubinglas 998.
Kupfersalze 558.
Kupferschiefer 325.
Kupferschlacken 325, 344.
Kupferspeisen 325.
 — Kupferbestimmung 344.
 — Schwefelbestimmung 347.
 — Vorbereitung für die elektrolytische Kupfer-
 bestimmung 329.
Kupfersteine 325.
 — Analyse 331.
 — Edelmetallbestimmung nach der Schwefelsäure-
 methode 259.
 — Kupferbestimmung 344.
 — schwedische Probe 326.
 — Schwefelbestimmung 347.
 — Silberbestimmung, elektrolytisch 51.
Kupfersulfat 558.
 — zur Titration von Cyan-
 kalium 1063.
Kupfersulfat-Lösungen,
 Spez. Gewichte 558.
Kupferverbindungen für
 die Glasfabrikation 981.
Kupfervitriol siehe auch
 Kupfersulfat.
Kupfervitriollaugen,
 schwedische Probe 326.
Kupferwismutglanz, Wis-
 mutgehalt 404.
Kupferzahl, Schwalbe-
 Vignol 1219.
- Lagerguß**, Analyse 371.
Lagermetall, bleireiches 399.
Lagermetalle, Seigerungen in — 21.
Lasur 324.
Le Chateliers Apparat zur Erkennung des freien Kalkes in Zement 899.
Ledermehl, Analyse 1158.
Legierungen, Änderungen während der Erstarrung 7.
 — Analyse mit Hilfe des Eutektikums 13.
 — Aufbau nach der Erstarrung 9.
 — chemische Verbindungen in — 41.
 — eutektische 12.
 — für Silbergeräte 378.
 — für Spielwaren 398.
 — Gold- 287.
 — Herauslösen von Gefügebestandteilen 39.
 — leicht schmelzbare, Zusammensetzung und Schmelzpunkte 415.
 — metallographische Untersuchung 1.
 — Probenahme für die chemische Analyse 20, 27, 33, 239.
 — Seigerungen in — 20.
 — silberähnliche, Unterscheidung von Silber 275.
 — Vorbereitung der Proben für die metallographische Untersuchung 2.
 — zinkhaltige, Analyse 478.
Leim, Nachweis in arabischem Gummi 1316.
Leimkalk, Analyse 1149.
Leimstickstoff, Trennung von Eiweißstickstoff nach Strigel 1181.
Leitfähigkeit, elektrische, zur Prüfung von Glas 997.
Letternmetall 399.
Leuchtprobe zum Nachweis von weißem Phosphor 1331.
Leuchtsätze für Feuerwerkskörper 1343.
Leukolith 961.
Leukonin 983.
- Leukopyrit**, Zusammensetzung 439.
Licht, Messung der Wellenlänge 96.
Lichtenbergs Legierung 415.
Lichtquellen für die Adsorptionsspektralanalyse 107.
Liebig'sche Ente 1177.
Lipowitzsche Legierung 415.
Lochungsfestigkeit von Portland-Zement 931.
Löllingit, Zusammensetzung 439.
Löschfähigkeit von gebranntem Kalk 793.
Löschkalk, hydraulischer 832.
Lösekolben nach Corleis 178.
Lösungsalkalität des Glases 992.
Lösungskolben nach Wüst 179.
Lötigkeit von Silberlegierungen 263.
Lötrohrprobe für Goldzerze, nach Plattner 282.
Lötrohrprobe, quantitative für Silber nach Plattner 258.
Lorenz'sche Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure 1132.
Lote für Aluminium und Aluminiumbronzen, Analyse 541.
 — für Aluminiumgegenstände 487.
Ludelfäden 1347.
Ludwigsche Summenformel 714, 749,
 Luft-Kalke 793.
 — — Mindestfestigkeiten 811.
Luftvolumenometer 640.
Lunten 1347.
Luntenbeize 1348.
Lupinen, entbitterte, zulässiger Alkaloidgehalt 1193.
 — Prüfung auf genügende Entbitterung 1193.
Lurgie-Metall 398.
- Märcker'sche Citratlösung** zur Bestimmung der Phosphorsäure 1102.

- Magnalium, Analyse 541.
 Magnesia-Bestimmung in Eisenerzen 151.
 — — in Glas 1007.
 — — in Kalkstein 788.
 — — in Magnesiten 845.
 — — in Zement 862.
 — — in Zinkerzen 469.
 — — Schnellanalyse nach Killig 789.
 — titrimetrische Bestimmung neben Kalk nach Newberry 780.
 Magnesiämischung zur Phosphorsäurebestimmung 159.
 — — — in Düngemitteln 1130.
 Magnesiapillen für die Stickstoffbestimmung 1123.
 Magnesiazement 845.
 Magnesit, Magnesiabestimmung 845.
 Magnesium-Aluminium-Legierungen, Analyse 541.
 Magnesium-Bestimmung in fluorhaltigem Email 1028.
 — für Feuerwerkskörper 1339.
 — -Kupfer-Legierung für die Stickstoffbestimmung nach Arnd 1125.
 — zur Marshschen Arsenprobe 451.
 Magnetanalyse von Tonen 602.
 Mahlfeinheit von Zement 880.
 Malachit 324.
 Maldenguano, Analyse 1148.
 Mangan 505.
 — -Bestimmung in Aluminiumlegierungen 538.
 — — in Deltametall und Mangan-Messing 368.
 — — in Eisen nach dem Persulfatverfahren 198.
 — — — nach Hampe 196.
 — — — — nach Volhard-Wolff 194.
 — — — — Schnellverfahren 198.
 — — — — Wismutatverfahren 200.
 Mangan-Bestimmung in Eisenerzen, gewichtsanalytisch 144.
 — — — — nach Volhard-Wolff 139.
 — — in Email 1030.
 — — in fluorhaltigem Email 1027.
 — — in Glas 1007.
 — — in Handelsblei 393.
 — — in Handelsnickel 500.
 — — in Kaliumpermananat 140.
 — — in Kupfer 352, 354.
 — — in Manganerzen und manganhaltigen Eisenerzen 505.
 — — in Mangankupfer 368.
 — — in Nickellegierungen 503.
 — — in Zinkerzen 469.
 — Fällung als Ammonmanganphosphat 149.
 — — als Mangansuperoxyd 146.
 — — als Schwefelmangan 148.
 — in Eisenerzen, Nachweis 119.
 — Nachweis in Bronzen 372.
 — Trennung von Eisen und Tonerde 144.
 — — von Zink, elektrolytisch 72.
 — Wägung als Manganoxyduloxyd 148.
 — — als Manganpyrophosphat 149.
 Manganacetat 552.
 Manganbronze 369, 505.
 Manganchlorür 552.
 Mangankupfer 364.
 Mangan-Kupfer-Legierungen 505.
 Mangan-Messing, Manganbestimmung 368.
 Mangansalze 552.
 Mangansulfat 552.
 — -Phosphorsäurelösung für Eisentitration nach Reinhardt 131.
 Mangansuperoxyd siehe Braunstein.
 Manganverbindungen für die Glasfabrikation 981.
 Mansfeldsche Eisensauen, Manganbestimmung 531.
 Marmorlösungsversuch zur Bestimmung des aggressiven Kohlendoxyds in Wasser 949.
 Mars-Ofen zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen 182.
 Martens-Zugprüfer für Portland-Zement 917.
 Martinflußeisen, Zinnbestimmung 221.
 Maschinenbronze 369.
 Mechanische Bodenanalyse 1089.
 Medaillenbronze 369.
 Mehle, Probenahme 1176.
 Mehlpulver für Feuerwerkskörper 1341.
 Melassefutter, Bestimmung des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs 1199.
 — Fettbestimmung 1198.
 — Untersuchung 1195.
 — Wassergehalt 1199.
 — Zuckerbestimmung 1197.
 Melassepottasche für die Glasfabrikation 971.
 Mennige, Abbrennen 1312.
 — für die Glasfabrikation 975.
 — für die Zündholzfabrikation 1311.
 — Gehaltsbestimmung mit Hydrazinacetat 1311.
 Mercerisationsgrad von Baumwolle 1219.
 Mergel, Untersuchung für hydraulische Zwecke 841.
 Messing, Analyse 376.
 Messingähnliche Legierungen 376.
 Meßapparat zur Ausmessung von Spektren 105.
 Meßkeil nach Klebe 901.
 Meßmikroskop, Bauart Toepfer 104.
 Metalle ätzen für metallographische Zwecke 5.
 — Aufbau der — 1.
 — Gefüge der — 1.
 — Herauslösen von Gefügebestandteilen 39.

- Metalle polieren für die metallographische Untersuchung 4.**
 — Probenahme 20, 27, 33, 239.
 — schleifen für die metallographische Untersuchung 3.
 — spektralanalytische Prüfung 116.
 — spektroskopische Untersuchung bei Schmelzvorgängen 110.
 — Verunreinigungen der Probespäne 242.
 — Vorbereitung der Proben für die metallographische Untersuchung 2.
Metallographie, Allgemeines 1.
 — mikroskopische Untersuchung 5.
 — Ziele der — 1, 7.
Metallographische Untersuchung, Ätzmittel 5.
 — — Anlassen der Schliche 5.
 — — Beleuchtungsarten für die mikroskopische Untersuchung 5.
 — — Hilfsmittel 5.
 — — Vorbereitung der Proben 2.
 — Verfahren als Ergänzung der chemischen Analyse 34.
Metallsalze 549.
Metallschaufel für die Tiegelprobe 253.
Metallurgie, Anwendung der Spektralanalyse 109.
Methylenblau-Verfahren zur Bestimmung von Titan 162, 175, 747.
 — zum Perchloratnachweis in Salpeter 1208.
Methylrot zur Prüfung der Reaktion des Bodens 1107.
Michaelis-Apparat zur Bestimmung der Ausgiebigkeit des Kalkes 798.
Mikrophotometer 115.
Mikroskope für metallographische Untersuchungen 6.
Mikroskopische Prüfung des Kleingefüges von Zement 945.
Mikroskopische Untersuchung von Metallschliffen 5.
 — — von Tonwaren und Porzellan 733.
Mikrospektralanalyse 107.
Mikrospektralobjektive von Engelmann 108.
Mikrospektralphotometer 109.
Mimetesit, Zusammensetzung 380.
Mineralboden 1086, 1088.
 — siehe auch Boden.
 — Capillaritätsbestimmung 1093.
 — mechanische Untersuchung 1089.
 — physikalische Untersuchung 1093.
 — Probenahme 1088.
Mineralphosphate, Kohlendioxydbestimmung 1148.
 — Unterscheidung von Knochenphosphat 1145.
 — Untersuchung 1147.
Mineral-Spektral-Analyse 111.
Mischkristalle bei Legierungen 8.
Mischsäure für die Sprengstoffindustrie 1214.
 — Wassergehaltsbestimmung nach Berl und Boltens Stern 1215.
Mißpickel, Zusammensetzung 439.
Mitscherlichs Verfahren zum Nachweis von Phosphor 1326.
Mörtel, nachträgliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses von erhärtetem — 942.
 — Normensand 913.
Mörtelausgiebigkeit von Portland-Zement 936.
Mörteldichtigkeit von Zementen 937.
Mörtelfeuchtigkeit, Bestimmung 942.
Mörtelindustrie 772.
 — Literatur 962.
Mörtelmischer nach Steinbrück - Schmelzer 907.
Mörtelmischungen, Prüfung auf Kalkgehalt 812.
Mohssche Härteskala 637.
Molekularverhältnis zur Beurteilung von Scherben und Glasuren 749.
Molybdän 528.
 — Bestimmung in Eisen 216.
 — — — neben Chrom 212.
 — — in Ferromolybdän 216.
 — — — und Molybdänstahl 532.
 — — in Gelbbleierz 530.
 — — in Mansfeldschen Eisensauen 531.
 — — in Molybdänglanz 529.
 — — in Stahl 212, 216.
 — — — maßanalytisch nach Auchy 217.
 — für Glühlampenfabrikation, spektralanalytische Untersuchung 117.
 — Nachweis geringer Mengen in Erzen usw. 532.
 — Trennung von Gold, elektrolytisch 47.
Molybdänglanz, Analyse 528.
Molybdänlösung zum Phosphorsäurenachweis 120.
Molybdänstahl, Molybdänbestimmung 532.
Monazitsand, Untersuchung 543.
Monochromator von Berrek und Jentzsch 108.
Moorboden 1114.
 — Aciditätsbestimmung 1118.
 — Bestimmung der freien Humussäure 1117.
 — Schwefeleisen 1119.
 — Trockensubstanzbestimmung 1116.
 — Volumgewichtsbestimmung 1116.
Mottramit, Vanadinbestimmung 523.
 — Zusammensetzung 518.
Münzlegierungen, Analyse 378.
 — Silberbestimmung 262.
Münzprobe von Goldlegierungen 291.
Muffelofen, Freiburger —, für Steinkohlen- und Koksfeuerung 247.
 — von Hoskin 240.

- Muntz-Metall, Analyse 376.
Muskovit-Bestimmung in Tonen 621.
Mylius Goldanalyse mit Äther 288.
- Nadelapparat nach Vicat 884.
Nadelprobe bei Traß 824.
Nadorit, Zusammensetzung 380.
Nässeprobe von Erzen 237.
Nagyagit, Gold- und Bleigehalt 277.
Naphthalin für die Sprengstoffindustrie 1228.
Naphthalinruß für die Sprengstoffindustrie 1236.
Naphthensäure zur Trennung des Eisens von Tonerde 569.
Natriumalaun 591.
Natriumaluminat 591.
Natriumaluminiumfluorid 574.
— siehe auch Kryolith.
Natriumazid 1285.
Natrium-Bestimmung in Aluminium 536.
— Trennung von Kalium 743.
Natriumbicarbonat für die Sprengstoffindustrie 1233.
Natriumbichromat 556.
Natriumbrechweinstein 564.
Natriumcarbonat siehe auch Soda.
— für die Glasindustrie 972.
— für die Sprengstoffindustrie 1233.
Natriumchlorat 1211.
Natriumchromat 555.
Natriumcyanid 1067.
Natriumgoldchlorid 566.
Natriummolybdat für Zinnchlorürtitration von Eisen 134.
Natriumoxalat als Ursubstanz für Permanganatlösung 128.
Natriumoxalat für die Sprengstoffindustrie 1233.
Natriumpermanganat 552.
Natriumstannat 564.
- Natriumsulfat siehe auch Sulfat.
— für die Glasfabrikation 973.
Natriumuranat, Analyse 518.
Natriumwismutat zur Mangabestimmung 200.
Natriumwolframat zur Bindung der Borsäure 1014.
Natriumwolframbronzen, Untersuchung 514.
Natronsalpeter für die Sprengstoffindustrie 1208.
Naturzement 835.
Neusilber, Analyse 333, 501.
— Zinkbestimmung 464.
Newtons Legierung 415.
Newtonsche Ringe 677.
Nicholsonische Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes 644.
Nickel 487.
— Analyse des Handelsnickels 499.
— -Bestimmung in Aluminiumlegierungen 538.
— — in Bädern für galvanische Vernickelung 504.
— — in Bronzen 370.
— — in Chromnickelstahl, elektrolytisch 78.
— — in Eisen, elektrolytisch 205.
— — — — maßanalytisch mit Cyankalium 203.
— — — — mit Dicyandiamidsulfat 203.
— — — — mit α -Dimethylglyoxim nach Tschugaeff-Bruncck 201.
— — in Eisenerzen 150.
— — in Erzen 497.
— — in Handelsblei 393.
— — in Kobalt und Kobaltoxyd 501.
— — in Kupfer 352, 354.
— — in Nickelstahl, elektrolytisch 78.
— — mit Dicyandiamid 494, 502.
— — mit α -Dimethylglyoxim 493.
— — von vernickelten Eisenfabrikaten 504.
- Nickel, elektrolytische Bestimmung 74.
— in Eisenerzen, Nachweis 121.
— in Goldlegierungen 299.
— nach dem Mond-Verfahren 499.
— Nachweis des — 496.
— — in Legierungen 503.
— neben Platinmetallen 309.
— technisches, Bestimmung von Nickel und Kobalt, elektrolytisch 77.
— Trennung von anderen Metallen 488.
— — — — elektrolytisch 75.
— — von Gold, elektrolytisch 48.
— — von Kobalt 492.
— — — — elektrolytisch 76.
— — von Silber, elektrolytisch 50.
— — von Zink, elektrolytisch 72.
Nickelammonsulfatlösung zur Cyanidtitration 1067.
Nickelin, Analyse 501.
Nickelkies, Zusammensetzung 488.
Nickelkupfersteine, Analyse 497.
Nickellegierungen, Analyse 501.
— versilberte, Bestimmung des Silberüberganges 503.
Nickelreagens „Großmann“ 203, 494, 502.
Nickelspeise, volumetrische Bestimmung von Arsen und Antimon 442.
Nickelstahl, Analyse 504.
— Bestimmung des Nickels 201.
— — — — elektrolytisch 78.
Nickelsteine, Analyse 497.
Nickelverbindungen für die Glasfabrikation 982.
Niob-Bestimmung in Tantalit 547.
— Trennung von Tantal 546.
Nitrid in Eisen 234.

- Nitrierprobe bei Benzol 1226.
 — bei Glycerin 1221.
 Nitriersäure 1213.
 Nitrocellulose 1244.
 — Abel (Jodkali) Test 1253.
 — Bestimmung in gewerblichen Sprengmitteln 1260.
 — — in rauchschwachen Pulvern 1279.
 — chemische Beständigkeit 1253.
 — „Deutscher Test“ für Stabilität 1254.
 — Erhitzungsprobe zur Stabilitätsprüfung 1254.
 — Faserlänge 1253.
 — Gelatinierfähigkeit 1250.
 — Jodzinkstärkeprobe 1253.
 — Löslichkeitsbestimmung 1248.
 — manometrische Methode nach Obermiller zur Stabilitätsprüfung 1254, 1298.
 — Nachweis und Bestimmung in Sprenggelatine und Gelatinedynamit 1261.
 — nichtnitrierte Cellulose 1247.
 — Stabilität 1253.
 — Stabilitätsprüfung nach Bergmann und Junk 1295.
 — — nach Obermiller 1254, 1298.
 — Stickstoffbestimmung 1246.
 — Stickstoffgehalt 1246.
 — Sublimatgehalt 1252.
 — Verpuffungstemperatur, Bestimmung 1254.
 — Viscosität von — Lösungen 1251.
 — Warmlagermethode 1300.
 Nitrocellulosepulver siehe auch rauchschwache Pulver.
 — Stabilitätsprüfung 1299.
 Nitroglycerin 1255.
 — — Bestimmung in Abfallsäuren 1216.
- Nitroglycerin-Bestimmung in rauchschwachen Pulvern 1278.
 — chemische Beständigkeit 1256.
 — Erstarrungspunktsbestimmung 1256.
 — Nachweis in gewerblichen Sprengstoffen 1257.
 — Stickstoffbestimmung 1255.
 Nitroglycerindynamit, Testzeit für den Wärmetest in England 1293.
 Nitroglycerinpulver, Ermittlung der flüchtigen Stoffe 1278.
 Nitrogruppe, Bestimmung mit Titanchlorür 1268.
 — Nachweis in aromatischen Nitroverbindungen 1266.
 — Stickstoffbestimmung nach Berl und Weiß 1267.
 — titrimetrische Bestimmung 1267.
 Nitronmethode zur Bestimmung der Pikrinsäure 1267.
 Nitroprussidnatriumreaktion zum Nachweis von Cyanverbindungen 1055, 1334.
 α -Nitroso- β -Naphthol zum Nachweis von Kobalt 495.
 — — zur Fällung von Kobalt 206.
 Nitrosophenylhydroxylamin als Fällungsmittel für Eisen und Kupfer 548.
 Nitroverbindungen, aromatische als Sprengmittel 1265.
 — — Prüfung auf Neigung zur Bildung von gefährlichen Salzen 1269.
 — — — nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung 1268.
 Norgesalpeter als Düngemittel 1164.
 Normal-Kochsalzlösung für die Silberbestimmung nach Gay-Lussac 265.
- Normalstahl für colorimetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen 188.
 Normaltemperaturen für das Probieren von Goldlegierungen 291.
 „Normalton I“ 614.
 Normenkalk 799.
 Normensand 808, 913.
 — österreichischer 923.
- Oberflächenwiderstand von Tonwaren und Porzellan 725.
 Oberharzer Pottaschenprobe für geschwefelte Bleierze 383.
 — Probierzentner 247.
 Obermillers Methode zur Stabilitätsprüfung von Nitrocellulose 1298.
 Objektive für Spektroskope 80.
 Ölkuchen, Beurteilung des Frischzustandes 1179.
 — Probenahme 1176.
 Ofen nach Mars zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen 182.
 — von Hoskin 240.
 — zum Schmelzen von Metallen 239.
 — zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Tonwaren 710.
 Ofenbrüche 484.
 — Analyse 467.
 Ofensauen, Vanadinbestimmung 527.
 Offensivität rauchschwacher Pulver 1282.
 Offermann-Hauffesche Fluorbestimmungsmethode 1143.
 Oleum für die Sprengstoffindustrie 1214.
 Opakemail, Analyse 1022.
 Optische Messung des Ausdehnungskoeffizienten von Tonwaren und Porzellan 677.
 Osmium in Goldlegierungen 296.
 — in Platinsand 303.
 — Trennung von Gold, elektrolytisch 47.
 Osmose, Durchlässigkeit von Tonwaren für—665.

- Osmotischer Druck 666.
Osteolith, Untersuchung 1147.
Otavit 484.
Oxalsäure-Bestimmung in Perugano 1157.
— — in Rübenblättern 1194.
Oxycellulose, Bestimmung 1219.
Oxydasereaktion bei arabischem Gummi 1316.
Oxydationsgrad des Eisens 166.
- Palladium-Bestimmung neben anderen Platinmetallen 309.
— elektrolytische Bestimmung 46.
— Fällung mit α -Nitroso- β -Naphthol 300.
— in Goldlegierungen 296.
— Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 46.
— — von Gold und den anderen Platinmetallen durch Acetylen 317.
— — von Platin 300.
— — von Zinn, elektrolytisch 65.
Palladiumgehalt in Platinproben des Handels 312.
Palladiumgold 276.
Palladium-Gold-Legierungen 299.
Panchromatische Platten für die Spektralphotographie 105.
Pandermit 970.
Paraffin für die Sprengstoffindustrie 1232.
— für die Zündhölzchenindustrie 1304.
— Nachweis in gewerblichen Sprengstoffen 1258.
Paraffine in Toluol 1228.
Passow-Zement 837.
Patentsalz 565.
Patronit, Zusammensetzung 518.
Pendelschlagwerk von L. Schopper 928.
Peñolesblei, Silberbestimmung 262.
Pentosane-Bestimmung in Futtermitteln 1191.
- Pentosanfreie Rohfaser, Bestimmung nach König 1184.
Pepsin zur Bestimmung des verdaulichen Proteins in Futtermitteln 1182.
Perchlorat siehe auch Kaliumperchlorat.
— -Bestimmung in Salpeter 1162, 1206.
— mikrochemischer Nachweis mit Rubidiumchlorid 1163.
— Schädlichkeit für die Pflanzen 1162.
Perchloratmethode zur Kalibestimmung in Düngemitteln 1139.
Perlit 17, 40.
Permanganatlösung für die Eisentitration, Herstellung 127.
— — — Titerstellung 128.
Permanganatverfahren zur Bestimmung des Eisens 127.
Perrot-Ofen 240.
Persulfocyan säure für die Zündhölzchenfabrikation 1319, 1323.
Perugano, Analyse 1156.
— Oxalsäurebestimmung 1157.
— Prüfung auf Reinheit 1157.
— Stickstoffbestimmung 1122.
Petermannsche Citratlösung 1129.
Petroleum-Schmelzofen der deutschen Scheideanstalt 239.
Petzit, Gold- und Silbergehalt 276.
Pfeilsand 1347.
Pflasterklinker, Prüfung auf Frostbeständigkeit 766.
Pflastermaterial, Prüfung auf Abnutzbarkeit 764.
Phenol, Wasserbestimmung 1229.
Phenole für die Sprengstoffindustrie 1225, 1228.
Phenolphthaleinreaktion auf Cyanverbindungen 1335.
- Phenolschwefelsäure für die Stickstoffbestimmung 1123.
Phosphate, Mineral-, Untersuchung 1147.
— präcipitierte, Analyse 1149.
Phosphor, siehe auch Phosphor, weißer.
— -Bestimmung in Aluminium 537.
— — in Eisen 228.
— — — titrimetrisch 229.
— — in Ferrosilicium 230.
— — in Handelskupfer 356.
— — in Phosphorbronze 373.
— — in Phosphorkupfer 365.
— — in Phosphorzinn 433.
— — in Stahl 231.
— Nachweis in organischen Stoffen 1327.
— — in Zündmassen 1325.
— — nach Dusart-Blondlot 1327.
— — nach Mitscherlich 1327.
— hellroter nach Schenk 1308.
— — Nachweis 1333.
— roter, amtliche Anweisung zur Untersuchung auf weißen Phosphor 1330.
— — Bestimmung des Gesamtphosphors 1308.
— — Eigenschaften 1306.
— — für die Zündhölzchenfabrikation 1306.
— — Prüfung 1307.
— — — auf weißen — 1507.
— — Stabilisierung mit Diphenylamin 1307.
— weißer, amtliche Anweisung zur Untersuchung von Zündwaren auf — — 1329.
— — für die Zündhölzchenfabrikation 1305.
— — Nachweis durch Leuchtprobe 1331.
— — — in Zündhölzchenköpfchen 1328.
— — — neben Phosphoresquisulfid 1328.

- Phosphor, weißer, Prüfung 1306.
- Phosphorbleibronzen 369, 374.
- Phosphorbronzen 369, 373.
- Phosphorite, Analyse 1138.
- Nachweis in Knochenmehlen 1159.
- Untersuchung 1147.
- Phosphoritmehl, Nachweis in Thomasmehl 1155.
- Phosphorkupfer, Analyse 364.
- Phosphorsäure, assimilierbare, im Boden, Bestimmung 1104.
- Bestimmung als Phosphorammonmolybdät; Bedingungen für vollständige Fällung 156.
- , Behandlung des Phosphorammonmolybdats nach Finckener 158.
- — — — nach Meinel 158.
- durch Reduktion des Phosphorammonmolybdats und Titration des Molybdänsesquioxids mit Permanganatlösung 434.
- , Eisencitratmethode 1137.
- im Boden nach Märcker 1102.
- in arsenhaltigen Eisenerzen 159.
- in Düngemitteln 1125.
- — — Citratmethode 1130.
- — — v. Lorenz'sche Molybdänmethode 1132.
- in Eisenerzen 156.
- in Email 1033.
- in Gläsern 1016.
- in Mineralphosphaten 1147.
- in Peruguano 1156.
- in Thomasmehlen 1152.
- in titanhaltigen Erzen 160.
- maßanalytisch nach Emmerton-Macagno-Wdowiszewski 160.
- titrimetrisch 229.
- Phosphorsäure-Bestimmung, titrimetrisch nach Neumann 1138.
- citratlösliche in Düngemitteln 1125.
- — Bestimmung in Superphosphaten 1151.
- citronensäurelösliche, Bestimmung in Thomasmehlen 1153.
- freie, Bestimmung in Düngemitteln 1152.
- in Düngemitteln, „zurückgegangene“ 1125.
- in Eisenerzen, Nachweis 119.
- leichtlösliche im Boden, englisches Verfahren mit 1%iger Citronensäurelösung 1104.
- titrimetrische Bestimmung nach Neumann 1138.
- wasserlösliche, in Düngemitteln 1125.
- Phosphorsäurehaltige Gläser, Analyse 1016.
- Phosphorseigerungen in Flußeisen und Flußstahl, Nachweis von — 21.
- Phosphorsesquisulfid für die Zündhölzchenfabrikation 1309, 1320.
- Nachweis von weißem Phosphor neben — 1328.
- Phosphorsubstulfür für die Zündhölzchenfabrikation 1309.
- Phosphorwasserstoff, Absorptionsmittel 1049.
- in Acetylen 1047.
- Phosphorzinn, Analyse 432.
- Photographische Platten, Feststellung der Sensibilisierungseigenschaften 115.
- für Spektralphotographie 105.
- spektrographische Prüfung 113.
- Piesteritzer Kalkschlamm 1169.
- Pikrinsäure als Ätzmittel für metallographische Zwecke 5.
- Bestimmung nach der Nitronmethode 1267.
- Pikrinsäure, Isopurpursäurereaktion 1270.
- Nachweis 1270.
- quantitative Bestimmung 1271.
- Stickstoffbestimmung nach Utz 1267.
- Trennung von Dinitrophenol 1270.
- Unterscheidung von Trinitrokresol 1271.
- Untersuchung 1265.
- zum Nachweis von Cyanverbindungen 1056.
- Pikrinsäureabwässer, Untersuchung 1271.
- Pikrinsäure-Reagenspapier Nachweis von Blausäure 1191.
- Pillenlichte 1347, 1349.
- Pinksalz 564.
- Pipette von Stas 265.
- Planimeter 14.
- Plastizität der Tone 604.
- Plastizitätsgrade von Tonen und spez. Gewichte 604.
- Platin 301.
- Abfälle von der Platinverarbeitung, Untersuchung 314.
- Bestandteile des Rohplatin 302.
- Bestimmung, colorimetrisch nach Lothar Wöhler 307.
- elektrolytisch 44.
- in Platinerzen und Legierungen nach Trenkner 315.
- in platinierem Asbest 306.
- in Platinsand 303.
- neben anderen Platinmetallen 309.
- elektrolytische Trennung von anderen Metallen 44.
- Fällung als Sulfid 305.
- mit Magnesium 305.
- Handels-, Analyse 309.
- in Anodenschlamm von der Schwarzkupfer-Elektrolyse 317.
- Nachweis mit Kaliumjodid 308.
- mit Zinnchlorür 307.
- nominell reines — 313.
- Reinigung 314.

- Platin, Rohmaterialien 302.
 — Trennung von Cadmium, elektrolytisch 70.
 — — von Gold nach Vanino und Seemann 295.
 — — von Kupfer, elektrolytisch 53.
 — — von Nickel, elektrolytisch 76.
 — — von Palladium 300.
 — — von Zink, elektrolytisch 73.
 — — von Zinn, elektrolytisch 65.
 — Verhalten bei der Goldprobe (Röllchenprobe) 308.
 — Zusammensetzung verschiedener Platinproben des Handels 312.
 Platinblech für Juweliere, Zusammensetzung 312.
 Platinierz-Analyse 302.
 — Bestimmung von Gold, Silber und Platin nach Trenkner 315.
 — uralisches, Zusammensetzung 302.
 Platinerze, goldhaltige 305.
 — nasse Proben 304.
 — Probiermethoden 302.
 — spez. Gewichte 302.
 Platingehalt in Platinproben des Handels 312.
 Platingeräte, Iridiumgehalt 309.
 Platinhaltige Kupfererze 305.
 Platinierter Asbest, Platinbestimmung 306.
 Platin-Legierungen 315.
 — — Bestimmung von Gold, Silber und Platin nach Trenkner 315.
 — — mit Gold 299.
 Platinmetalle, Bestimmung im Handelsplatin 309.
 — ihre Trennung und quantitative Bestimmung 313.
 — in Goldlegierungen 295.
 — Trennung 310.
 — Verhalten bei der Goldprobe (Röllchenprobe) 308.
 Platinsand, Goldgehalt 303.
 — Untersuchung nach Deville und Debray 303.
 Platinschwamm, Eisen als Verunreinigung 313.
 — von der elektrolytischen Goldscheidung herrührend 312.
 Platintiegel, Zusammensetzung 312.
 Platinverdächtige Gesteine, Untersuchung 306.
 Platten, photographische, für Spektralphotographie 105.
 — — spektrographische Prüfung 113.
 Plattenprüfer mit Zwillingensprisma nach Schmidt und Haensch 114.
 — von Steinheil Söhne 113.
 Plattners Chlorationsverfahren für Golderze 283.
 Plattners Lötröhprobe (Goldprobe) 282.
 Plattnersche Lehre 282.
 Plattnerscher Maßstab 282.
 Poessevillesches Gesetz 720.
 Polieren der Metalle für metallographische Untersuchungen 4.
 Polierrot für metallographische Zwecke 4.
 Polkapapier für Zinktitrationen 466.
 Polybasit, Zusammensetzung und Silbergehalt 246.
 Porosität, „absolute“ 653.
 — gebrannter Tone 613.
 — „scheinbare“ 652.
 — von Tonwaren und Porzellan 648.
 — „wahre“ 653.
 Portlandzement 836.
 — Abbindezeit 883.
 — Ablagerung 948.
 — Abnutzbarkeit 932.
 — Ätzversuche 874.
 — Angriff schädlicher Lösungen 949.
 — Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit 942.
 — Biegefestigkeit 925.
 — Dampfdarre nach Mac-lay 895.
 — deutsche Normen 836.
 — Druckfestigkeit 918.
 Portlandzement, Erkennung von freiem Kalk 899.
 — Festigkeit 904.
 — freier Kalk 894.
 — Frostbeständigkeit 940.
 — Haftfestigkeit 925.
 — Heintzelsche Kugelhühprobe 896.
 — Hochdampfdruckproben von Erdmenger 896.
 — Lochungsfestigkeit 931.
 — Kochprobe nach Michaelis 895.
 — Konstitution 869.
 — Mahlfineinheit 880.
 — mechanische Prüfungen 875.
 — mikroskopische Prüfung des Kleingefüges 945.
 — Mischungsverhältnis 940.
 — Mörtelausgiebigkeit 936.
 — Mörteldichtigkeit 937.
 — Nachweis von Verfälschungen mit Hochofenschlacke 946.
 — Nadelprobe 884.
 — Normalfässer 879.
 — Österreichisches Prüfungsverfahren 923.
 — physikalische Prüfungen 875.
 — Prüfung des Kleingefüges 872.
 — Raumbeständigkeit 892.
 — Raumgewicht 879.
 — Sandfestigkeit 936.
 — Scherfestigkeit 925.
 — Schlagbiegeprobe 928.
 — Schwefelsäuregehalt 923.
 — spez. Gewicht 875.
 — Stoffe, welche das Abbinden beeinflussen 886.
 — Treiberscheinungen 893.
 — Umschlagen der Zemente 891.
 — Wärmeerhöhung 887.
 — Wasserdurchlässigkeit 937.
 — Zerschmetterungsfestigkeit 927.
 — Zugfestigkeit 914.
 — Zusätze zum — 946.
 — Zusammensetzung 846.

- Porzellan 634.
 — Abnutzungsbeständigkeit 763.
 — Äquivalentverhältnis 749.
 — Analyse 734.
 — Ausdehnungskoeffizient 673.
 — Aussehen der Glasur 636.
 — — des Scherbens 364.
 — Biegefestigkeit 760.
 — chemische Resistenz 752.
 — — — der Glasur 754.
 — — Untersuchungsmethoden 734.
 — Dichte 638.
 — Dielektrizitätskonstante 731.
 — Druckfestigkeit 758.
 — Durchgangswiderstand gegen Elektrizität 727.
 — Durchschlagsfestigkeit gegen Elektrizität 728.
 — Elastizitätsmodul 670.
 — Erwärmung bei Stromdauerbelastung 731.
 — Erweichungspunkt 715.
 — Farbe 733.
 — Festigkeitsprüfungen 756.
 — Feuerfestigkeit 708.
 — Härte 637.
 — Isolationswiderstand 727.
 — Ludwigs Summenformel 749.
 — mikroskopische Untersuchungen 733.
 — Molekularverhältnis 749.
 — Oberflächenwiderstand gegen Elektrizität 725.
 — optische Untersuchungsmethoden 733.
 — Porosität und Wasseraufnahmefähigkeit 648.
 — Prüfung auf Flüssigkeitsdichte 768.
 — — auf lösliche Salze 751.
 — — auf Verwitterbarkeit 754.
 — — der Glasur nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
 — Raumbeständigkeit bzw. Raumveränderung 654.
- Porzellan, Raumgewicht 638.
 — Säurelöslichkeit 752.
 — Säurestufe 749.
 — Schlagbiegefestigkeit 762.
 — Schlagdruckfestigkeit 762.
 — Schmelzpunkt 708.
 — Segerformel 749.
 — Sinterungspunkt 717.
 — spez. Wärme 694.
 — technische Untersuchungsmethoden 756.
 — Temperaturbeständigkeit 717.
 — Temperaturleitfähigkeit 696.
 — Transparenz 734.
 — Verschleißfestigkeit 763.
 — Volumbeständigkeit bzw. Volumenveränderung 654.
 — Wärmeleitfähigkeit, Wärmeübergangszahl, Wärmedurchgangszahl und Wärmedurchlässigkeitszahl 696.
 — Wetterbeständigkeit 765.
 — Widerstand gegen Abschleifen 764.
 — — gegen pyrochemische Einflüsse 719.
 — — gegen Sandstrahl 764.
 — Widerstandskoeffizient, thermischer 717.
 — Zugfestigkeit 756.
- Pottasche als Flußmittel für die Glasfabrikation 971.
 Pottasche siehe auch Kaliumcarbonat.
 Poudrette, Analyse 1158.
 Poussière 474.
 Präpariersalz 564.
 Prisma mit konstanter Ablenkung nach Abbe, Broca-Pellin und Hilger 92.
 Probegold, Herstellung 288.
 — von Roberts-Austen 294.
 — von Scheideanstalten 294.
- Proben, Vorbereitung von — für die metallographische Untersuchung 2.
- Probenahme, Teilkreuz 858.
 — von Ausgangsstoffen für die Mörtelindustrie 772.
 — von Eisenerzen 122.
 — von Kalkbrei und flüssigem Kalk 801.
 — von Kalkmörtel 813.
 — von Legierungen zur chemischen Analyse 20, 27, 33.
 — von Roheisen für die Graphit-Bestimmung 34.
 — von Tonen 614.
 Probesilber 266.
 — Herstellung 274.
 Probeteiler von Jones 238.
 Probierblei 248.
 — Prüfung auf Silber 272.
 Probieren der Metalle für metallographische Zwecke 4.
 Probierkunde, Spezialwerke 246.
 Probiernadeln für Strichprobe auf dem Probierstein 263.
 Probierpfund 247.
 Probierstein 263.
 Probiertonne, amerikanische Probiereinheit für Goldzerze 279.
 — in England und Kanada übliche — 279.
 Probierwage von Spoerhase 244.
 Probierzentner 247.
 Protein, Rein- —, Bestimmung in Futtermitteln 1180.
 — Roh- —, Bestimmung in Futtermitteln 1180.
 — verdauliches, Bestimmung in Futtermitteln 1181.
 Psilomelan, Zusammensetzung 505.
 Pulfrichs Interferenzapparat 691.
 Pulver, rauchschwache, siehe Rauchschwache Pulver.
 Pulverprober von Wagner 1341.
 Pumpen aus Steinzeug, Prüfung 769.
 Putzgips 955.
 Puzzolane, künstliche 829.
 — Literatur 825.

- Puzzolane, natürliche 817.
 — Vorschläge für die allgemeine Prüfung von Féret 826.
 Puzzolanerde, chemische Zusammensetzung 817.
 Puzzolanement 830, 833.
 Pyrite, Arsenbestimmung 450.
 — Kupferbestimmung 344.
 — Silberbestimmung 258.
 Pyrite siehe auch Schwefelkies.
 Pyromorphit, Bleigehalt 380.
 Pytagoras-Porzellan 665.
- Quartation mit Cadmium nach Balling 298.
 — von Goldlegierungen mit Silber 289.
 Quartationssilber 282, 289, 290.
 Quarz zur Glasfabrikation 967.
 — Bestimmung in Tonen 618.
 Quarzsand, Analyse 805.
 Quarzspektrograph 91.
 — und Monochromator 93.
 Quecksilber-Bestimmung, elektrolytisch 57.
 — — in Amalgamen 320.
 — — in Antifrikationsmetallen 321.
 — — in Knallquecksilber, elektrolytisch 59.
 — — in organischen Nichtelektrolyten, elektroanalytisch 59.
 — — in Quecksilbersalicylat 59.
 — — in Zinnlegierungen 425, 430.
 — — in Zinnober, elektrolytisch 59.
 — Destillationsprobe auf — 318.
 — elektrolytische Trennung von Platin 45.
 — Eschkassche Golddeckelprobe 319.
 — für die Sprengstoffindustrie 1238.
 — Goldamalgamprobe nach Eschka 319.
 — Nachweis in rauchschwachen Pulvern 1281.
- Quecksilber, Prüfung auf Verunreinigungen 321.
 — quantitative Analyse 321.
 — Reinigung 323.
 — sauerstoffhaltiges 323.
 — Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 58.
 — — von Cadmium, elektrolytisch 70.
 — — von Kupfer, elektrolytisch 55.
 — — von Nickel, elektrolytisch 76.
 — — von Palladium, elektrolytisch 46.
 — — von Zink, elektrolytisch 73.
 — — von Zinn, elektrolytisch 65.
 Quecksilberbranderz 317.
 Quecksilberchlorid siehe auch Sublimat.
 — als Reagens auf schädliche Verunreinigungen in Acetylen 1048.
 Quecksilberchloridlösung zum Nachweis von Schwefellegierungen 26.
 Quecksilbercyanid 1068.
 Quecksilbererze 317.
 Quecksilberhornerz 317.
 Quecksilberlebererz 317.
 Quecksilbersalicylat, Quecksilberbestimmung, elektrolytisch 59.
 Quecksilberwaage von Bode 1241.
 Quellung des Glases 992.
- Räummasche 484.
 — Analyse 467.
 Raffinadkupfer des Handels 325.
 — für Feuerbüchsen, Arsenbestimmung 450.
 Raketensatz 1343.
 Rapskuchen, Untersuchung auf Ergiebigkeit an Senfö 1191.
 Rationelle Analyse der Tone 618.
 Rauchsätze für Feuerwerkskörper 1345.
 Rauchschwache Pulver 1277.
- Rauchschwache Pulver, ballistische Prüfung 1282.
 — — Bestimmung der flüchtigen Stoffe 1278.
 — — Brisanz (Offensivität) 1282.
 — — Campher-Bestimmung 1279.
 — — Diphenylamin-Bestimmung 1280.
 — — Lagerbeständigkeit 1282.
 — — Nitrocellulose-Bestimmung 1279.
 — — Nitroglycerin-Bestimmung 1279.
 — — Stabilität, Vorschriften der deutschen Eisenbahnverwaltung 1281.
 — — Stabilitätsproben 1298.
 Raumbeständigkeit bzw. Raumveränderung von Tonwaren und Porzellan 654.
 — von Portland-Zement 892.
 Raumbgewicht von Portland-Zement 879.
 — von Tonwaren und Porzellan 638.
 Raummesser von Erdmenger-Mann 876.
 — von F. M. Meyer für Portland-Zement 878.
 — von Schumann für Portland-Zement 876.
 Realgar 439.
 — Analyse 446.
 Rechen tafeln, keramische 625, 750.
 Redondaphosphat, Nachweis in Thomasmehl 1155.
 Reduktionsapparat für Eisenerze nach Wiborgh 166.
 Reduktionsgrad von Eisenerzen 168.
 Reduzierbarkeit der Eisenerze, Prüfung nach Wiborgh 165.
 Reflexionsgitter für Spektrographen 92.
 Regulus antimonii, Analyse 459.
 Reibflächenmasse für Zündholzschachteln 1322.

- Reichblei, Silberbestimmung, elektrolytisch 51.
 — — trockene Probe 262.
 Reichsmasse für die Zündholzfabrikation 1319.
 Reinhardts Verfahren zur Eisentitration 131.
 Reinprotein-Bestimmung in Futterstoffen nach Barnstein 1180.
 Reliefpolieren von Metallproben für die metallographische Untersuchung 4.
 Reproduzierte Gitter für Spektrographen 92.
 „Repstika“ Streichhölzer 1318.
 Resorption von Tonwaren 667.
 Rewdanskite, Zusammensetzung 488.
 Rhodan-Bestimmung in Ammonsulfat 1165.
 — — in Gasreinigungsmasse 1080.
 Rhodan neben Cyan und Ferrocyan 1082.
 — neben Schwefelwasserstoff 1082.
 — Trennung von Cyan und Chlorion 1082.
 Rhodanammun 1080.
 — siehe auch Ammonrhodanid.
 — Ammoniakbestimmung 1082.
 Rhodansilber, Wiedergewinnung des Silbers 274.
 Rhodanverbindungen 1080.
 Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung neben Cyanwasserstoff 1060.
 — — — Salzsäure 1081.
 Rhodium-Bestimmung neben anderen Platinmetallen 309.
 — elektrolytische Bestimmung 45.
 — in Goldlegierungen 296, 299.
 Rhodiumgehalt in Platinproben des Handels 312.
 Rhodiumgold 276.
 Ricinusöl für die Sprengstoffindustrie 1236.
 Rillenprobenteiler 238.
 Ritters Abbindeprüfer für Kalk 802.
 Röhren, Prüfung auf inneren Druck 760.
 Röllchenprobe bei Goldlegierungen 291.
 — für Gold 287.
 Römischer Zement 835.
 Röslers Gasschmelzofen mit Luftvorwärmung 238.
 Röstblenden, Sulfidschwefelbestimmung 470.
 Röstkasten 251.
 Röstscherben 251.
 Roheisen siehe auch Eisen.
 Roheisen, Bestimmung von Chrom 208.
 — — von Mangan 194.
 — — von Phosphor 229.
 — — von Silicium 173.
 — Graphitbestimmung, Probenahme 34.
 — Probenahme 171.
 — Vanadinbestimmung 528.
 Roheisenklopfer 171.
 Rohfaser-Bestimmung in Futtermitteln 1182.
 — -Bestimmungsapparat nach Holdefleiß 1183.
 — — nach König 1185.
 Rohfaserschale 1182.
 Rohkupfer, Analyse 362.
 Rohphosphate, Untersuchung 1147.
 Rohprotein-Bestimmung in Kraftfuttermitteln 1180.
 Rohzink, Analyse 470.
 Romazement 835, 843.
 Roscoelit, Zusammensetzung 518.
 Roses Legierung 415.
 Rosiersalz 563.
 Rotbleierz, Zusammensetzung 380.
 Rotgültigerz, Zusammensetzung und Silbergehalt 246.
 Rotguß 376.
 Rotheres Ätherverfahren zur Trennung des Eisens von Tonerde und anderen Metallen 136.
 Rotkohle 1213.
 Rotkupfererz 324.
 Rotnickelkies, Zusammensetzung und Nickelgehalt 488.
 Rotzinkerz 462.
 Rowlandsche Hohlgitter für Spektralanalyse 80.
 Rüben, Untersuchung 1194.
 Rübenblätter, Oxalsäurebestimmung 1194.
 Ruthenium-Bestimmung neben anderen Platinmetallen 309.
 Ruthenium, colorimetrische Bestimmung 311.
 — in Goldlegierungen 296.
 Rutheniumgehalt in Platinproben des Handels 312.
 Sackkalk 800.
 Säurelöslichkeit von Tonwaren und Porzellan 752.
 Säuren, Einwirkung auf Glas 989.
 Säurestufe 749.
 Safflor (Zaffer) 981.
 Salmiakschlacken, Probenahme und Analyse 483.
 Salpeter siehe auch Kalisalpeter und Natronsalpeter.
 — als Düngemittel 1161.
 — -Bestimmung neben organischem Stickstoff in Düngemitteln 1122.
 — Chloratbestimmung 1163, 1206.
 — für die Glasindustrie 984.
 — Stickstoffbestimmung nach Raab-Böttcher 1124.
 Salpeterersatzstoffe für die Glasindustrie 984.
 Salpetersäure, alkoholische, als Ätzmittel für metallographische Zwecke 5.
 — für die Sprengstoffindustrie 1213.
 — -Stickstoff im Boden 1110.
 Salpeterschwefel für Feuerwerkskörper 1342.
 Salpeter-Stickstoff-Bestimmung in Düngemitteln 1124.
 Salpetersuperphosphate, Analyse 1166.
 Salze, Einwirkung auf Glas 990.

- Salzlösung zur Widerstandfähigkeitsprüfung von Glasuren 755.
- Salzsäure, alkoholische, als Ätzmittel für metallographische Zwecke 5.
- Arsenbestimmung 446.
- Bestimmung neben Rhodanwasserstoffsäure 1081.
- neben Cyanwasserstoffsäure 1057, 1058, 1060, 1065.
- Sand 804.
- Bestimmung in Tonen durch Schlämmanalyse 854.
- Eisenbestimmung 966.
- Korngrößen 856.
- Normensand 808.
- Schwebeanalyse 806.
- Untersuchung 965.
- zulässiger Eisengehalt für verschiedene Glasarten 964.
- zur Glasfabrikation 964.
- Sandbestimmungsapparat für Futtermittel 1188.
- Sanderze, Bemusterung 380.
- Sandfestigkeit der Zemente 936.
- Sandstrahlgebläse nach Gary 933.
- zur Prüfung der Abnutzbarkeit von Zementen 932.
- Sandzement 837.
- Santorinerde 817.
- Sauerfutter, Untersuchung 1194.
- Sauerstoff-Bestimmung in Eisen 232.
- — in gegossenem Kupfer 14.
- — in Kupfer 355.
- Sauerstoffbestimmungsapparat für Eisen nach Oberhoffer 234.
- Sauerstoffverbindungen des Eisens in Schwefelisen 37.
- Schaffgotsche Lösung 616, 867, 1026.
- Scheelbleierz, Zusammensetzung 380.
- Scheelit, Zusammensetzung 508.
- Scheinbare Seigerungen 29.
- Scheinbares spez. Gewicht von Tonwaren 638.
- Volumen von Tonwaren, Bestimmung 645.
- Scheiners Sensitometer 115.
- Scheitelbelastung von Ton- und Steinzeugröhren 759.
- Schellack für Feuerwerkskörper 1340.
- Trennung von Kolophonium 1340.
- Scherben, Aussehen 634.
- Glasur 636.
- Härte 638.
- Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit 648.
- Scherbenkobalt 439.
- Scherfestigkeit von Portland-Zement 925.
- Schießbaumwolle 1265.
- siehe auch Nitrocellulose.
- Testzeit für den Wärmetest in England 1293.
- Schießpulver siehe rauchschwache Pulver und Schwarzpulver.
- Schießwollzündschnüre 1348.
- Schilfglaserz, Zusammensetzung und Silbergehalt 246.
- Schlacken als Zuschlagstoffe für Kalkmörtel 829.
- Antimonbestimmung 458.
- Arsenbestimmung 450.
- Bestimmung des Sulfidschwefels 856.
- — von Eisen 856.
- eisenreiche, Kupferbestimmung 346.
- für Zement, Anforderungen an — 837.
- Hochofen- —, Zusammensetzung 846.
- Kupferbestimmung, colorimetrisch 343.
- Molybdänbestimmung 530.
- nickelhaltige, Analyse 498.
- Prüfung auf Sulfidschwefel 947.
- qualitative Untersuchung 119.
- Schlacken, schwer zersetzbare, Kupferbestimmung 346.
- Vanadinbestimmung 528.
- von Eisenerzen 163.
- von Frischprozessen 163.
- Schlackenzement 830, 833.
- Mörtelfestigkeiten 832.
- Prüfung auf Sulfidschwefel 947.
- Schlämmanalyse 1091.
- von Tonen 599.
- Schlammapparat nach Schöne 599, 855.
- nach Schultz 855.
- Schlammapparate eichen 599.
- Schlammfraktionen, Korngröße und zugehörige Stromgeschwindigkeiten 599.
- Schlammkelch nach Schulze 599.
- Schlammkreide für die Sprengstoffindustrie 1234.
- Schlammzylinder nach Kühn 1091.
- Schlagbiegefestigkeit von Tonwaren und Porzellan 762.
- Schlagbiegeprobe bei Zementen 928.
- Schlagdruckfestigkeit von Tonwaren und Porzellan 762.
- Schlaglot 376.
- Schlammzerze, Bemusterung 380.
- Schleifen von Metallproben für die metallographische Untersuchung 3.
- Schleifmaschine von Bauschinger zur Prüfung der Abnutzbarkeit von Zementen 932.
- Schleifmaschinen mit Elektromotorenantrieb 3.
- Schlempen, Untersuchung 1194.
- Schliegwage 242.
- Schliffe von Metallen, polieren 4.
- Schluff, Korngröße und zugehörige Stromgeschwindigkeit 599.

- Schmelzbarkeitszahlen von Kaolin-, Quarz-Feldspatgemischen 715.
Schmelzfarbe, Analyse 1022.
Schmelzöfen für Metalle 239.
Schmelzpunkt von Tonwaren und Porzellan 708.
Schmiedbares Eisen, Bestimmung von Silicium 174.
Schmirgelpapier, Marke „Hubert“ 3.
Schmirgelpapiere zum Schleifen von Metallproben 3.
Schnelldrehstahl, Untersuchung 218.
Schnellgips 955.
Schönbein-Pagenstechersche Reaktion zum Cyannachweis 1056.
Schönescer Schlämmaparat 599.
Schöpfprobe bei Metallen 239.
Schrifterz, Gold- und Silbergehalt 276.
Schrot 399.
— antimonfreies 398.
— Arsenbestimmung 447.
Schulte-Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Eisen 222.
Schultze-Pulver, Testzeit für den Wärmetest in England 1293.
Schulzescher Schlämkelch 599.
Schumanns Ruummesser 876.
Schwalbe-Schrimpfische Hydrolysiszahl 1219.
Schwalbe-Vignonsche Kupferzahl 1219.
Schwarzbeize für Färberei 551.
Schwarzalk 833.
Schwarzkupfer, Analyse 362.
— Edelmetallbestimmung nach der Schwefelsäuremethode 259.
— Elektrolyse, Platin im Anodenschlamm 317.
Schwarzkupfer, Schnellmethode, amerikanischer Kupferhütten 346.
— Schwefelbestimmung 363.
— Silberbestimmung 259.
— — trockene Probe 262.
— Verunreinigungen 325.
Schwarzpulver 1238.
— Analyse 1242.
— chemische Beständigkeit 1243.
— Entmischbarkeit 1241.
— für Feuerwerkskörper 1340.
— Hygroskopizität 1240.
— Kubisches Gewicht 1236.
Schwebeanalyse von Sanden 806.
Schwedische Zündhölzer 1321.
Schwefel-Bestimmung in Aluminium 537.
— — in Antimonerzen 459.
— — in Antimonmetall 460.
— — in Calciumcarbid 1045.
— — in Cyankalium 1066.
— — in Eisen 222.
— — — Bromsalzsäureverfahren 227.
— — in Eisenerzen 160.
— — in Fliegenstein 445.
— — in gerösteten Erzen 403.
— — in Handelskupfer 356.
— — in Handelszink 501.
— — in Nickel und Kobalterzen 498.
— — in Realgar und Auri-pigment 446.
— — in Rohwismut 413.
— — in Salmiakschlacken 484.
— — in Schwarzkupfer 363.
— — in Schwarzpulver 1242.
— — in Werkblei 395.
— — in Zink 471, 473.
— — in Zinkerzen 470.
— — in gerösteten Zinkerzen 467.
— für die Glasfabrikation 982.
Schwefel für die Sprengstoffindustrie 1212.
— für die Zündhölzchenfabrikation 1304.
— im Boden 1111.
— in Eisenerzen, Nachweis 120.
— in Silber 272.
— Nachweis in gewerblichen Sprengstoffen 1258.
— -Nachweis in Kupfer 38.
— Sulfid-, Bestimmung in Bleischlacken 402.
— — in Röstblenden 470.
Schwefelantimon, Dreifach-, siehe Antimontrisulfid.
Schwefelbestimmungssapparat für Eisen nach Schulte 223.
Schwefeleisen, Sauerstoffverbindungen des Eisens in — 37.
Schwefelkies siehe auch Pyrite.
Schwefelkies, Kupferbestimmung, elektrolytisch 56.
Schwefelkies-Abbrand, Kupferbestimmung, elektrolytisch 56.
Schwefelphosphorverbindungen, Nachweis in Zündwaren 1333.
Schwefelsäure, Arsenbestimmung 446.
— Bestimmung in aromatischen Nitroverbindungen 1268.
— — in Zement 863.
— für die Sprengstoffindustrie 1214.
— Gehalt von Zementen 923.
Schwefelsäuremethode für die Edelmetallbestimmung in Schwarzkupfer 259.
Schwefelseigerungen in Eisenlegierungen 26.
Schwefelwasserstoff-Bestimmung in Acetylen 1048.
— in Acetylen 1047.
— neben Rhodan 1082.
Schweflige Säure, Bestimmung in Futterkalk 1200.

- Schwerspat-Bestimmung in Erzen 548.
 Schwiengsche Masse für die Zündholzfabrikation 1319.
 Schwindung der Tone beim Brennen 612.
 — — — beim Trocknen 609.
 Segerformel 749.
 Segerkegel 708.
 Segerofen 710.
 Seigerung in Legierungen 19.
 Seigerungen, scheinbare 29.
 Selen-Bestimmung durch Abscheidung mit Hydrazin 1020.
 — — — in Kupfer 361.
 — — — in selenigsauren Salzen 982.
 — — — in Silber 272.
 — — — in Wismut 413.
 — — — Erkennung neben Tellur 362.
 — — — jodometrische Bestimmungsmethode nach Mayer und Garn 1020.
 — — — Nachweis in Glas 1000.
 — — — in Kupfer 38.
 — — — mit Kodein 1000.
 — — — Trennung von Tellur nach Rose 362.
 Selengläser, Untersuchung 1020.
 Selenide, Selenbestimmung 983.
 Selenite, Selenbestimmung 982.
 Selenverbindungen für die Glasfabrikation 982.
 Senarmontit 452.
 Senegalgummi für die Zündwarenfabrikation 1313.
 Senfö-Bestimmung 1191.
 Senfö, Untersuchung von Rapskuchen auf Ergiebigkeit an — 1191.
 Sensibilisierungseigenschaften photographischer Platten, Feststellung der — 115.
 Sensitometer von Scheiner 115.
 Sicherheitszündhölzer 1320.
 „Sichern“ von Goldproben 277.
 Sichertrog 277.
- Sickerfähigkeit von Tonwaren und Porzellan 766.
 Silber 245.
 — — — Bestimmung, Fällung als Jodsilber 271.
 — — — in Barrensilber 271.
 — — — in Blicksilber, Brandsilber und Zementsilber 262.
 — — — in Handelszink 472.
 — — — in Kupfer 353.
 — — — in kupferhaltigem Silber und Münzlegierungen 262.
 — — — in Kupferstein, elektrolytisch 51.
 — — — — — nach der Schwefelsäuremethode 259.
 — — — — — in Legierungen, gewichtsanalytisch 271.
 — — — — — maßanalytisch, nach Gay-Lussac 265.
 — — — — — nach Volhard, Rhodanammiummethode 269.
 — — — in Platinerzen und Legierungen nach Trenkner 315.
 — — — in Reichblei, elektrolytisch 51.
 — — — in Schwarzkupfer 259.
 — — — — — nach der Schwefelsäuremethode 259.
 — — — in Silbermünzen, elektrolytisch 51.
 — — — in stark kupferhaltigen Erzen und Hüttenprodukten 258.
 — — — in technischem Blei, elektrolytisch 50.
 — — — — — Kupfer, elektrolytisch 50.
 — — — in versilberten Nickellegierungen 503.
 — — — in Versilberungsflüssigkeiten 273.
 — — — in Weichblei 394.
 — — — in Werkblei, Reichblei, Weichblei und Hartblei, trockene Probe 262.
 — — — in Wismut, Schwarzkupfer, Silberamalgam und Zinkschaum 262.
- Silber, elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung nach Sand 49.
 — — — — — aus cyankalischer Lösung 48.
 — — — — — aus schwefelsaurer Lösung nach Brunck 48.
 — — — Trennung von Platin 45.
 — — — goldhaltiges, Güldischoder Staubprobe 296.
 — — — güldisches 289.
 — — — Herstellung von reinem Silber 274.
 — — — kombinierte Blei- und Silberprobe 257.
 — — — kupferhaltiges, Silberbestimmung 262.
 — — — -Kupfer-Legierungen 378.
 — — — -Platin-Legierungen 316.
 — — — Trennung von anderen Metallen, elektrolytisch 49.
 — — — von Cadmium, elektrolytisch 70.
 — — — von Kupfer, elektrolytisch 54.
 — — — von Nickel, elektrolytisch 76.
 — — — von Zink, elektrolytisch 73.
 — — — von Zinn, elektrolytisch 65.
 — — — Unterscheidung von silberähnlichen Legierungen 275.
 — — — vollkommen reines 266.
 Silberamalgam, Silberbestimmung, trockene Probe 262.
 Silberamalgame, Silbergehalt 246.
 Silberbäder, Silberbestimmung 273.
 Silbererze, Ansiedeprobe 246.
 — — — Arsenbestimmung 450.
 — — — kombinierte nasse und trockene Probe 258.
 — — — Tiegelprobe 250.
 — — — trockene Proben 246.
 — — — vollständige Analyse 261.
 — — — Zusammensetzung 246.

- Silbergefäßprobe zur Stabilitätsprüfung von Cordit 1299.
- Silberglanz, Silbergehalt 246.
- Silberkupferglanz, Zusammensetzung und Silbergehalt 246.
- Silberlegierungen, Feingehalt 263.
- gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers 271.
- Lötigkeit 263.
- nasse Proben 264.
- Proben 261.
- Silberbestimmung nach Gay-Lussac 265.
- — nach Volhard 269.
- Silbermünzen, Silberbestimmung, elektrolytisch 51.
- Silbernitrat 565.
- Silberprobe, kombinierte nasse und trockene — 258.
- maßanalytische für reine Bleiglanze nach Balling 260.
- Silberproben auf trockenem Wege 246.
- Silberraffinierschlacke, Wismutbestimmung 409.
- Silbersalze 565.
- Silberverbindungen für die Glasfabrikation 982.
- Silberwiedergewinnung aus Chlor- und Rhodansilber 274.
- Silberwiedergewinnungsapparat von Priwoznik 275.
- Silicate, Bestimmung von Borsäure 1013.
- natürliche und künstliche zur Glasfabrikation 967.
- Silicium-Bestimmung in Acetylen nach der Verbrennungsmethode 1051.
- — in Aluminium 533.
- — in Ferrochrom 175.
- — in Ferrosilicium 174
- — in Kryolith 574.
- — in Roheisen und schmiedbarem Eisen 173.
- Silicium, graphitisches, Bestimmung in Aluminium 534.
- Siliciumbronze 364, 369, 375.
- Siliciumkupfer, Analyse 364.
- Silvered vessel test für Stabilitätsprüfung von Cordit 1299.
- Simonis Schmelzbarkeitszahlen 715.
- Sinterungspunkt gebrannter Tone 613.
- von Tonwaren und Porzellan 717.
- Sinusschraube von Pulfrich 94.
- Si-Stoffe als Zuschlagstoffe für Kalkmörtel 830.
- — Zusammensetzung 830.
- Smalte, Analyse 498.
- Soda für die Glasindustrie 972.
- für die Sprengstoffindustrie 1233.
- leichte und schwere 972.
- Solventnaphtha für die Sprengstoffindustrie 1229.
- Soxhletscher Extraktionsapparat 1178.
- Sparkalk 955.
- Speisen, Arsenbestimmung 443.
- Speiskobalt, Zusammensetzung 488.
- Spektralanalyse, Anwendung in der Metallurgie 109.
- Literatur 81.
- Mikro- 107.
- technische 79.
- von Mineralien 111.
- Spektralapparat mit Wellenlängentrommel 92.
- Spektralapparate m. fester Ablenkung nach Löwe 90.
- Spektralobjektive, Mikronach Engelmann 108.
- Spektralokular nach Abbe 108.
- Spektralphotographie, geeignete Platten für — 105.
- Spektralphotographien, Auswertung nach Wellenlängen 102.
- Spektrographen 89, 90.
- Spektrograph nach Eberhard 90.
- praktische Winke für die Einstellung 101.
- nach dem Autokollimationsverfahren 92.
- Spektrographische Prüfung photographischer Platten 113.
- Spektropolarisator nach Rollet 108.
- Spektroskope 82.
- auf Stativen 87.
- für die Beobachtung hüttenmännischer Prozesse 111.
- mit Transmissionsgittern 94.
- nach dem Autokollimationsverfahren 92.
- Spektroskopische Untersuchung bei Schmelzvorgängen 110, 111.
- Spektroskopobjektive 80.
- Spektrum, Meßapparate zur Ausmessung 105.
- Spezialgläser 986.
- Spezialkristall 986.
- Spezialstähle, Analyse von — 528.
- Spezifische Wärme von Tonwaren 693.
- Spezifischer Raum 645.
- Spezifisches Gewicht, Bestimmung mit der Nicholson'schen Wage 644.
- — mit Hilfe der hydrostatischen Wage 643.
- — „scheinbares“ oder „unechtes“ 638.
- — von Tonwaren und Porzellan 638.
- scheinbares Volumen 645.
- Volumen von Tonwaren 639.
- Spiegeleisen, Mangengehalt 193.
- Spiegelpyrometer 675.
- Sprenggelatine 1257.
- Stabilitätsprüfung 1263.
- Testzeit für den Wärmetest in England 1293.

- Sprengelatine, Untersuchung 1261.
 Sprengkörner in Kalk 800.
 Sprengmittel, Brisanzprobe 1275.
 — Empfindlichkeit gegen Schlag 1274.
 — Fallhammerprobe 1274.
 — gewerbliche 1256.
 — Nitroglycerinnachweis 1257.
 — — quantitative Untersuchung 1258.
 — militärische 1264.
 — physikalische Prüfung 1274.
 — Prüfung nach den Vorschriften der deutschen Eisenbahnverwaltung 1274.
 — sprengtechnische Prüfung 1274.
 — Stauchprobe 1276.
 — Trauzlsche Bleiblockprobe 1275.
 Sprengöl 1255.
 Sprengstoffe 1203.
 — Abel-Test 1289.
 — Heat-Test 1289.
 — Stabilitätsprobe von Will 1295.
 — Stabilitätsprüfung 1289.
 — — nach Bergmann und Junk 1295.
 — — nach Obermiller 1298.
 — Vieille-Probe 1295.
 — Wärmeproben 1298.
 Spurschlacken, Kupferbestimmung 346.
 Stabilisatoren für Sprengstoffe 1230.
 Stabilität rauchschwacher Pulver 1281.
 — von Nitrocellulose 1253.
 Stabilitätsproben für Sprengstoffe, Kritik 1301.
 Stabilitätsprüfung für Dynamite 1263.
 — für Sprengstoffe nach Obermiller 1298.
 Stabilitätsprüfung nach Bergmann - Junk 1295.
 — rauchschwacher Pulver 1298.
 — von Cordit in England 1299.
 Stabilitätsprüfung von Sprengstoffen, „Deutsche Probe“ 1294.
 — — — Erhitzungsprobe 1294.
 — — — Probe von Will 1295.
 — — — Vieille-Probe 1295.
 Stärke-Bestimmung in Futtermitteln 1189.
 — — in Körnern und Mülereiprodukten nach Ewers 1190.
 Stahl siehe auch Eisen.
 — Bestimmung von Mangan 194.
 — — von Molybdän 216.
 — — von Vanadin 218.
 — — von Wolfram 214.
 — gehärteter, Probenahme 170.
 — hochlegierter, spektroskopische Untersuchung 116.
 — Kupferbestimmung, elektrolytisch 56.
 — Manganbestimmung nach dem Schnellverfahren 198.
 — Normal- für colorimetrische Bestimmung von Kohlenstoff 188.
 — Phosphorbestimmung 231.
 — spektralanalytische Untersuchung an geschmolzenem — 110.
 — Vanadinbestimmung 218.
 Stahllegierungen, Kupferbestimmung, elektrolytisch 56.
 Stampfbeton, Vorschriften für die Prüfung 950.
 Stangenprobe für Pulver 1342.
 Stanniol 421.
 Stassches Glas 991.
 Stauenbronze 369.
 Staubprobe für Goldlegierungen und goldhaltiges Silber 296.
 Staubsand, Korngröße und Stromgeschwindigkeit 599.
 Stauchprobe für Sprengmittel 1275.
 Stauchungsmesser 1275.
 Stearin für Zündhölchenfabrikation 1305.
 Stehvermögen von gebranntem Kalk 793.
 Steifigkeitsmesser nach Tetmajer 798.
 Steinzeuggefäße, Prüfung auf Temperaturbeständigkeit 718.
 Steinzeugmaschinen, Prüfung 769.
 Steinzeugröhren, Prüfung auf Flüssigkeitsdichte 768.
 — Scheitelbelastung 759.
 Stephanit, Zusammensetzung und Silbergehalt 246.
 Sterlingzink 328.
 Sterro-Metall 376.
 Stiblich 452.
 Stickstoff-Bestimmung in Aluminium 537.
 — — von Ammoniak-, Salpeter- und organischem Stickstoff in Düngemitteln 1167.
 — — in aromatischen Nitroverbindungen 1266.
 — — in Eisen 234.
 — — in Nitrocellulosen 1246.
 — — in Nitroglycerin 1255.
 — — in Peruguano 1156.
 — — in Pikrinsäure nach Utz 1267.
 — — nach Jodlbaur 1122.
 — — nach Kjeldahl, Modifikation nach Wilfarth-Scovell-Förster-Gunning 1267.
 — — Verfahren nach Förster 1122.
 — — von organischem — in Düngemitteln neben Salpeter 1122.
 — im Boden 1109.
 — organischer, Bestimmung neben Ammoniak- und Salpeterstickstoff 1167.
 — Salpeterstickstoffbestimmung in Düngemitteln 1124.
 — von Nitrogruppen, Bestimmung nach Berl und Weiß 1267.

- Stickstofffreie Extraktivstoffe in Futtermitteln 1189.
- Stickstoffkalk 1083.
- Stickstoffsubstanz nicht-eiweißartige, Bestimmung in Futtermitteln nach Kellner 1181.
- Stickstoffwasserstoffsäure, Bestimmung 1285.
- Stiepels Kalkcalorimeter 794.
- Stoppinen 1347.
- Strahlerz 317.
- Streichhölzer, an jeder Reibfläche entzündliche — 1318.
- schwedische 1321.
- Streichholzköpfchen, Prüfung auf weißen Phosphor 1328.
- Strichnadeln für die Strichprobe auf dem Probierstein 263.
- Strichprobe auf dem Probierstein 263.
- bei Goldlegierungen 289.
- Strigels Verfahren zur Trennung von Eiweiß- und Leimstickstoff 1181.
- Stroh, Untersuchung 1193.
- Stromdurchlässigkeitsprüfung von Tonwaren 720.
- Strontiumoxalat für Feuerwerkskörper 1339.
- Stuckgips 955.
- Sturmzündhölzchen 1323.
- Stutzers Methode zur Bestimmung von Reinprotein in Futtermitteln 1181.
- Sublimat-Bestimmung in gewerblichen Sprengstoffen 1260.
- Sublimat in Schießbaumwollpreßkörpern 1252.
- Nachweis in Nitrocellulosen 1252.
- Sulfat siehe auch Natriumsulfat.
- Sulfate, Bestimmung in Glas 1021.
- Nachweis in Glas 1002.
- Sulfat-Molybdänreagens für die v. Lorenzschne Phosphorsäurebestimmungsmethode 1132.
- Sulfide, Bestimmung in Glas 1021.
- in Cyankalium 1063.
- — in Kalkstein 792.
- Nachweis in Glas 1002.
- Sulfidschwefel-Bestimmung in Röstblenden 470.
- — in Schlacken 856.
- — in Tonen 616.
- — in Zement 863.
- Sulfocuprobariumpolythionat für Zündmassen 1321.
- Sulfophosphit für die Zündhölzchenfabrikation 1320.
- Sulfurierungsprobe bei Toluol 1227.
- Summenformel von Ludwig 749.
- Superphosphate, Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure 1151.
- Untersuchung 1150.
- Superphosphatgips, Analyse 1160.
- S- und C-Zündmasse für die Zündhölzchenfabrikation 1320.
- Sylvanit, Gold- und Silbergehalt 276.
- Talk 980.
- Tantal 545.
- -Bestimmung in Tantalit 546.
- für Glühlampenfabrikation, spektralanalytische Untersuchung 117.
- Trennung von Niob 546.
- Tantalit, Zusammensetzung und Analyse 545.
- Tapeten, Arsennachweis nach dem Verfahren schwedischer Handelschemiker 452.
- Tarierwage von Mach 243.
- Taschenspektroskope 82.
- mit Einrichtung zur Ableitung der Wellenlängen 84.
- Tastapparat von Bauschinger 899.
- Technische Spektralanalyse 79.
- Teilen gepulverter Erzproben 237.
- Teilkreuz für Probenahme 857.
- Telegraphendraht, Zusammensetzung 376.
- Telegraphenglocken, Oberflächenwiderstand 727.
- Tellur-Bestimmung in Kupfer 361.
- — in Wismut 413.
- Erkennung neben Selen 362.
- Nachweis in Kupfer 38.
- Trennung von Selen 362.
- Tellurgold und ähnliche Telluride, Erkennung 277.
- Tellursilber 277.
- Temperaturbeständigkeit von Tonwaren und Porzellan 717.
- Temperaturleitfähigkeit von Tonwaren und Porzellan 696.
- Temperguß, Probenahme 171.
- Temperkohle, Bestimmung in Eisen 192.
- in Eisen 176.
- Tenazität von Tonwaren 636.
- Testzeiten für den Wärmetest in England 1293.
- Tetmajers Fallramme 910.
- Steifigkeitsmesser für Kalk 796.
- Tetraphosphortrisulfid für die Zündhölzchenfabrikation 1309.
- Themische Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen in Legierungen 42.
- Thermitmischungen, Zündkirschensatz 1347.
- Thermograph nach Gary 889.
- Thiosulfatlösung für jodometrische Kupferbestimmungen 336.
- Thomasmehle, Aufschließen für die Phosphorsäurebestimmung 1128.
- Feinmehl 1155.
- Nachweis von Verfälschungen 1155.
- spez. Gewicht 1154.

- Thomasmehle**, Untersuchung 1152.
Thomasroheisen siehe Eisen.
Thomasschlacken 163.
Thomasverfahren, spektralanalytische Untersuchungen 109.
Thorit, Untersuchung nach Hintz und Weber 542.
Thorium 542.
 — Bestimmung in Monazitsand 544.
Thoriumgehalt in Monazitsand 545.
Thoriumnitrat 545.
Thoulet'sche Lösung zur Schwebanalyse 806.
Tiegelprobe bei Silbererzen 250.
Titan-Bestimmung, colorimetrisch nach Weller 747.
 — — in Bauxit 567.
 — — in Eisen 175.
 — — in Ferrotitan 175.
 — — in Tonwaren und Porzellan 746.
 — — mit Methylenblau 747.
 — — nach dem Methylenblauverfahren von Knecht und Hibbert 162.
 — Trennung von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure 571.
Titanchlorür zur titrimetrischen Bestimmung von Nitrogruppen 1268.
Titanchlorürlösung zur Einstellung von Methylenblaulösung 162.
Titansäure-Bestimmung in Eisenerzen 161.
 — colorimetrische Bestimmung nach Weller 569.
 — in Eisenerzen 120, 122.
 — reinigen 162.
 — Trennung von Tonerde 573.
Toluol für die Sprengstoffindustrie 1227.
 — titrimetrische Bromierungsprobe der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron 1228.
Tombak 376.
Tone, Alkalibestimmung 615.
Tone, Analyse 847.
 — Bestimmung der löslichen Sulfate 629.
 — — des Anmachewassers 603.
 — — des Sandgehaltes durch Schlämmanalyse 854.
 — — im Boden, Verfahren von Arntz 1092.
 — Bindevermögen 604.
 — Brandfarbe 612.
 — Brennschwindung 596, 612.
 — chemische Analyse 614.
 — Erweichungspunkt gebrannter Tone 613.
 — Faktoren zur Berechnung der Zusätze von Bariumchlorid und Calciumcarbonat 632.
 — Feldspatbestimmung 618.
 — „fette“ 596.
 — „fette Giftigkeit“ 597.
 — Feuerfestigkeit gebrannter — 613.
 — Flußmittel 597.
 — Gesamtschwindung 612.
 — Kaliglimmerbestimmung 621.
 — Kohlendioxydbestimmung 616.
 — lösliche Salze 628.
 — Magerungsmittel 597.
 — Magnetanalyse 602.
 — mechanische Untersuchung 597.
 — Muskovitbestimmung 621.
 — Plastizität 604.
 — Porosität, gebrannter — 613.
 — Probenahme 614.
 — Prüfung auf lösliche Salze 611.
 — — auf Verformbarkeit 606.
 — — des Verhaltens beim Brennen 611.
 — — — beim Formen und Trocknen 603.
 — Quarzbestimmung 618.
 — rationale Analyse 617.
 — schädliche Verunreinigungen 602.
 — Schlämmanalyse 599.
 — Schlämmung durch Siebe 601.
Tone, Sinterungspunkt gebrannter — 613.
 — Sulfidschwefelbestimmung 616.
 — Trockenschwindung 596, 609.
 — Untersuchung 596.
Tonerde 592.
 — Bestimmung als Phosphat nach Wöhler-Chauvel 138.
 — — in Aluminiumsulfat 582.
 — — in Düngemitteln 1140.
 — — in fluorhaltigem Email 1027.
 — — in Zement 861.
 — — maßanalytisch 584.
 — — calcinierte 593.
 — mikrochemischer Nachweis 787.
 — Reaktion nach Rathgen 787.
 — schwefelsaure 579.
 — Trennung von Eisen 840.
 — — — — mittels des Ätherverfahrens von Rothe 136.
 — — von Mangan 144.
 — und Eisenoxyd in Eisenerzen 135.
Tonerdehydrat 592.
Tonerdepräparate 567, 579.
Tonerdesulfat, Bestimmung der freien Säure 588.
 — Eisenbestimmung 587.
 — für Türkischrotfärberei 588, 590.
 — Tonerdebestimmung 582.
Tonit 1265.
Tonne, amerikanische Probierereinheit für Golderze 279.
 „Tonne avoirdupois“ 279.
Tonröhren, Scheitelbelastung 759.
Tonsubstanz 596.
 — Berechnung aus den Analysenresultaten 625.
 — Korngröße und Stromgeschwindigkeit 599.
Tonwaren, Abnutzungsbeständigkeit 763.
 — Adsorption 667.
 — Äquivalentverhältnis 749.

- Tonwaren, Analyse 734.
 — Ausdehnungskoeffizient 673.
 — Aussehen der Glasur 636.
 — — des Scherbens 634.
 — Biegefestigkeit 760.
 — chemische Resistenz 752.
 — — — der Glasur 754.
 — — Untersuchungsmethoden 734.
 — Diaphragmen-Prüfung 720.
 — Dichte 638.
 — — gegen Druckluft 769.
 — — gegen Druckwasser 769.
 — Dielektrizitätskonstante 731.
 — Druckfestigkeit 758.
 — Durchgangswiderstand gegen Elektrizität 727.
 — Durchlässigkeit für Katalyse 665.
 — — für Osmose und Dialyse 665.
 — Durchschlagsfestigkeit gegen Elektrizität 728.
 — Elastizitätsmodul 667.
 — Erwärmung bei Stromdauerbelastung 731.
 — Erweichungspunkt 715.
 — Farbe 733.
 — Festigkeitsprüfung 756.
 — Feuerbeständigkeit 767.
 — Feuerfestigkeit 708.
 — Gasdurchlässigkeit 662.
 — Härte 637.
 — hygroskopische Eigenschaften 667.
 — Isolationswiderstand 727.
 — Ludwigs Summenformel 749.
 — mikroskopische Untersuchungen 733.
 — Molekularverhältnis 749.
 — Nachweis löslicher Vanadinsalze 752.
 — Oberflächenwiderstand gegen Elektrizität 725.
 — optische Untersuchungsmethoden 733.
 — Porosität und Wasseraufnahmefähigkeit 648.
 — Prüfung der Glasur nach den Bestimmungen des Bleigesetzes 755.
- Tonwaren, Prüfung auf Flüssigkeitsdichte 766.
 — — auf Frostbeständigkeit 766.
 — — auf lösliche Salze 751.
 — — auf Verwitterbarkeit 754.
 — — — verwitternde und auswitternde Einlagerungen 765.
 — — von Röhren auf äußeren Druck 759.
 — Raumbeständigkeit bzw. Raumveränderung 654.
 — Raumgewicht 638.
 — Resorption 667.
 — Säurelöslichkeit 752.
 — Säurestufe 749.
 — schalldämpfende Eigenschaft 672.
 — Scheitelbelastung 759.
 — Schlagbiegefestigkeit 762.
 — Schlagdruckfestigkeit 762.
 — Schmelzpunkt 708.
 — Segerformel 749.
 — Sickerfähigkeit 768.
 — Sinterungspunkt 717.
 — spez. Wärme 693.
 — Stromdurchlässigkeit 720.
 — technische Untersuchungsmethoden 756.
 — Temperaturbeständigkeit 717.
 — Temperaturleitfähigkeit 696.
 — Transparenz 734.
 — Tschouschnersche Molekularformel 749.
 — Untersuchung 634.
 — Verschleißfestigkeit 763.
 — Volumbeständigkeit bzw. Volumveränderung 654.
 — Wärme 673.
 — Wärmeleitfähigkeit, Wärmedurchgangszahl, Wärmeübergangszahl und Wärmedurchlässigkeitszahl 696.
 — Wasseraufsaugvermögen, Wasserdurchlässigkeit und Wassersteigfähigkeit 659.
- Tonwaren, Wetterbeständigkeit 765.
 — Widerstand gegen Abschleifen 764.
 — — gegen pyrochemische Einflüsse 719.
 — — gegen Sandstrahl 764.
 — — gegen Stromdurchgang 720.
 — Widerstandskoeffizient, thermischer 717.
 — Zähigkeit 764.
 — Zugfestigkeit 756.
 Touletsche Lösung 733.
 Tragant für die Zündwarenfabrikation 1314.
 Transmissionsgitter für Spektrographen 92.
 Transparentemail, Analyse 1022.
 Traß, bautechnische Prüfung 820.
 — Bestimmung des hygroskopischen und Hydratwassers 821.
 — chemische Zusammensetzung 817.
 — Festigkeitsproben 822.
 — Literatur 825.
 — Lochungsfestigkeit 825.
 — Mahlfeinheit 822.
 — Maßgewicht 827.
 — Mindestfestigkeiten 822.
 — Nadelprobe 824.
 — Raumbeständigkeit 826.
 — Untersuchung 819.
 — Vorschriften der holländischen Regierung 825.
 — wilder 827.
 Traßnormenmörtel, Zusammensetzung 823.
 Trauzische Bleiblockprobe 1275.
 Trebern, Untersuchung 1194.
 Treibsätze zur Herstellung von Raketen 1343.
 Trichloräthylen zur Fettbestimmung 1179.
 Trinitrokresol, Nachweis 1270.
 — Unterscheidung von Pikrinsäure 1271.
 — Untersuchung 1269.
 Trinitrophenol siehe Pikrinsäure.
 Trinitrotoluol, flüssiges 1272.
 — Nachweis im Harn 1273.

- Trinitrotoluol, Unterscheidung von Dinitrotoluol 1273.
 — Untersuchung 1271.
 Trinitrotoluole, Unterscheidung der Isomeren 1273.
 Trockenschwindung der Tone 609.
 Troostit 462.
 Trübungsmittel für die Glasfabrikation 977.
 Tschuschnersche Glasformel 985.
 — Molekularformel 749.
 Tungstein, Zusammensetzung 508.

 Überchlorsäuremethode zur Kalibestimmung in Düngemitteln 1139.
 Übereutektische Legierungen 17.
 Übermangansaures Kalium 552.
 Ullmannit, Zusammensetzung 488.
 Umschlagen der Zemente 891.
 Unechtes spez. Gewicht von Tonwaren 638.
 Untereutektische Legierungen 17.
 Unterphosphorigsaure Salze siehe Hypophosphite.
 Uran 514.
 — Bestimmung, colorimetrisch 518.
 — — in Carnotit 517.
 — — in Uran-Vanadinerzen 525.
 — lichtgelb 982.
 — maßanalytische Bestimmung 516.
 — Nachweis in Glas 1000.
 Uranerze, Untersuchungsmethoden 515.
 Urangelb des Handels 518.
 Uranglimmer 514.
 Uranorange 982.
 Uranpecherze, Zusammensetzung 514.
 Uransande, Urangehalt 514.
 Uran-Vanadinerze, Analyse 517, 525.
 Uranverbindungen für die Glasfabrikation 982.

 Valentinit 452.
 Vanadin 518.
 — Bestimmung in Eisen 218.
 — — in Eisenerzen 150.
 — — in Ferrovandinit 218, 528.
 — — in Ofensauen 527.
 — — in Roheisen, Stahl und Ferrovandinit 528.
 — — in Schlacken 528.
 — — in Schnelldrehstahl 219.
 — — in Stahl 218, 528.
 — — in Uran-Vanadinerzen (Carnotit usw.) 525.
 — — neben Chrom 219.
 — — — — in Eisen 213.
 — gewichtsanalytische Bestimmung 520.
 — in Eisenerzen, Nachweis 122, 519.
 — in Tonwaren 752.
 — maßanalytische Bestimmung 521.
 — Nachweis in Gesteinen 519.
 — — neben Chromsäure 519.
 Vanadinbleierz, Zusammensetzung 380.
 Vanadinerze, Vanadinbestimmung 523.
 Vanadinglimmer, Zusammensetzung 518.
 Vanadinit, Vanadinbestimmung 523.
 — Zusammensetzung 518.
 Vanadinsäure, jodometrische Bestimmung 523.
 — maßanalytische Bestimmung 521.
 Vaseline für die Sprengstoffindustrie 1232.
 Verbleiung bei Silbererzen 246.
 Verformbarkeit der Tone 606.
 Verkupferungsbäder, Analyse 379.
 Vernickelungsbäder, galvanische Nickelbestimmung 504.
 Verpuffungstemperatur, Bestimmung von Dynamiten 1264.
 — — von Nitrocellulosen 1254.

 Verschlackungsperiode bei der Ansiedeprobe 249.
 Verschlackungsprobe bei Silbererzen 246.
 Verschleißfestigkeit von Tonwaren und Porzellan 763.
 Verseifungswert von Glycerin 1221.
 Versilberungsflüssigkeiten, Silberbestimmung 273.
 Vertikalilluminator für Mikroskopie 6.
 Verwitterbarkeit von Glasuren, Prüfung 754.
 Verwitterungsalkalinität des Glases 992.
 Verwitterungsversuch bei Dachschiefer 770.
 Verzinnung, Bleigehalt 422.
 Vicats Nadelapparat zur Zementprüfung 884.
 Victors Verfahren zur Zinntitration 419.
 Vielle-Probe zur Stabilitätsprüfung von Sprengstoffen 1295.
 Viscosimeter der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen 1252.
 — Capillar- von Ostwald 1252.
 — von Coehus 1251.
 — von Valenta 1251.
 Viscosität von Nitrocelluloselösungen 1251.
 Vitriol, grüner 549.
 Vitriolbleierz, Bleigehalt 379.
 Vitriollaugen 379.
 Vogelsche Rhodanamonprobe zum Nachweis von Kobalt 495.
 Volhards Rhodanammiummethode zur Silberbestimmung in Legierungen 269.
 Volhard-Wolffsches Verfahren zur Manganbestimmung in Eisenerzen 141.
 — — — — in Eisen * 194.
 Volumbeständigkeit bzw. Volumveränderung von Tonwaren und Porzellan 654.
 Volumenometer 639.

- Volumenporosität 648.
 Volumgewicht von Tonwaren und Porzellan 638.
 Volummessung mit Luftvolumenometer 640.
- Wärmedurchlässigkeitszahl von Tonwaren und Porzellan 696.
 Wärmekapazität 693.
 Wärmeleitfähigkeit feuerfester Materialien 699.
 — von Tonwaren und Porzellan 696.
 Wärmeproben für Sprengstoffe 1289.
 Wärmetest in England, für Sprengstoffe, Testzeiten 1293.
 Wärmeübergangszahl von Tonwaren und Porzellan 696.
 Wage von Hase 242.
 — von Mach 243.
 Wagnerscher Pulverprober 1341.
 Walzinter, Analyse 364.
 Warmlagermethode für Nitrocellulose 1300.
 Waschplatin, Bestandteile 302.
 Wasser-Bestimmung in Mischsäuren nach Berl und v. Boltenstern 1215.
 —, — von freiem Kohlendioxyd 948.
 — für die Sprengstoffindustrie 1222.
 — in Eisenerzen 119.
 Wasseraufnahmefähigkeit von Tonwaren und Porzellan 648.
 Wasseraufsaugvermögen von Tonwaren 659.
 Wasserdurchlässigkeit von Tonwaren 659.
 — von Zementen 937.
 Wasserkalke 802.
 Wasserkapazität des Bodens 1094.
 Wassermörtel 832.
 Wassersteigfähigkeit in Tonwaren 659.
 Wasserstoff in Acetylen 1048.
 Weender-Methode zur Rohfaserbestimmung in Futtermitteln 1182.
- Weichblei, Analyse 390.
 — raffiniertes, Wismutbestimmung 408.
 — Silberbestimmung, trockene Probe 262.
 Weichmanganerz 505.
 Weillers Patent-Siliciumbronze 376.
 Weinbergschwefel, Untersuchung 1169.
 Weißblech, Analyse 422.
 — Zinnbestimmung 221.
 Weißblechabfälle, Analyse 422.
 — entzinnte, Zinnbestimmung 221.
 Weißbleierz, Bleigehalt 379.
 Weißgold 299.
 Weißmessing 376.
 Weißmetallaschen, Zinnbestimmung 436.
 Weißmetalle, Analyse 422.
 — Probenahme 432.
 — quecksilberhaltige, Analyse 429.
 — Zinnbestimmung, elektrolitisch 66.
 Weißmetallersatz 422.
 Weißmetalllegierung, metallographische Untersuchung 41.
 Weißnickelkies, Zusammensetzung 488.
 Weißtellur, Gold- und Silbergehalt 277.
 Wellenlänge des Lichtes, Messung 96.
 Wellenlängenspektralapparat 92.
 Wenkscher Tiegel 786.
 Werkblei, Abreiben des — 254.
 — Analyse 394.
 — Schwefelbestimmung 394.
 — Silberbestimmung, trockene Probe 262.
 Wetterbeständigkeit von Tonwaren und Porzellan 765.
 Wiborghs Färbungsverfahren zur Bestimmung von Schwefel in Eisen 228.
 Wicken, Nachweis von Blausäure 1192.
 Widerstandskoeffizient, thermischer von Tonwaren u. Porzellan 717.
- Willemit 328.
 — Zinkgehalt 462.
 Wills Probe zur Stabilitätsprüfung von Sprengstoffen 1295.
 Windsichter nach Gary-Lindner 881.
 — nach Hauenschild 882.
 Wismut 404.
 — -Bestimmung, colorimetrisch 413.
 — — in Blicksilber 408.
 — — in Erzen 405.
 — — in Frischglätte, Wismutglätte und Wismutherd 408.
 — — in Handelsblei 392.
 — — in Handelszinn 420.
 — — in Kupfer 351, 353, 358.
 — — in raffiniertem Weichblei 408.
 — — in Silberaffinierschlacke 409.
 — — in wismutarmen Bleierzen 408.
 — — in Zinnlegierungen 425, 428.
 —, — von Edelmetallen 413.
 — colorimetrische Bestimmung von C. und J. J. Beringer 360.
 — elektrolytische Bestimmung 60, 413.
 — Handels- —, Analyse 410.
 — Nachweis sehr geringer Mengen nach Abel und Field 361.
 — Prüfung auf Verunreinigungen 410.
 — Roh- —, Bestimmung von Schwefel 413.
 — Selen- und Tellurbestimmung 413.
 — silberhaltiges, Silberbestimmung 262.
 — Trennung von anderen Metallen, elektrolitisch 61.
 — — von Blei 405, 409.
 — — von Cadmium, elektrolitisch 70.
 — — von Kupfer, elektrolitisch 55.
 — — — mittels Cyankaliumlösung 359.

- Wismut, Trennung von Nickel, elektrolytisch 76.**
 — — von Quecksilber, elektrolytisch 58.
 — — von Zink, elektrolytisch 73.
 — — von Zinn, elektrolytisch 65.
Wismutat-Verfahren zur Manganbestimmung in Eisen 200.
Wismuterze, Untersuchungsmethoden 405.
Wismutglätte 408.
Wismutglanz, Wismutgehalt 404.
Wismutgold 276.
Wismutgoldlegierungen 299.
Wismuthaltige Hüttenprodukte, Analyse 405.
Wismutherd 408.
Wismutlegierungen 414.
Wismutocker, Analyse 407.
 — Wismutgehalt 404.
Wismuttetroxyd zur Manganbestimmung 200.
Wolfram 508.
 — amorphes für die Metallfadenlampen, Untersuchung 514.
 — -Bestimmung in Aluminiumlegierungen 539.
 — — in Eisen 214.
 — — — neben Chrom 211.
 — — in Erzen 508.
 — — in Schnelldrehstahl 219.
 — — in Stahl 214.
 — — — mit Benzidin nach v. Knorre 215.
 — — — neben Chrom nach dem Benzidinverfahren 215.
 — für Glühlampenfabrikation, spektralanalytische Untersuchung 117.
 — metallisches, Untersuchung 514.
 — Schnellbestimmung 513.
 — Trennung von Gold, elektrolytisch 47.
 — — von Zinn, elektrolytisch 65.
Wolframbronzen, Untersuchung 514.
Wolframeisenlegierungen 514.
Wolframerze, Wolframbestimmung 508.
Wolframhaltiger Wismutocker, Analyse 407.
Wolframhaltiges Eisen, Kohlenstoffbestimmung unter Aufschluß mit Chlor 180.
Wolframit, zinnreicher, Analyse 511.
 — Zusammensetzung 508.
Wolframmetall, Wolframbestimmung 214.
Wolframzinnerze 510.
Wollstaub, Analyse 1158.
Wolters-Phosphat 1153.
Woodmetall, Analyse 414.
 — zur Bleibestimmung 386.
 — Zusammensetzung und Schmelzpunkt 415.
Wortmannsche Nitroprussidreaktion zum Nachweis von Cyanverbindungen 1055.
Xylol für die Sprengstoffindustrie 1229.
Zaffer 981.
Zeitzünder 1349.
Zement siehe auch Portland-Zement.
 — Ablagerung 948.
 — Alkalienbestimmung 864.
 — — nach J. L. Smith 866.
 — Analyse, von Hillebrand ausgearbeitete Normalmethoden 859.
 — Angriff schädlicher Lösungen 949.
 — Aufbewahrung des Analysenmaterials 859.
 — Druckfestigkeit 918.
 — Eisenbestimmung 861, 863.
 — Festigkeit 904.
 — Gehalt an kohlensau-rem Kalk 859.
 — Kalkbestimmung 861.
 — Kieselsäurebestimmung 861.
 — Magnesiabestimmung 862.
 — Mahlfineinheit 880.
Zement, mechanische Prüfungen 875.
 — mikroskopische Prüfung des Kleingefüges 945.
 — Normensand 913.
 — physikalische Prüfungen 875.
 — Portland- — 836.
 — — -Konstitution 869.
 — — Prüfung des Kleingefüges 872.
 — Probenahme 858.
 — Raumbeständigkeit 892.
 — Raumgewicht 879.
 — römischer 835.
 — Rohmehl 859.
 — Schwefelsäurebestimmung 863.
 — Schwefelsäuregehalt 923.
 — spez. Gewicht 875.
 — Sulfidschwefelbestimmung 863.
 — Tonerdebestimmung 861.
 — Umschlagen der Zemente 891.
 — Verfälschungen 946.
 — Zugfestigkeit 914.
Zementit 17, 40.
Zementkupfer 325.
 — Analyse 363.
 — Arsenbestimmung 450.
 — Chlorbestimmung 363.
Zementmörtel, verlängerte 814.
Zementsilber, Silberbestimmung 262.
 — Untersuchung 272.
Zementorten 835.
Zerkleinerungsapparate für Erzproben 236.
Zerkleinerungsvorrichtung für Eisenerze von McKenna 124.
Zerschmetterungsfestigkeit von Zementen 927.
Ziegel, Druckprüfung 758.
 — Mindestdruckfestigkeit 759.
Ziegelsteine, Prüfung auf Frostbeständigkeit 766.
Zink 461.
 — Alt-, Analyse 474.
 — Antimonbestimmung 471, 473.
 — Arsenbestimmung 471, 473.

- Zink, Bestimmung als Schwefelzink 462, 468.
 — — als Zinkammonphosphat und Zinkpyrophosphat 464.
 — — in Aluminiumlegierungen 540.
 — — in Bronzen 371.
 — — in Eisenerzen 151.
 — — in Erzen, Ofenbrüchen, Räumasche usw. 467.
 — — in Glas 1007.
 — — in Handelsblei 393.
 — — in Nickellegierungen 502, 503.
 — — in Zinnlegierungen 429, 430.
 — — maßanalytisch nach Schaffner 464.
 — — — Ferrocyanalkaliummethode 466.
 — Bestimmungsmethoden 462.
 — Bleibestimmung 470, 472.
 — Cadmiumbestimmung 470, 472.
 — Eisenbestimmung 471, 472.
 — elektrolitische Bestimmung 71.
 — Fällung aus ameisensaurer Lösung als Schwefelzink 152.
 — Fein- —, Analyse 470.
 — im Boden 1114.
 — in Eisenerzen, Nachweis 120.
 — in Goldlegierungen 299.
 — Handels- —, Analyse 472.
 — Hart- —, Analyse 471, 478.
 — raffiniertes, Analyse 470.
 — Roh- —, Analyse 470, 471.
 — Schwefelbestimmung 471, 473.
 — Siliciumbestimmung 474.
 — technisches, Cadmiumbestimmung, elektrolitisch 71.
 — Trennung von anderen Metallen, elektrolitisch 72.
 — — von Cadmium, elektrolitisch 70.
- Zink, Trennung von Gold, elektrolitisch 48.
 — — von Nickel, elektrolitisch 76.
 — — von Silber, elektrolitisch 50.
 — Untersuchung auf Edelmetallgehalt 260.
 — Wägung als Schwefelzink 152.
 — — als Zinkoxyd 152.
 — Zinnbestimmung 473.
 — zur Fällung von Kupfer 329.
- Zinkacetat 558.
 Zinkaluminiumlegierungen 540.
 Zinkaschen, Analyse 480, 481.
 Zinkbisulfit 558.
 Zinkblende, Zinkgehalt und Verunreinigungen 461.
 Zinkbutter 558.
 Zinkchlorid 558.
 Zinkchloridlösungen, spez. Gewichte 558.
 Zinkerze, Analyse 467.
 — Bestimmungsmethoden 462.
 — Bleibestimmung 468.
 — cadmiumhaltige, Analyse 486.
 — Eisenbestimmung 469.
 — elektrolitische Zinkbestimmung 73.
 — geröstete, Analyse 467.
 — Kalkbestimmung 469.
 — Magnesiabestimmung 469.
 — Manganbestimmung 469.
 — Schwefelbestimmung 470.
 — Zinkbestimmung, gewichtsanalytisch 468.
 — — titrimetrisch nach Galetti 467.
 — Zusammensetzung und Zinkgehalt 461.
- Zinkhaltige Goldlegierungen 298.
 — Legierungen 478.
 Zinkkrätzen, Analyse 480.
 Zinknitrat 558.
 Zinkoxyd für die Glasfabrikation 977.
 — für die Mangantitration nach Volhard-Wolff, Prüfung 140.
 Zinksalze 557.
- Zinkschaum, Silberbestimmung, trockene Probe 262.
 Zinkspat, Zinkgehalt und Verunreinigungen 461.
 Zinkstaub, Wertbestimmung 470, 474.
 Zinksulfat 557.
 Zinksulfatlösungen, spez. Gewichte 557.
 Zinkvitriol 557.
 Zinkweißrückstände 484.
 Zinkzünderlegierung 479.
 Zinn, Analyse 419.
 — Arsenbestimmung 451.
 — — Bestimmung in Arsenzinn 434.
 — — in Bleizinnlegierungen 398.
 — — in Bronzen 369.
 — — in Eisen 221.
 — — in Elektrolitzinn 66.
 — — in Email 1030.
 — — in entzintten Weißblechabfällen 221.
 — — in Glas 1018.
 — — in Handelsnickel 499.
 — — in Handelszink 473.
 — — in Hartblei 39b.
 — — in Kupfer 352.
 — — in Martinflußeisen 221.
 — — in Nickellegierungen 503.
 — — in Weißblech 221.
 — — in Weißmetallen 66.
 — — in Wolframit 512.
 — — in Zinkaluminiumlegierungen 540.
 — — in Zinnlegierungen 423.
 — — titrimetrisch nach Victor 417, 419.
 — elektrolitische Bestimmung 63.
 — Handels-, — Analyse 419.
 — maßanalytische Bestimmungsmethoden 437.
 — Nachweis kleinster Mengen 438.
 — Roh-, titrimetrisch nach Victor 419.
 — technisches, Antimonbestimmung, elektrolitisch 68.

- Zinn, Trennung von Antimon 67, 1029.
 — — — — und Arsen 424, 455.
 — — von Blei 63.
 — — von Kupfer, elektrolytisch 55.
 — — von Nickel, elektrolytisch 76.
 — — von Palladium, elektrolytisch 46.
 — — von Platin 45.
 — — von Quecksilber, elektrolytisch 59.
 — — von Silber, elektrolytisch 49.
 — — von Wismut, elektrolytisch 61.
 — Untersuchung von Handelszinn nach dem Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg 420.
 Zinnasche, Analyse 435, 977.
 — siehe auch Zinnoxid.
 Zinnbäder, Zinnbestimmung 437.
 Zinnchlorid 563.
 Zinnchlorür 562.
 Zinnchlorürlösung für das Reinhardt'sche Eisentitrationsverfahren 131.
 — volumetrische, Aufbewahrung 134.
 — zur Eisentitration 133.
 Zinnchlorürverfahren zur Bestimmung des Eisens 132.
 Zinn droß, Analyse 435.
 Zinnerze, Arsenbestimmung 450.
 — Zinnbestimmung nach Welwart 436.
 Zinnfolie 421.
 Zinnfolien für Flaschenkapseln 422.
 Zinnhärtinge, Analyse 432.
 — Zinnbestimmung 436.
 Zinnhaltige Goldlegierungen 298.
 Zinnkies, Zusammensetzung 415.
 Zinnkomposition 563.
 Zinnkrätzen, Analyse 435.
- Zinnlegierungen, Analyse 422.
 — stark bleihaltige 426.
 Zinnober 317.
 — Quecksilberbestimmung, elektrolytisch 59.
 Zinnoxid für die Glasfabrikation 977.
 — in Gläsern, Glasuren und Emails 1019.
 — neben Blei und Kieselsäure in Gläsern 1020.
 — Prüfung auf metallisches Zinn 977.
 Zinnpaste, Zinnbestimmung 437.
 Zinnsäure-Bestimmung in Bronzen 34.
 — Verunreinigungen der bei der Bronzeanalyse abgeschiedenen — 372.
 Zinnsalz 562.
 Zinnsalze 562.
 Zinnsaures Natron 564.
 Zinnschlacken, Zinnbestimmung 436.
 Zinnschlamm, Zinnbestimmung 436.
 Zinnstein, Probieren des — 416.
 Zinnstein, Zinngehalt 415.
 Zirkon, Nachweis in Glas 1000.
 z-t-Bild der Erstarrung von Legierungen 10.
 Zucker-Bestimmung in Futtermitteln 1189.
 — — in Melassefutter 1197.
 Zündhölzer 1302.
 Zündholzköpfchen, Prüfung auf weißen Phosphor 1328.
 Zündhütchen, Prüfung auf Empfindlichkeit 1289.
 Zündkirschensatz zur Einleitung der Reaktion von Thermitmischungen 1347.
 Zündlichter 1348.
 Zündmassen, chemische Untersuchung 1323.
 — Empfindlichkeit gegen feuchte Luft 1338.
- Zündmassen, Entzündungstemperatur 1336.
 — für schwedische Zündhölzer 1321.
 — Kaliumchloratbestimmung 1335.
 — mit gewöhnlichem Phosphor 1317.
 — mit Phosphorsquisolid 1320.
 — Nachweis von Cyanverbindungen 1333.
 — ohne gewöhnlichen Phosphor für überall entzündliche Streichhölzer 1318.
 — physikalische Prüfung 1335.
 — Prüfung auf Entzündbarkeit an Reibflächen 1335.
 — — auf Phosphor 1325.
 — Verhalten gegen Stoß und Schlag 1337.
 — von Bohy Gallay und Co. 1319.
 Zündpapier 1348.
 Zündsätze 1282.
 — Knallquecksilberbestimmung 1287.
 Zündungen 1347.
 Zündwaren 1203, 1302.
 — amtliche Anweisung zur Untersuchung auf weißen Phosphor 1329.
 Zugfestigkeit für Kalke 811.
 — von Portland-Zement 914.
 — von Tonwaren und Porzellan 758.
 — von Traß 822.
 Zugfestigkeitsapparat nach Frühling-Michaelis 915.
 Zugfestigkeitsprüfer nach Frühling-Michaelis 810.
 Zugprüfer nach Martens 917.
 Zuschläge für Eisenerze 163.
 — — qualitative Untersuchung 119.

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden,
unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachmänner herausgegeben von
Ing.-Chem. Prof. Dr. **E. Berl**, Professor der Technischen Chemie und Elektro-
chemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig
umgearbeitete Auflage. In 4 Bänden.

Inhalt:

I. Band. Mit 291 Textfiguren und einem Bildnis. 1921.
In Ganzleinen gebunden Preis M. 294,—.

Allgemeiner Teil: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Technische Gasanalyse: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Mikrochemische Arbeitsmethoden: Dr. **U. F. Blumer**, Zürich.
Elektroanalyse: Prof. Ing. Dr. **W. Moldenhauer**, Darmstadt.
Feste und flüssige Brennstoffe: Dr. **D. Aufhäuser**, Hamburg.
Die Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke: Dipl.-Ing.
A. Zschimmer, München.
Trink- und Brauchwasser: Prof. Dr. **L. W. Winkler**, Budapest.
Abwässer: Prof. Dr. **E. Haselhoff**, Cassel.
Die Luft: Prof. Dr. **K. B. Lehmann**, Würzburg.
Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure: Prof. Ing. Dr.
Ernst Berl, Darmstadt.
Sulfat- und Salzsäurefabrikation: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Fabrikation der Soda: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Industrie des Chlors: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Verflüssigte und komprimierte Gase: Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.
Kalisalze: **L. Tietjens**.

III. Band. In Vorbereitung.

Gasfabrikation, Ammoniak: Direkt. Dr. **O. Pfeiffer**, Magdeburg.
Steinkohlenteer: Dr. **H. Mallison**, Berlin.
Braunkohlenteer: Prof. Dr. **E. Graefe**, Dresden.
Mineralöle: Geh. Rat Prof. Dr. **D. Holde**, Charlottenburg.
Schmiermittel: Geh. Rat Prof. Dr. **D. Holde**, Charlottenburg.
Öle, Fette, Wachse: Dr. **A. Grün**, Außig-Krammel.
Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie: Dr. **A. Grün**, Außig-Krammel.
Harze, Balsame, Gummiharze: Prof. Dr. **K. Dieterich** †, Helfenberg.
Drogen und galenische Präparate: Prof. Dr. **K. Dieterich** †, Helfenberg.
Ätherische Öle und Riechstoffe: Prof. Dr. **E. Gildemeister**, Miltz.
Chemische Präparate: Dr. **E. Messner**, und Dr. **F. Stadlmayer**, Darmstadt.
Weinsäure, Weinstein, Citronensäure: Dr. Ing. **W. Klapproth**, Niederengelheim.
Milchsäure und milchsäure Salze: Dr. Ing. **W. Klapproth**, Niederengelheim.
Kautschuk, Guttapercha: Dr. **F. Franck**, Berlin u. Dr. **E. Marckwald**, Berlin.
Mechanische Prüfung des Kautschuks: Prof. Dipl.-Ing. **K. Memmler**, Berlin-Dahlem.
Kolloidchemische Arbeitsmethoden: Priv.-Doz. Dr. **W. Bachmann**, Göttingen.

IV. Band. In Vorbereitung.

Zucker: Prof. Dr. Ing. e. h. **E. v. Lippmann**, Halle a. S. u. **F. Fallada**, Brünn.
Stärke, Dextrin, Mehl: Prof. Dr. **C. v. Eckenbrecher**, Berlin.
Wein, Spiritus, Branntwein: Prof. Dr. **K. Windisch**, Hohenheim.
Liköre, Essig: Prof. Dr. **K. Windisch**, Hohenheim.
Bier: Geh. Prof. Dr. **C. J. Lintner**, München.
Gerbstoffe: Prof. Dr. **J. Päßler**, Freiberg i. S.
Leim: Prof. Dr. **J. Päßler**, Freiberg i. S.
Leim und Gelatine: Dr. **A. Schlesinger**, Strehla.
Tinte: Dr. **v. Hassy** u. Dr. Ing. **F. Lohse**, Loschwitz-Dresden.
Prüfung der Gespinnstfasern: Prof. Dr. **A. Herzog**, Dresden-Bühlau.
Zellstoff und Zellstoffindustrie: Prof. Dr. **K. G. Schwalbe**, Eberswalde.
Papier: Geh. Prof. Dr. **W. Herzberg**, Berlin-Lichterfelde.
Kunstseide: Prof. Dr. Ing. **Berl**, Darmstadt u. Dr. **Ad. Havas**, Schwetzingen.
Plastische Massen, photograph. Films, photograph. Platten und Papiere: Dr. **G. Bronwitt**,
Berlin-Charlottenburg.
Anorganische Farbstoffe: Prof. Dr. **A. Eibner**, München.
Organische Farbstoffe: Prof. Dr. **H. Bucherer**, Berlin-Westend.
Untersuchung der Appreturmittel: Prof. Dr. **E. Ristenpart**, Chemnitz.

Jeder Band enthält ein Sach- und Personenregister, der Schlußband außerdem
ein Gesamtregister.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Lunge-Berl

Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie

Herausgegeben von

Dr. E. Berl

ord. Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie
an der Technischen Hochschule zu Darmstadt

Sechste, umgearbeitete Auflage

Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. 1921

Gebunden Preis M. 64,—

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Das nun schon in der 6. Auflage vorliegende und besonders bei Chemikern sehr beliebte und viel benutzte Taschenbuch ist auch für Wasserfachmänner von praktischem Wert, da es in seinem allgemeinen Teile eine große Reihe auch für Wasserwerke wichtige Zahlentafeln enthält und im besonderen Teile nähere Mitteilungen über geeignete Brennmaterialien, zweckmäßige Dampfkesselspeisung und gewerbliche Zwecke bringt. Der große Vorzug des Lunge-Berl'schen Taschenbuches liegt in seiner allgemein anerkannten Zuverlässigkeit und praktischen Brauchbarkeit

Ein ausführliches Sachverzeichnis erhöht noch die praktische Brauchbarkeit dieses auch für Wasserwerkslaboratorien sehr nützlichen Taschenbuches. Druck, Papier und Ausstattung des „Lunge-Berl“ lassen nichts zu wünschen übrig.

Wasser und Abwasser, Band 16, 1922.

Das bekannte Taschenbuch erscheint in 6. Auflage, genügend Beweis für seine Unentbehrlichkeit und Zuverlässigkeit. Die neuesten anerkannt bewährten Methoden sind, soweit ich feststellen konnte, überall berücksichtigt. Der überreiche Inhalt wird den in der anorganischen Großindustrie tätigen Techniker oder Analytiker wohl bei keiner auftauchenden Frage im Stich lassen.

Feuerungstechnik, Heft 5, 1921:

. . . . Das ganze Werk ist auf analytische Grundlage eingestellt. Bei den einzelnen Gegenständen wird die zweckmäßigste Untersuchungsmethode aller dabei in Frage kommenden Materialien angeführt, wenn möglich eine solche, die unter den Chemikern der Wissenschaft, der Industrie und des Handels laut stillschweigender oder offizieller Vereinbarung üblich ist. Alles wird mit reichem tabellarischem Zahlenmaterial belegt, falls solches existiert. Das Hauptziel des Werkes ist die Erzielung einer Übereinstimmung unter den Analytikern in der Auswahl der Methoden. Wer wie der Referent im chemischen Großbetriebe tätig war, hat die Notwendigkeit einer solchen Übereinstimmung zur Genüge kennen gelernt, um die durch das Buch in dieser Hinsicht bisher schon erzielten Erfolge hinreichend zu würdigen. Auch die vorliegende Auflage wird zu dieser zur Vermeidung von Lieferungsdifferenzen so wichtigen Aufgabe das ihrige beitragen und außerdem dem Betriebschemiker eine Reihe erwünschter Hilfsmittel für seine Arbeiten in die Hand geben. Pharmazeut.-Zeitung 1921, Heft 86.

Hierzu Teuerungszuschlag

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie an Hand der deutschen Reichspatente dargestellt. Mit Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von Ing. Adolf Bräuer und Dr.-Ing. J. D'Ans.

Erster Band: 1877—1917. Erster Teil. Mit zahlreichen Textfiguren. 1921. Preis M. 460,—.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter, mit Unterstützung der Preußischen Akademie der Wissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. Richard Börnstein, Berlin, und Professor Dr. Walther A. Roth, Greifswald. Unveränderter Neudruck. 1920. In Moleskin gebunden Preis M. 360,—.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**. Bearbeitet von Bernhard Prager und Paul Jacobson. Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung. — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918.

Preis M. 75,—; gebunden M. 130,— (einschl. Teuerungszuschlag).

Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920. Preis M. 78,—; gebunden M. 120,— (einschl. Teuerungszuschlag).

Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921. Preis M. 316,—; gebunden M. 358,— (einschl. Teuerungszuschlag).

Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. — Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. — Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922. Preis M. 352,—; gebunden M. 412,—.

Literatur-Register der organischen Chemie geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**, redigiert von Robert Stelzner. Dritter Band umfassend die Literatur der Jahre 1914 und 1915. 1921.

Preis M. 480,—; gebunden M. 513,—.

Biochemisches Handlexikon. Unter Mitarbeit von hervorragenden Fachgelehrten herausgegeben von Professor Dr. Emil Abderhalden, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. In 10 Bänden. Ausführlicher Prospekt mit Probeseiten steht auf Wunsch gern zur Verfügung.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt von Dr. P. Friedländer, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

I. Teil.	1877—1887.	Unveränderter Neudruck.	1920.	Preis M. 120,—.
II. Teil.	1887—1890.	Unveränderter Neudruck.	1920.	Preis M. 270,—.
III. Teil.	1890—1894.	2. unverändert. Neudruck.	1920.	Preis M. 480,—.
IV. Teil.	1894—1897.	Unveränderter Neudruck.	1920.	Preis M. 600,—.
V. Teil.	1897—1900.	Unveränderter Neudruck.	1920.	Preis M. 180,—.
VI. Teil.	1900—1902.	Unveränderter Neudruck.	1920.	Preis M. 270,—.
VII. Teil.	1902—1904.	Unveränderter Neudruck.	1921.	Preis M. 360,—.
VIII. Teil.	1905—1907.	Unveränderter Neudruck.	1921.	Preis M. 620,—.
IX. Teil.	1908—1910.	Unveränderter Neudruck.	1921.	Preis M. 600,—.
X. Teil.	1910—1912.	Unveränderter Neudruck.	1921.	Preis M. 660,—.
XI. Teil.	1912—1914.	Unveränderter Neudruck.	1921.	Preis M. 600,—.
XII. Teil.	1914—1916.	Unveränderter Neudruck.		In Vorbereitung.

Hierzu Teuerungszuschläge

Der Betriebschemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Fabrikdirektor Dr. **Richard Dierbach**. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von Chemiker Dr.-Ing. **Bruno Waeser** in Magdeburg. Mit 117 Textfiguren. 1921.

Gebunden Preis M. 69,—.

Handbuch der Seifenfabrikation. Nach dem Handbuch von Dr. **C. Deite** völlig umgearbeitet und neu herausgegeben von Privatdozent Dr. **Walther Schrauth**. Fünfte Auflage. Mit 171 Textfiguren. 1921.

Gebunden Preis M. 120,—.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Von **Gustav Hefter**, Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest. Unter Mitwirkung von G. Lutz in Augsburg, O. Heller in Berlin, Felix Kabler in Galatz und anderen Fachmännern herausgegeben.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921.

Gebunden Preis M. 312,—.

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921.

Gebunden Preis M. 360,—.

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921.

Gebunden Preis M. 360,—.

Vierter (Schluß-) Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. (2. Teil.) Seifenfabrikation und Glycerinindustrie.

In Vorbereitung.

Die Chemie des Fluors. Von Dr. **Otto Ruff**, o. Professor am anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Mit 30 Textfiguren. 1920.

Preis M. 14,—.

Die Diazoverbindungen. Von Dr. **A. Hantzsch**, o. Professor an der Universität Leipzig, und Dr. **G. Reddelien**, a. o. Professor an der Universität Leipzig. 1921.

Preis M. 39,—.

Chemische Technologie der Emailrohmaterialien für den Fabrikanten, Emailchemiker, Emailtechniker usw. Von Dr.-Ing. **Julius Grünwald**, gew. Fabrikdirektor, beratender Ingenieur für die Eisenemailindustrie. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 25 Textabbildungen. 1922.

Gebunden Preis M. 76,—.

Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. Von Direktor **M. Klar**, Vorstand der Aktiengesellschaft Chemische Werke Henke und Baertling (Holzdestillationsanlagen) Holzminden. Unveränderter Neudruck der zweiten, vermehrten und verbesserten Auflage. Mit 49 Textfiguren. 1921.

Preis M. 86,—; gebunden M. 94,—.

Chemiker-Kalender. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Begründet von Dr. **Rudolf Biedermann**. Neu bearbeitet von Professor Dr. **Walther Roth** in Braunschweig. Erscheint alljährlich. Jahrgang 1922.

In zwei Bänden gebunden Preis M. 66,—.

Hierzu Teuerungszuschläge