

GLÜCKAUF

Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

Nr. 8

22. Februar 1919

55. Jahrg.

Die neuzeitliche Zinkanalyse.

Von Professor Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung.)

Die maßanalytische Bestimmung des Zinks im allgemeinen.

Die volumetrischen Verfahren zur Bestimmung des Zinks sind entweder unmittelbare oder mittelbare. Die unmittelbaren verwenden Natriumsulfid oder Kaliumferrozyanid. Ersteres wird ausschließlich für ammoniakalische Zinklösungen, letzteres für diese (besonders Tartratlösungen) oder für saure (essig- oder salzsaure) Flüssigkeiten benutzt. Das Natriumsulfid-Verfahren (die Schaffnersche Arbeitsweise mit ihren Abänderungen) wird bei der Erzuntersuchung entweder auf »belgische« oder auf »deutsche« Art ausgeführt. Bei der ersten werden Eisen und Mangan durch einmalige Fällung abgeschieden und Probe- sowie Titerlösung, die möglichst gleichartig zusammengesetzt sind, gleichzeitig titriert. Bei der zweiten wird die Eisenmanganfällung wiederholt, der Titer nur am Anfang und am Ende einer Reihe von Analysen bestimmt und auf seine Zinkmenge gegenüber der im Erz kein Gewicht gelegt. In Amerika und in Australien wird das Titrieren mit Kaliumferrozyanidlösung (Gallettsche Arbeitsweise mit ihren Abänderungen) bevorzugt, weil sie in heißen Gegenden zuverlässiger arbeitet als die Natriumsulfidlösung, deren Anwendung außerdem größere Übung erfordert. So weist J. W. Springer¹ darauf hin, daß, wenn auch das Schaffnersche Verfahren allen analytischen Anforderungen gerecht werde, die Zinkbefunde in derselben Probe bei verschiedenen Analytikern doch Unterschiede bis zu 1% und darüber ergeben können, weil unregelmäßige Werte durch ungleiche Mengen von Ammoniak oder von Ammoniumsalzen in Titer- und Probe­flüssigkeit sowie durch schlechte Beschaffenheit des zum Tüpfeln benutzten Blei- (Polka-) papiers erhalten werden, weil von der Manganfällung herrührendes unverkochtes Brom die Endreaktion beeinträchtigt, und weil zur Beurteilung der Bleisulfidflecken ein gutes Auge erforderlich ist. E. Murmann² betont die starke Veränderlichkeit der Natriumsulfidlösung und die Notwendigkeit peinlicher Innehaltung der Versuchsbedingungen. H. W. Greenwood und F. J. Brislee³ sowie P. Truchot⁴ bevorzugen dagegen das Natriumsulfid- vor dem Kaliumferrozyanidverfahren.

Da auch das letztere durch das zur Erkennung des Endes der Reaktion notwendige Tüpfeln langwierig wird, empfiehlt Murmann ein Übertitrieren mit Kaliumferrozyanid und Zurücktitrieren mit Zinksulfatlösung. Eine ähnliche Abänderung unter Benutzung von Zinkchlorid haben schon vorher L. L. de Koninck und E. Prost¹ für einfacher als die Schaffnersche Arbeitsweise erklärt. Andere mittelbare Verfahren bestehen darin, das Zink zunächst in Form einer Verbindung zu fällen, diese dann mit Reagenzien umzusetzen und das Reaktionserzeugnis zu titrieren. Diese etwas umständlichen Arbeitsweisen sind hauptsächlich bei Gegenwart größerer Mengen von Verunreinigungen in der Probe und bei der Untersuchung von zinkarmem Gut zu empfehlen. Unter ihnen scheinen namentlich das jodometrische und das zyanometrische Verfahren in der Technik neuerdings in Aufnahme zu kommen.

Das Titrieren mit Natriumsulfid.

Die belgische Arbeitsweise wird gewöhnlich in der Art ausgeführt, die E. Prost und V. Haßbreidter² vorgeschrieben haben. Nach Haßbreidter³ zeigten unter 354 Ergebnissen 98% die zulässigen Unterschiede unter 0,3 Einheiten Zink. Es sollte nicht über 20° titriert werden, weil sonst die Endreaktion unscharf wird. Dagegen erhielten Greenwood und Brislee die besten Ergebnisse bei 60–80°, wenn das Volumen 180–170 ccm betrug, Ammoniak im Überschuß vorhanden war und als Indikator Ferrihydroxyd benutzt wurde. Dieses wird in der Versuchsflüssigkeit durch Zugabe eines Tropfens starker Ferrichloridlösung erzeugt. Zu seiner Schwärzung gehört ein Überschuß an Natriumsulfid. Dieser und das große Flüssigkeitsvolumen erfordern Korrekturen. Für sehr genaue Analysen wird das sogenannte Kompensationsverfahren benutzt, bei dem der Titerflüssigkeit Eisen⁴ als Ferrichlorid in einer Menge zugesetzt wird, wie sie dem Gehalt des Erzes an Eisen, Mangan und Aluminium entspricht. Diese Abänderung ist nach Haßbreidter⁵ besonders bei solchen Mengen Eisen im Erz, die auch nicht durch

¹ Z. f. angew. Chem. 1896, S. 572.

² Z. f. angew. Chem. 1892, S. 166; mit einigen Abänderungen bei G. Lunge und E. Berl, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. 1, S. 346. Die Wiedergabe der Vorschrift fällt aus dem Rahmen dieses Berichts.

³ Z. f. angew. Chem. 1908, Bd. 21, S. 69.

⁴ M. Huybrechts (Bull. Soc. Chim. Belg. 1907, Bd. 21, S. 121) setzt außer dem Eisen Mangan zu.

⁵ a. a. O. S. 67.

¹ Z. f. angew. Chem. 1917, Bd. 30, S. 173.

² Z. f. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 174.

³ J. Soc. Chem. Ind. 1909, Bd. 28, S. 1138; Electrochem. Metall. Industry 1909, Bd. 7, S. 536.

⁴ Rev. gen. Chim. pure appl. 1908, Bd. 11, S. 17.

doppelte Fällung zinkfrei abzuschneiden sind, zu empfehlen und gestattet das genaue Einhalten aller Versuchsbedingungen. Haßbreidter¹ rechnet $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_4) \times 0,70 = \text{Fe}$. Die Ergebnisse der Titration nähern sich sehr (meist + 0,00 bis 0,16%) denen der Gewichtsanalyse.

Für die deutsche Arbeitsweise wird gewöhnlich die Vorschrift von H. Nissenson und W. Kettembeil² bzw. H. Nissenson³ befolgt. Nach Noaillon⁴ hängt die Menge Natriumsulfid, die bei derselben Zinkmenge dieselbe Färbung des Bleipapiers hervorruft, hauptsächlich ab von der Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, der Anwesenheit von Ammoniumsalzen, der Menge des freien Ammoniaks, der Zeit, während der man den Tropfen auf das Bleipapier wirken läßt, sowie dessen Güte (und Gleichmäßigkeit). Er hat an der Nissensonschen Vorschrift besonders auszusetzen, daß Probe und Titer nicht dieselbe Zusammensetzung haben und nicht die gleiche Menge freien Ammoniaks enthalten. Entsprechend betont V. Haßbreidter⁵, daß nach seinen Versuchen und den frühern von Prost und ihm, entgegen der Behauptung von Nissenson⁶, bei Gegenwart von Eisen das Mitfallen von Zink durch erhöhte Ammoniakkonzentration (15–16 ccm auf 300 ccm) vermieden werden kann. Diese (sogar bis 35 ccm) beeinträchtigt, entgegen Nissenson, das Erkennen der Endreaktion nicht. Sie wird nur dann nicht genügend scharf, wenn die Lösungen zu heiß sind⁷ oder übermäßig viel Ammoniumsalze enthalten.

J. Patek⁸ hat ausgedehnte Versuche angestellt, deren Ergebnisse nach seiner Meinung die Nissensonschen Ansichten stützen sollen. Er faßt sie folgendermaßen zusammen: In Erz- und Titerlösung braucht nicht dieselbe Zinkmenge vorhanden zu sein⁹. Die Titerstellung nur zu Anfang und Ende einer Analysenreihe ist einwandfrei. Die kleinen Mengen freien Ammoniaks, die vor dem Titrieren in beiden Flüssigkeiten vorhanden sind, stimmen in sehr engen Grenzen überein, und die größten Abweichungen, die beim Versuch vorkommen können, liegen noch weit unter der Grenze, bei der das Ergebnis durch den Ammoniakgehalt beeinflusst wird, während Haßbreidter¹⁰ einerseits, de Koninck und Huybrechts¹¹ andererseits gefunden haben, daß bei der Nissensonschen Arbeitsweise die Titerflüssigkeit immer mehr freies Ammoniak als die Erzlösung enthält und infolgedessen viel früher auf das Bleipapier reagiert. Die Genauigkeit der Analysen leidet nicht, wenn verschiedenartige Säuren in ungleichen Mengen zum Lösen des Erzes und des Titerzinks benutzt werden¹².

¹ Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 508.

² Chem.-Ztg. 1905, Bd. 29, S. 951.

³ Die Untersuchungsmethoden des Zinks, 1907, S. 39.

⁴ Atti del VI Congresso intern. di chimica appl., Bd. 10, S. 213; Z. f. anal. Chem. 1916, Bd. 55, S. 428.

⁵ Z. f. angew. Chem. 1908, Bd. 21, S. 66.

⁶ s. a. Untersuchungsmethoden des Zinks, S. 40.

⁷ Gerade während der heißen Jahreszeit sind die Klagen über schlechtes Arbeiten des Bleipapiers besonders häufig.

⁸ Z. f. anal. Chem. 1916, Bd. 55, S. 427.

⁹ vgl. dagegen de Koninck, Comptes rendus de la Commission Internat. d'Analyses 1909, S. 12.

¹⁰ Comptes rendus de la Commission Internat. d'Analyses 1909, S. 21.

¹¹ ebenda, S. 24.

¹² Schon D. Co da (Z. f. anal. Chem. 1890, Bd. 29, S. 270) hat festgestellt, daß man das reine Zink in Salzsäure lösen könne, wenn eine schwefelsäure Erzlösung vorliegt, und auch E. Prost und V. Haßbreidter (Z. f. angew. Chem. 1892, S. 163) haben keinen Unterschied gefunden, wenn das Titerzink statt in Salzsäure in ihrem Gemenge mit weniger oder mehr Salpetersäure gelöst wurde.

Es ist gleichgültig, ob das Eisen durch Salpetersäure, durch Bromwasser oder durch Wasserstoffperoxyd oxydiert wird. Ammoniumsalze, die in Erz- und Titerlösung nicht dieselben zu sein brauchen, beeinflussen in Mengen, die weit über die praktisch vorkommenden hinausgehen, die Genauigkeit der Analyse nicht. A. Deckers¹ hat zwar mit seiner Behauptung, daß Ammoniumsalze in neutraler und ammoniakalischer Lösung Natriumsulfid zersetzen, recht, worauf auch schon Nissenson 1881 hingewiesen hat. Aber diese Lösungen wirken nicht auf frisch gefälltes Zinksulfid, so daß also die Forderung, Probe und Titerflüssigkeit müßten dieselbe Art und Menge von Ammoniumsalzen in möglichst geringer Konzentration enthalten, unbegründet ist. W. Orlik² meint, daß die Hauptschlußfolgerungen Pateks nicht einwandfrei gezogen seien, und daß die großen Unterschiede in den mit dem deutschen Verfahren erfindenen Zahlen ihre Unzuverlässigkeit von neuem erwiesen, während die belgische mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinksulfids nach Rose fast durchweg sehr gut übereinstimme. Auch V. Haßbreidter³ macht darauf aufmerksam, daß Patek nach dem Nissensonschen Verfahren Abweichungen von + 0,265 bis – 0,30, zusammen also von mehr als $\frac{1}{2}$ Einheit gefunden habe, während das belgische $\pm 0,10\%$, die gewichtsanalytische Bestimmung als Sulfid $\pm 0,13\%$ und Warings abgeändertes Ferrozyanidverfahren $\pm 0,065\%$ ergaben. Die doppelte Eisenfällung bietet⁴ keine Gewähr für die Erzielung eines zinkfreien Eisenniederschlags. G. Fenner und Rothschild⁵ führen aus, daß die Ergebnisse ohne Berücksichtigung der Übertitration nur dann genau werden, wenn die Zinkmengen in der Probe und in der Titerflüssigkeit sehr annähernd gleich sind. Da sich dies in allen Fällen aber nicht erreichen läßt, sollte man die Übertitrationen bei den Berechnungen so berücksichtigen, wie es in ähnlichen Fällen allgemein anerkannt ist. Bei Bleipapier gleicher Herkunft, selbst vom gleichen Bogen, können Ungleichheiten vorkommen. Die daraus entstehenden Fehler werden nur bei der belgischen Art des Titrierens mit zwei Büretten vermieden. Dasselbe gilt von denen, die bei verschiedener Zeitdauer der Titrationen auftreten können.

Wie schon angedeutet wurde, sind bei der Frage nach dem Einfluß der Fremdstoffe auf die Titration der Zinklösung mit Natriumsulfid die Ansichten namentlich darüber geteilt, wie das Eisen des Erzes unschädlich gemacht werden könne. Während die Verfechter der deutschen Arbeitsart eine mehrmalige Fällung fordern, um die vom Ferrihydroxyd mitgerissenen Zinkmengen in Lösung zu bringen, behaupten die Anhänger der belgischen Arbeitsweise, daß man mit einer Fällung auskomme, wenn man, worauf neuerdings wieder V. Haßbreidter⁶ hingewiesen hat, so viel Ammoniak verwendet, daß die lösliche Verbindung $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ entsteht. Diese zu erzeugen sei sicherer, als das

¹ Bull. Soc. Chim. Belg. 1906, Bd. 20, S. 164; Z. f. anal. Chem. 1910, Bd. 49, S. 607; Z. f. angew. Chem. 1907, Bd. 20, S. 1936.

² Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 141.

³ Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 311.

⁴ a. a. O. S. 508.

⁵ Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 334.

⁶ Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 507; vgl. a. S. 316.

Eisen mit geringem Überschuß an Ammoniak zwei- oder dreimal zu fällen, wenn man nur in der 60° warmen Lösung bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat das Ferrihydroxyd durch kräftiges Umschwenken möglichst zerteilt und 18 st stehen läßt. Wie andere vor ihm, behauptet auch E. Beyne¹, daß eine genügende Menge Salmiak in der Lösung das Mitreißen von Zink durch das Ferrihydroxyd so gut wie vollständig verhindere. Sicherer ist es nach L. L. de Koninck und E. v. Winivarter² vielleicht, außerdem 5% Magnesiumchlorid zuzugeben, wobei dann allerdings die Menge des Salmiaks so groß sein muß, daß kein Magnesium ausfällt.

Durch welches Mittel das Eisen vor der Fällung mit Ammoniak oxydiert wird, ist, wie oben erwähnt, nach Patek³ gleichgültig, wenn nur, worauf Fenner und Rothschild⁴ von neuem besonders aufmerksam machen, ein Überschuß an Oxydationsmittel und die Reaktionserzeugnisse vor dem Titrieren entfernt werden. Für Mangan scheint Bromwasser zum Oxydieren Vorzüge vor andern Mitteln zu besitzen. Enthalten die Erze viel davon, so empfiehlt J. W. Springer⁵, die nach dem Oxydieren mit Brom klar gewordene Lösung ohne weiteres Verkochen mit Ammoniak zu fällen und der Titerflüssigkeit etwas Bromwasser zuzufügen, um gleichmäßige Tüpfelflecke auf Bleipapier zu erhalten.

Als Indikator für die Tüpfelungen zu Ende der Titration dient meist mit Bleikarbonat überzogenes geleimtes und glatt gewalztes Papier, das Polkapapier des Handels. Die Reaktion zwischen ihm und dem Probetropfen wird nach de Koninck, Huybrechts und V. Haßbreidter⁶ durch einen Überschuß an freiem Ammoniak beschleunigt, und zwar um so mehr, je größer dieser ist. Dies trifft nach J. Patek⁷ für Mengen bis 3,5 ccm in 1 l nicht zu. Bei erheblich größern wird die Reaktion undeutlicher, weil das Ammoniak die Bleikarbonatschicht fortätzt. V. Haßbreidter⁸ hat bei Mengen bis 35 ccm Ammoniak in 300 ccm Probelösung eine Beeinträchtigung der Endreaktion nicht finden können, wenn die Temperatur nicht über 20° betrug. Dagegen ist nach ihm die Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen schädlich, und⁹ schon ein geringer Überschuß beschleunigt die Reaktion derart, daß zu wenig Natriumsulfid verbraucht wird. Das Gegenteil behaupten Gillet¹⁰ und A. Deckers¹¹. Letzterer fordert, daß Titerflüssigkeit und Probelösung dieselbe Art und Menge von Ammoniumsalzen in möglichst geringer Konzentration haben müssen. Eine experimentelle Grundlage für diese Forderung hat, wie erwähnt, Patek¹² nicht finden können.

Zu den andern, früher vorgeschlagenen Indikatoren (Bleiazetat, Ferrihydroxyd, glyzerin- oder weinsauer-

ammoniakalischer Ferrisalzlösung, Nickelchlorid, Kobaltchlorid, Thallonitratpapier, Nitroprussidnatrium, Brechweinstein und Silberblech) hat R. Kopenhagen¹ vor einigen Jahren das Kadmumpapier gefügt, das durch Tränken von Papier mit 10%iger Kadmiumnitratlösung und Trocknen bei 80–90° erhalten wird. Auf ihm bildet sich nach dem Betupfen mit einem in die titrierte Lösung getauchten 4–5 mm weiten Glasrohr in 15–20 sek ein gelber Fleck, der durch Vergleich mit den bei noch unvollständiger Reaktion auf gleiche Weise erzeugten Flecken das Ende der Titration deutlich erkennen läßt.

Das Titrieren mit Kaliumferrozyanid.

Mit Kaliumferrozyanidlösung wird in essig- oder gewöhnlich salzsaurer Zinklösung oder in ammoniakalischer titriert, bis sich gerade das komplexe Salz $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ gebildet hat, was durch Tüpfeln auf einen Indikator erkannt wird. Zur salzsauern Zinklösung fügt man auch zuweilen einen Überschuß von Kaliumferrozyanid und titriert dann mit Zinkchlorid, -sulfat oder -azetat zurück.

Die gewöhnliche Arbeitsweise in salzsaurer Lösung besitzt nach R. M. von Bichowsky² hauptsächlich drei Fehlerquellen: Oxydation des Ferrozyanids, Mitfallen anderer Metalle und Unsicherheit des Endpunktes der Titration. Die erste Fehlerquelle wird durch Zusatz eines reduzierenden Stoffes zur Normallösung vermieden. Als solchen haben schon früher L. L. de Koninck und E. Prost³ Natriumsulfit empfohlen. Das Eingehen fremder Metalle in den Zinkniederschlag wird, sofern man sie nicht (wie es gewöhnlich geschieht) vorher entfernen will, verhütet, wenn die Erzlösung 1–20% Chlornwasserstoff enthält. In solcher Flüssigkeit ist Zinkferrozyanid nur schwer löslich, während sich die Ferrozyanide des Bleis, Kupfers, Mangans und Eisens leicht lösen.

Bei jener Säurekonzentration können indessen die gewöhnlichen Indikatoren nicht benutzt werden: Schnell und genau gelingt aber die Feststellung des Endpunktes der Reaktion auf elektrometrischem Wege, wenn man während des Titrierens rührt. Ladet man z. B. eine Platinelektrode auf –2,0 V (gemessen gegen die Normal-Kalomelektrode) auf, stellt den Anfangswert gegen die Zinklösung auf –0,45 V ein und titriert nun mit Kaliumferrozyanid, so geht die Spannung zurück, bis am Endpunkte der Titration ein scharfer Abfall auf –0,10 V eintritt. Dieser Wert bleibt auf weitem Zusatz von Kaliumferrozyanid ungefähr bestehen. Erteilt man der Platinelektrode eine Anfangsspannung von 0,20 V, so wächst die elektromotorische Kraft auf Zusatz von Kaliumferrozyanid zur Lösung bis zum normalen Wert und nimmt dann die umgekehrten Werte wie vorher an. Die scharfe Änderung des Potentials der Lösung wird nicht beeinflusst durch die Gegenwart saurer oder neutraler Salze innerhalb vernünftiger Grenzen, durch die von Blei, Eisen und Mangan bis zu 50 mg und durch die kleiner Mengen von Kupfer und Kadmium.

¹ Bull. Soc. Chim. Belg. 1912, Bd. 26, S. 355.

² ebenda, S. 238.

³ a. a. O. S. 439.

⁴ a. a. O. S. 389.

⁵ Z. f. angew. Chem. 1917, Bd. 30, S. 173.

⁶ Comptes rendus de la Commission Internat. d'Analyses 1909, S. 21 und 24.

⁷ Z. f. anal. Chem. 1916, Bd. 55, S. 437.

⁸ Z. f. angew. Chem. 1903, Bd. 21, S. 68.

⁹ Bull. Soc. Chim. Belg. 1906, Bd. 20, S. 373.

¹⁰ Chem.-Ztg. 1907, Bd. 31, S. 29.

¹¹ Bull. Soc. Chim. Belg. 1906, Bd. 20, S. 104.

¹² a. a. O. S. 450.

¹ Ann. Chim. anal. appl. 1911, Bd. 16, S. 10.

² Metall. Chem. Eng. 1917, Bd. 16, S. 484; J. Wash. Acad. Sci. 1917, Bd. 7, S. 141; J. Soc. Chem. Ind. 1917, Bd. 36, S. 474.

³ Z. f. angew. Chem. 1896, S. 565.

Als Indikator bevorzugen V. Lenher und C. C. Meloche¹ Uranyl nitrat in 5%iger Lösung², während sonst auch 1%ige benutzt wird. Zu beachten ist, daß das käufliche Salz häufig freie Salpetersäure enthält, so daß vielleicht das von E. Murmann³ empfohlene Chlorid vorzuziehen ist. Das Nitrat ist nach E. Jackson⁴ (in 4%iger Lösung) bei Gegenwart von Salzsäure zuverlässiger als das Azetat. Übrigens darf der Zinkniederschlag mit diesen Indikatoren nicht zusammenkommen, weil Zinkferrozyanid gleichfalls Uransalze bräunt. Doppelt so empfindlich wie diese ist nach W. H. Greenwood und F. J. Brislee⁵ Ammoniumtetramolybdat, das R. Korte⁶ in 0,9%iger Lösung benutzt. Die kennzeichnende tief rotbraune Färbung dieses Indikators tritt nach K. Voigt⁷ nur bei Anwesenheit freier Salzsäure auf⁸. Auch Lenher und Meloche betonen die beschränkte Anwendbarkeit dieses Indikators, der im übrigen der empfindlichste sei. Geeignet, aber weniger empfindlich sind Kobaltonitrat (grünlich), Platinchlorwasserstoffsäure (smaragdgrün), Eisessig und 5%ige Lösung von Natriumwolframat. Auch Kupriazetat ist vorgeschlagen worden.

Die Erzprobelösung muß nach Lenher und Meloche in 200 ccm 6–10 ccm konzentrierte Salzsäure⁹ und 10 g Ammoniumchlorid enthalten, wenn mit einer Ferrozyanidlösung titriert werden soll, von der 1 ccm 0,005 g Zink entspricht. Der Überschuß an Salzsäure ist nach H. Williams¹⁰ erst nach Entfernung der Flamme zuzusetzen, weil Zinkchlorid beim Kochen Salzsäure leicht zersetzt und das Chlor dann das Ferro- zu Ferri-zyanid oxydiert. Er titriert bei 100°, keinesfalls unter 80°. Ganz allgemein müssen Temperatur und Säuregrad in Titer- und Probelösung dieselben sein. Dasselbe empfiehlt sich für die Menge des Salmiaks. Auch der Zinkgehalt beider Lösungen muß nach W. H. Seaman¹¹, namentlich bei Nachprüf- und Schiedsanalysen, möglichst gleich sein.

Von Beimengungen sind Wismut und Magnesium wohl unbedenklich, nicht aber Kalzium und Antimon. Über die Schädlichkeit des Aluminiums sind die Ansichten geteilt. Besser fehlt es wohl. Blei scheint nur dann nicht zu stören, wenn mindestens 6 ccm Salzsäure zugegen sind. Seaman¹² verwirft seine Anwesenheit, ebenso wie die von Zinn, Kupfer, Kadmium und Eisen, wenn auch 1% Blei den Zinkwert nur um 0,32% erhöht.

Williams entfernt Blei durch Eisen. Kupfer wird gewöhnlich durch Blei oder Aluminium gefällt, Kadmium durch Schwefelwasserstoff. Nickel, das die Ergebnisse zu hoch machen würde, muß¹ mit dem Zink zusammen als Sulfid niedergeschlagen werden, worauf Zinksulfid in Salzsäure gelöst wird. Durch Ammoniumkarbonat will D. J. Demorest² Mangan, Blei, Kadmium, Kalzium und Magnesium als Karbonate, Eisen und Aluminium als Hydroxyde abscheiden. Bei größeren Mengen der Fremdmetalle wird die Fällung wiederholt. Die Reste des aus stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen Kupfers fallen aus, wenn die Lösung allmählich weniger sauer wird. Dieses Kuprisulfid braucht nicht entfernt zu werden, weil es sehr dicht ist und selbst in Mengen von 20% nicht stört. Mangan wird häufig durch Bromwasser oxydiert. Seaman³ hält Wasserstoffperoxyd für besser. Eisen entfernen Lenher und Meloche durch zweimalige Fällung mit Ammoniak als Ferrihydroxyd aus der Lösung von 0,5 g Erz in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, die etwas Salpetersäure enthält, nach dem Verdünnen.

Von den neuern Arbeitsvorschriften sei zunächst die von Seaman⁴ erwähnt. Er bedeckt 0,5 g Schwefelerz in einer Schale mit 7 ccm konzentrierter Salpetersäure, dann mit der gleichen Menge Salzsäure, läßt 15 min bei höchstens 60° stehen, gibt 7 g Salmiak zu, damit das sich entwickelnde Chlor die Zersetzung des Erzes begünstigt, und damit der spätere Eisenniederschlag recht körnig wird, also kein Zink mit niederreißt, bringt zur Trockne, fügt 5 ccm Ammoniak und bei Anwesenheit von Mangan 15 ccm Wasserstoffperoxyd zu, kocht 3 min, filtriert heiß durch ein 11 cm-Filter in ein 400 ccm-Becherglas, wäscht dreimal mit heißer, schwach ammoniakalischer Salmiaklösung, säuert das Filtrat schwach mit verdünnter Salzsäure an, fällt Kupfer, Kadmium und Blei durch 3 min langes Kochen mit Aluminiumblech⁵, entfernt und spült dieses, erhitzt die 150–200 ccm Flüssigkeit zum Kochen und beginnt sofort mit dem Titrieren, das zu Ende geführt sein muß, ehe die Temperatur der Lösung unter 40° gesunken ist. Zersetzt man das Erz mit Kaliumchlorat, so beeinträchtigt 1 g die Titration nicht, während größere Mengen zerstört werden müssen.

Die neuste Vorschrift A. H. Lows⁶ wird von J. B. Hastings⁷ zum Gebrauch auf der Hütte folgendermaßen abgeändert: Man wägt 0,5 g Erz in ein 250 ccm-Becherglas, setzt 5 g Kaliumchlorat und nach Bedecken mit einem Uhrglas 10 ccm Salpetersäure zu, wartet (1–2 min) die erste heftige Einwirkung ab, erwärmt so stark, daß die Masse etwa 25 mm hoch aufschäumt, bringt langsam zur Trockne, kippt das Uhrglas auf und läßt die Feuchtigkeit an den Wänden des Becherglases hinablaufen, entfernt das Glas vom Sandbad⁸, läßt abkühlen, setzt 7 g Ammoniumchlorid, 20 ccm Ammoniak und, wenn wenig oder kein Mangan im Erz vorhanden ist, 5 (sonst 15 und

¹ 8. Intern. Kongreß f. angew. Chem., Bd. 1, S. 279; Eng. Min. J. 1912, Bd. 94, S. 488; J. Amer. Chem. Soc. 1913, Bd. 35, S. 133, Chem. News 1913, Bd. 107, S. 161.

² In neutraler Lösung oder bei Gegenwart von höchstens 0,25% Salzsäure verschwindet der Farbenumschlag nach dem Rühren. Auch bei Anwesenheit großer Mengen von Salmiak (40 g und mehr auf 200 ccm Flüssigkeit) wird der Endpunkt undeutlich.

³ Z. f. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 181.

⁴ J. Soc. Chem. Ind. 1905, Bd. 24, S. 230.

⁵ J. Soc. Chem. Ind. 1909, Bd. 28, S. 1133.

⁶ Z. f. angew. Chem. 1910, Bd. 23, S. 2355. Die 1%ige Zinklösung ist heiß und salzsauer. Die 2,163%ige Kaliumferrozyanidlösung enthält 0,7% Natriumsulfid.

⁷ Z. f. angew. Chem. 1911, Bd. 24, S. 2197.

⁸ Ist der Endpunkt noch nicht erreicht, so zeigen sich gelbliche Färbungen, deren Stärke aber nicht zunimmt. Gegen Ende erscheint ein bläulichgrüner Farbton, bis plötzlich die Braunfärbung eintritt, die sich dann durch jedes weitere Zehntel Kubikzentimeter sehr deutlich verstärkt.

⁹ Bei 12–15 ccm Salzsäure wird der Endpunkt unscharf, bei 0,25 ccm unsicher, während gleichzeitig das Hydrosol des kolloiden Zinkferrozyanids zu langsam in das Hydrogel übergeht.

¹⁰ Chem. News 1913, Bd. 107, S. 191.

¹¹ J. Amer. Chem. Soc. 1907, Bd. 29, S. 209.

¹² a. a. O. S. 207.

¹ Eng. Min. J. 1912, Bd. 93, S. 826.

² J. Ind. Eng. Chem. 1913, Bd. 5, S. 302.

³ a. a. O. S. 210.

⁴ a. a. O. S. 209.

⁵ Diese Arbeitsweise wird von andern verworfen.

⁶ Methods of ore analyses 1913, S. 284.

⁷ Metall. Chem. Eng. 1917, Bd. 10, S. 263.

⁸ Längeres Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse ist zu vermeiden, weil sich sonst später das Zink schwer löst.

nach 1–2 min langem Kochen noch 10) ccm Bromwasser zu, füllt das Becherglas zur Hälfte mit heißem Wasser, kocht 4–6 min mäßig, wäscht das Uhrglas und die Wände des Becherglases mit heißem Wasser, filtriert durch ein Munktell-Filter Nr. 3 in ein 350 ccm-Becherglas, wäscht Becherglas und Niederschlag 10–12mal mit einer fast kochenden Lösung, die in 1 l 100 g Ammoniumchlorid und 50 ccm Ammoniak enthält¹, setzt zum Filtrat, dessen Volumen dadurch auf 200 ccm kommen soll, ein paar Tropfen gesättigte Methylorangefärbung und 5 ccm mehr Salzsäure, als zum Neutralisieren nötig ist, kocht, fügt 50 ccm gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, rührt mehrere Sekunden gut und titriert langsam unter heftigem Rühren² mit Kaliumferrozyanidlösung, die 21,54 g Salz in 1 l enthält, von der also 1 ccm 0,005 g Zink entspricht³, unter Benutzung von 5%iger Uranyl-nitratlösung als Indikator.

Am besten gießt man etwas von der Lösung, etwa 20 ccm ab, titriert den Rest der Lösung zu Ende (dabei wird die Zinklösung im allgemeinen milchig), fügt von den 20 ccm die Hälfte zu, titriert wieder zu Ende, gießt von den verbliebenen 10 ccm die Hälfte zu, titriert höchst sorgfältig von neuem bis zur Endreaktion und wiederholt dieses, nachdem die letzten 5 ccm zugegeben sind. Man spült das Hilfsbecherglas durch Zurückgießen der Lösung aus dem andern. Endpunkt ist die erste schwache Änderung nach Rötlich hin. Zuweilen, namentlich bei schnellem Titrieren, tritt ein falscher Endpunkt (z. B. 10 ccm vor dem wahren) auf. Er kann daran erkannt werden, daß die Farbe bei weiterem Kaliumferrozyanidzusatz nicht tiefer wird. Die Lösung wird grün entweder durch Oxydation des Kaliumferrozyanids oder infolge der Anwesenheit von Eisen. Ersteres tritt ein, wenn das Schwefelwasserstoffwasser nicht stark genug ist. Eisen kann durch das Schwefelwasserstoffwasser oder beim Filtrieren durch das Filter oder über seine Kanten in die Flüssigkeit gelangen. Titriert man zu schnell, so werden zu hohe Ergebnisse leichter bei einem 40% übersteigenden Zinkgehalt als bei einem niedrigeren erhalten. Bei allen Titrationen muß die Lösung dasselbe Volumen, denselben Säuregrad und denselben Salzgehalt haben. Das Tüpfeln bei der eigentlichen Analyse muß mit derselben Tropfengröße des Indikators und der Lösung wie beim Einstellen vorgenommen werden.

Oxydische Erze können mit 10 ccm Salzsäure behandelt werden. Man dampft, ohne zu kochen, bis auf einige Kubikzentimeter ein. Wird ein Teil des Becherglasbodens trocken, so treten Verluste durch Verflüchtigung ein.

Kadmium in kleinern Mengen fällt durch das Schwefelwasserstoffwasser nicht. Sind 2% auf 40% Zink zugegen, so kann die Titration um 0,22 ccm zu hoch werden.

¹ Dabei geht man mit dem Flüssigkeitsstrahl zunächst vom Rande des Filters einige Male herum bis zur Spitze, wirbelt dann den Niederschlag auf, führt den Strahl rund herum bis zum Rande des Filters, darauf ähnlich wieder nach unten, rührt den Niederschlag von neuem auf usw. Man bläst so stark, wie es das Filterpapier aushalten kann.

² Zweckmäßig ist es, mit einem Hartgummistabe, der eine Weichgummispitze hat, einmal halbwegs zwischen der Mitte des Becherglases und seinen Wänden herumzürhren, auf dieselbe Weise zurückzukehren, dieses etwa 3mal zu wiederholen und ebenso oft von einer Seite des Becherglases durch seine Mitte zur andern zu rühren.

³ Sie wird mit derselben Menge Zink, die im Erz vorhanden ist, eingestellt. Die hierzu nötige Menge Lösung soll innerhalb 10 ccm mit der für das Erz gebrauchten übereinstimmen.

Nickel und Kobalt stören, finden sich aber in den gewöhnlichen Zinkerzen des Handels nicht. Das Verfahren soll bei gleicher Genauigkeit einfacher und bequemer ausführbar als das der American Chemical Society¹ sein. Der Endpunkt der Titration ist, im Gegensatz zum alkalischen Verfahren, ohne Schwierigkeiten sicher wiederzuerhalten.

Hauptsächlich durch Trennung der Fremdmetalle mittels Ammoniumkarbonat² unterscheidet sich die Vorschrift von D. J. Demorest³ von andern. Er erhitzt 1 g Erz in einem 250 ccm-Becherglas einige Minuten mit 5 ccm Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht, kocht mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe, bringt mit 1 g Kaliumchlorat zur Trockne, kocht den mit 50 ccm Wasser und 0,5 g Kaliumhydroxyd durchgearbeiteten Rückstand mit 6 g Ammoniumkarbonat einige Minuten, läßt absetzen, filtriert, wäscht mit heißer 5%iger Ammoniumkarbonatlösung, wiederholt das Kochen mit 5 g Ammoniumkarbonat und das Waschen, nachdem der Niederschlag in 3 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Kaliumnitrit gelöst und die Flüssigkeit mit Kalilauge neutralisiert ist, versetzt die 200 ccm nicht übersteigenden vereinigten Filtrate mit so viel konzentrierter Salzsäure, daß 20 ccm Überschuß vorhanden sind, erhitzt auf 70°, leitet einige Minuten Schwefelwasserstoff ein und wiederholt dieses, nachdem 20 ccm Ammoniak (1 : 1) zugegeben sind, erwärmt wieder auf 70°, titriert 200 ccm unter ständigem Rühren mit 2,2%iger Kaliumferrozyanidlösung, bis ein Tropfen der Lösung auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen 5%iger Uranyl-nitratlösung eine 1 min beständige Braunfärbung gibt, fügt den Rest der Erzlösung zu und titriert vorsichtig zu Ende. Bei 70° wird auch die Titerflüssigkeit eingestellt, die man durch Lösen von 0,2 g Zink in einem Gemenge von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser, Zugabe von 10 g Salmiak und Verdünnen auf 250 ccm erhält.

Das Schnellverfahren von K. Voigt⁴ empfiehlt C. Offerhaus⁵ in folgender Ausführungsform. Man behandelt 1–3 g fein gepulvertes Erz oder Schlacke auf dem Wasserbade mit 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und 20–30 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19⁶, spült sofort in einen 300 ccm-Kolben, übersättigt mit 50–60 ccm Ammoniak, wodurch sich genügend Ammoniumsalze bilden, um sämtliches Zink leicht in Lösung zu halten, während Kieselsäure, Eisen, Aluminium sowie praktisch das gesamte Blei gefällt werden⁷, erhitzt den schon heiß gewordenen Kolbeninhalt kurze Zeit zum Sieden, kühlt in

¹ s. Stone und Waring auf S. 126.

² vgl. S. 124.

³ J. Ind. Eng. Chem. 1913, Bd. 5, S. 302.

⁴ Z. f. angew. Chem. 1911, Bd. 24, S. 2196. Vgl. die Kritik von V. Habreidter, ebenda S. 2471, und die Erwiderung von Voigt Z. f. angew. Chem. 1912, Bd. 25, S. 205.

⁵ Eng. Min. J. 1913, Bd. 95, S. 467.

⁶ Bei kieseläurereichem Probegut arbeitet man in einer Porzellan-schale, damit man die Kieselsäuregallerte zur Freilegung der von ihr eingeschlossenen Teilchen zerdrücken kann. Abgeschreckte Schlacken (z. B. des Bleis) sind schon auf dem Wasserbade aufzuschließen. Meist aber muß einige Zeit auf dem Sandbade gekocht werden.

⁷ Offerhaus schreibt vor, die saure Lösung mit Ammoniak zu neutralisieren und noch 30 ccm konzentriertes sowie ebensoviel gesättigte Ammoniumchloridlösung zuzufügen. Auf genügende Menge der letztern muß außer auf den Ammoniaküberschuß nach K. Voigt (Z. f. angew. Chem. 1913, Bd. 26, S. 47) gesehen werden, weil sonst wie Habreidter fürchtete, Zinkverluste eintreten.

fließendem Wasser, füllt mit Ammoniak (1 : 3 oder stärker, wodurch die Rückbildung von Zinksilikat vermieden wird) auf 300 ccm auf, mischt gut, läßt den Niederschlag sich absetzen, was schnell erfolgt, filtriert zwei Anteile von je 100 ccm durch trockne Faltenfilter ab, behält den einen für eine etwa nötige Nachprüfung durch Gewichtsanalyse zurück oder benutzt ihn zur annähernden Titration, fällt in dem andern Mangan durch Kochen mit Bromwasser und, ohne vorher abzufiltrieren, Kupfer durch langsames, einige Minuten währendes schwaches Kochen mit Aluminiumgrieß (gewöhnlich 1 g, bei Gegenwart von viel Kupfer 2–3 g oder noch mehr, die auf einmal hinzugefügt werden, damit nicht statt des Metall seine in der ammoniakalischen Flüssigkeit lösliche Kuproverbindung entsteht), fügt 5 ccm Natriumsulfitlösung (1 : 4) und wenige Kubikzentimeter verdünntes Ammoniak zu, kocht wieder und filtriert sofort ab, wobei zum Hineinspülen in das Filter und zum Waschen ammoniakalische Natriumsulfitlösung benutzt wird, neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure¹, versetzt es mit einem Überschuß von 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 3), füllt auf 100 ccm auf², erhitzt etwa bis zum Siedepunkt und titriert³ mit einer Lösung von 21,63 g $K_4Fe(CN)_6$, 3 H_2O und etwa 14 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ in 1 l, von der 1 ccm 0,005 g Zink entspricht, unter Benutzung einer Lösung von 9 g Ammoniummolybdat in 1 l Wasser als Indikator. Soll das Zink gewichtsanalytisch bestimmt werden, so wird aus der Flüssigkeit, in der das Manganhydroperoxyd aufgeschwemmt ist, mit Ammoniumkarbonat das Kalzium, im Filtrat davon mit Ammoniumphosphat das Magnesium und aus dessen Filtrat das Zink durch Verkothen des Ammoniaks abgeschieden. Verglichen mit der gravimetrischen Bestimmung des Zinks als Phosphat (im folgenden in Klammern) nach völliger quantitativer Trennung von den fremden Elementen wurden in Erzen, Oxyden, Schlacken und Zinkstaub durch Titrieren gefunden an Prozenten Zink: 51,63 (51,62), 11,90 (11,97), 10,00 (9,65), 72,50 (72,11), 18,25 (18,02), 22,75 (23,08), 9,85 (9,61).

Ohne einen fremden Indikator kann man nach F. Breyer⁴ arbeiten, wenn die Zinklösung eine Spur Ferrosalz und die Ferrozyanidlösung eine Spur Ferrisalz enthält. Dann geht die blaue Farbe gegen Ende in eine hellgrüne und zuletzt in eine rahmgelbe über. Hat die Ferrozyanidlösung den Ferrizyanidgehalt nicht schon durch längeres Stehen (1–2 Monate) erlangt, so setzt man zu 2 l 300 mg Ferrizyanid, muß dann aber von neuem einstellen. Breyer hält es außerdem für vorteilhaft, den Hauptteil der Lösung überzutitrieren. Er gibt zu der Chloridlösung 13 ccm Ammoniak, neutralisiert mit Salzsäure, fügt 3 ccm überschüssige Salzsäure hinzu, verdünnt auf 200 ccm, nimmt einen Teil (z. B. den dritten), titriert mit Ferrozyanid stark über, setzt die übrige Lösung bis auf einige Kubikzentimeter hinzu, titriert schwach über, gibt den Rest der Lösung zu und

titriert zu Ende. Als Normalverfahren, das für alle Zinkerze (auch magnetisches Franklinit-Scheidegut) anwendbar ist, wird folgendes empfohlen: Man befeuchtet in einem hohen Jenaer Becherglas von 150 ccm ohne Ausguß 0,5 g von 50%igem und reichem oder 1 g von ärmerem Gut mit etwas Wasser, setzt 10 ccm Salzsäure von 1,20 spezifischem Gewicht zu, verschließt sogleich mit einem Glasdeckel, kocht $\frac{1}{2}$ st¹, fügt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zu, verdampft langsam bis zum Auftreten starker Nebel, verdünnt auf 40–50 ccm, kocht bei aufgelegtem Deckel mit 1 g Aluminiumpulver (10–15 min), bis die Lösung wasserhell geworden ist (Reduktion des Eisens), filtriert die Kieselsäure und die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, außer Kadmium, ab, entfernt letzteres durch Elektrolyse² oder durch Schwefelwasserstoff³, kocht unter Einsetzen eines Aluminiumstabes den Überschuß des Gases fort, läßt die Lösung abkühlen, neutralisiert mit Kaliumhydroxyd und Natriumbikarbonat bis zum Niederschlag, setzt einige Tropfen 20%iger und 2–4 ccm 5%ige Schwefelsäure zu, fällt das Zink in 40 min durch einen schnellen Schwefelwasserstoffstrom, läßt 10–15 min stehen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser, spritzt das Zinksulfid nach Durchlöcherung des Filters in das Fällgefäß zurück, wäscht in diesem das Filter und das Gaseinleitungsrohr mit 10 ccm Salzsäure in heißem Wasser ab, kocht, setzt 13 ccm Ammoniak von 0,9 spezifischem Gewicht zu, neutralisiert mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure, verdünnt auf 200 ccm und titriert.

G. C. Stone und W. G. Waring⁴ fällen bei ihrer in Amerika als Normalverfahren anerkannten Arbeitsweise, die im Vergleich mit andern⁵ manche Vorzüge besitzt, in Anlehnung an das Verfahren von W. G. Waring⁶ das Zink zunächst als Sulfid aus ameisensaurer Lösung. Man nimmt⁷ von reiner Blende oder reinem Zinkspat 0,5 g, von ärmerem Gut mehr, so daß die fein zerriebene und trockne Probe etwa 0,2–0,3 g Zink enthält. Galmei, Willemit, Franklinit, Blende und andere lösliche Erze oder sie enthaltende Gemenge werden⁸ mit einer Mischung aus je 4 ccm starker Salpeter- und Salzsäure zersetzt und mit überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure eingedampft, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Die Chloride dürfen⁹ zuletzt nicht über 100° erhitzt werden, damit keine Zinkverluste eintreten¹⁰. Bei Gegenwart von Zinkaluminaten muß der unlösliche Rückstand mit einem Soda-Boraxgemisch geschmolzen und die Lösung der Schmelze zur Hauptflüssigkeit gegeben werden. In Anwesenheit von viel Kieselsäure werden Aluminate mit Soda im Platintiegel geschmolzen,

¹ Während der Zeit wird eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 110° angesetzt.

² Nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und Verdünnen auf 125 ccm mit 0,8–1,0 Amp/qdm (2,95–3,05 V) $1\frac{1}{2}$ st.

³ Breyer setzt 5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zu, verdünnt auf 100 ccm, leitet 15 min lang schnell Schwefelwasserstoff durch, tropft verdünntes Ammoniak ein, bis das Kadmiumsulfid ausfällt, erhitzt unter fortgesetztem Durchleiten des Gases auf 70–90°, filtriert durch Papier, das vorher mit Polysulfid, einer Säure und Wasser gewaschen worden ist, und wäscht mit kalter 8–10%iger Schwefelsäure sowie mit heißem Wasser.

⁴ J. Amer. Chem. Soc. 1907, Bd. 29, S. 262.

⁵ J. Amer. Chem. Soc. 1904, Bd. 26, S. 1614.

⁶ J. Amer. Chem. Soc. 1904, Bd. 26, S. 14.

⁷ Waring, a. a. O. S. 20.

⁸ e. Waring, a. a. O. S. 26.

⁹ Waring, a. a. O. S. 5.

¹⁰ Diese erfolgen nach G. Fennor und Rothschild Z. f. anal. Chem. 1917, Bd. 56, S. 389) unter 140° nicht. Arbeitet man auf 200° heißen Sandbädern, so ist Schwefelsäure zuzufügen.

¹ Diese neutrale Lösung kann auch mit Natriumsulfit titriert werden.

² Das Volumen der Lösung beim Titrieren sollte immer etwa dasselbe und gleich dem bei der Titerstellung der Kalliumferrozyanidlösung sein.

³ Nach dem Vorschlag von R. Korte, s. S. 124.

⁴ 8. Intern. Kongreß f. angew. Chem. 1912, Bd. 1, S. 25; Eng. Min. J. 1912, Bd. 94, S. 552; Chem.-Ztg. 1913, Bd. 37, Repert. S. 290.

nachdem Bleisulfat durch Ammoniumazetat ausgezogen worden ist. Fehlen Kiesel- oder Borsäure, so wird längere Zeit mit Alkalibisulfat geschmolzen. Durch Salzsäure nicht zersetzliche Silikate (Aschen aus den Oxydöfen, nicht abgeschreckte Schlacken und einige Erze) werden vorher mit Soda geschmolzen oder gesintert. Die Kieselsäure kann nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert werden, sobald das Gelatinieren am stärksten geworden ist und ehe wieder die Wasserabgabe beginnt. Gewöhnlich dampft man¹ die salpetersäurehaltige Lösung nacheinander mit Salz- und Schwefelsäure oder zweimal mit Schwefelsäure ein, bis sich zuletzt reichlich Schwefeltrioxyd entwickelt, löst in 25–40 ccm Wasser unter Zusatz von soviel Schwefelsäure, daß die Lösung insgesamt 10–15% freie Säure enthält, kocht mit starkem Aluminiumblech² 10 min, filtriert durch ein Filter, das ein Stück Aluminium enthält, in ein Becherglas mit Aluminium in Schnitzel- oder Rührstabform, kühlt, versetzt mit einem Tropfen Methylorange, neutralisiert mit Natriumbikarbonat auf hellstrohgelb, wobei stark saure Lösungen zunächst mit Alkalihydroxyd abgestumpft werden, fügt tropfenweise 20%ige Ameisensäure (spezifisches Gewicht 1,12) bis zur Rosafärbung und 5 weitere Tropfen hinzu, verdünnt (z. B. auf 200–250 ccm) so, daß 100 ccm Lösung etwa 0,1 g Zink enthalten, setzt in Anwesenheit von viel Eisen noch 2–4 g Ammoniumrhodanid zu, entfernt das Aluminium, kocht nicht zu lange, sättigt mit Schwefelwasserstoff, von dem nur wenig mehr als die theoretische Menge nötig und erwünscht ist, bis ein Tropfen der Lösung eine ammoniakalische Kobalt- oder Nickelösung schwärzt, läßt das reinweiße körnige Zinksulfid sich einige Minuten absetzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, bringt den Niederschlag in ein geräumiges Becherglas, erhitzt mit 8–10 ccm starker Salzsäure und 30–40 ccm Wasser, mit denen vorher die Fällungskolben und das untere Ende des Gasleitungsrohres gewaschen worden sind, kocht den Schwefelwasserstoff fort, füllt auf 200 oder 250 ccm mit heißem Wasser auf und titriert nach Zusatz von etwas Ammoniumchlorid mit einer Lösung³, die in 1 l 21,63 g Kaliumferrozyanid und 7 g kristallisiertes Natriumsulfit enthält (1 ccm = 0,005 g Zink), unter Verwendung von Uranylazetat (4,4 g in 100 ccm Wasser und 2 ccm Essigsäure) oder Uranylnitrat (52 g in 1 l) oder besser⁴ noch Ammoniumheptamolybdat (1%ige Lösung). Sollte letztere sich (durch noch anwesenden Schwefelwasserstoff) bläuen, so setzt man einen oder zwei Natriumsulfitkristalle zur Zinklösung. Zur Titerstellung löst man 0,3 g reines Zink oder 0,37338 g frisch geglühtes Zinkoxyd in 25 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 3 Vol.), fügt 3–4 g Ammoniumchlorid hinzu, verdünnt bei etwa 60° auf 200 ccm, läßt unter heftigem Rühren etwa 58 ccm Ferrozyanidlösung einlaufen, bis sich bei 1 min langem Stehen fast weiße Flocken von $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ zu Boden setzen, und führt die Titration tropfenweise unter ständigem Prüfen zu Ende, wobei vor jeder Probeentnahme die Flüssigkeit gründlich durchgerührt wird und der Stab sowie die Gefäßwände mit

heißem Wasser gewaschen werden. Zur Entwicklung der Färbung sind 2–3 min nötig. Von der Bürettenablesung sind als »Verdünnungskoeffizient« gewöhnlich 0,35 ccm abzuziehen.

Nach V. Lenher und C. C. Meloche¹ befriedigt diese Arbeitsweise für komplexe Zinkerze am meisten. Auch das Ammoniumzinkphosphat kann nach W. G. Waring² in Salzsäure gelöst und nach Zusetzen von Ammoniumchlorid mit Kaliumferrozyanid titriert werden.

Statt saurer sind von verschiedenen Analytikern auch ammoniakalische Zinklösungen mit Kaliumferrozyanid titriert worden. In Anlehnung an einen ältern Vorschlag von L. Blum³ wird nach J. W. Springer⁴ in Pollaks Laboratorium in Aussig folgende Arbeitsweise mit ammoniakalischer Chloridlösung seit längerer Zeit, namentlich für Nachprüfungen und Schnellbestimmungen, benutzt. Man erwärmt 2–5 g des gut vorbereiteten Durchschnittsmusters im Kochbecher auf dem Sandbade oder Drahtnetz mit 20–25 ccm konzentrierter Salzsäure, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, und dann mit 10–25 ccm Salpetersäure bis zur Lösung, dampft zur Trockne ein, wiederholt dies nach dem Durchfeuchten mit Salzsäure, nimmt mit 20–50 ccm davon auf, verdünnt in einem 250–500 ccm-Kolben auf 200–400 ccm, kocht, leitet Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten und zur Sättigung ein, füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch, filtriert, erwärmt 50 ccm in einem Kochbecher mit Bromwasser bis zur klaren Lösung, fällt mit 25 ccm Ammoniak, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und titriert die Flüssigkeit, deren Volumen annähernd gleich dem der Titerlösung sein sollte, mit einer 32,49 g Kaliumferrozyanid in 1 l (24,9 ccm = 0,25 g Zink) enthaltenden Lösung, bis sich ein Tropfen essigsäure Ferrichloridlösung (auf 100 ccm 0,05 g Ferrichlorid und 10 ccm Essigsäure) blau färbt. Das vom Ferrihydroxydniederschlag eingeschlossene Zink tritt mit dem Kaliumferrozyanid quantitativ in Reaktion. Dieser wird auch kein Zink durch den Manganhydroperoxydniederschlag entzogen. Zur Titerstellung löst man 0,25 g Zink in 4–5 ccm Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ccm, nimmt 50 ccm, kocht mit 25 ccm Ammoniak und titriert. Die Arbeitszeit wird noch etwas verkürzt, wenn man die salz-salpetersäure Erzlösung unmittelbar auf 200–400 ccm verdünnt, durch Ammoniak neutralisiert, mit 20–40 ccm Salzsäure ansäuert und Schwefelwasserstoff einleitet oder mit Ammoniumsulfid derart versetzt, daß die Lösung noch sauer bleibt. Man kann auch wie bei dem Natriumsulfidverfahren aufschließen und aus der schwefelsauern Lösung im Kölbchen durch Natriumthiosulfat Kupfersulfid fällen.

Einen ähnlichen Indikator hat schon früher E. B. van Osdel⁵ benutzt. Er erhält ihn durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Ferrichloridlösung zu Eisessig. Die Farbe darf nicht so stark sein, daß sie die Endreaktion verdeckt, jedoch so, daß der bläuliche Ton, den etwas Kupfer in der Erzlösung hervorruft, verschwindet. Man

¹ Stone und Waring, a. a. O. S. 265.

² Das Kadmium fällt vollständig. Spuren von Kupfer bleiben in Lösung und werden nachher mit dem Zink abgeschleudert.

³ Waring, a. a. O. S. 17.

⁴ Stone und Waring, a. a. O. S. 265.

¹ J. Amer. Chem. Soc. 1913, Bd. 35, S. 134; Chem. News. 1913, Bd. 107, S. 161.

² J. Amer. Chem. Soc. 1904, Bd. 26, S. 29, Fußnote.

³ Z. f. anal. Chemie 1892, Bd. 31, S. 60.

⁴ Z. f. angew. Chem. 1917, Bd. 30, S. 173.

⁵ Eng. Min. J. 1907, Bd. 84, S. 730.

bringt in eine Vertiefung auf einer 12–18 mm dicken, nach dem Ausgießen schnell abgekühlten Paraffinplatte 0,3–0,4 ccm des Indikators, so daß nach Zufügen von 1–2 ccm Zinklösung die Reaktion noch sauer bleibt. Die Zinklösung muß deutlich ammoniakalisch sein, weil sonst die Endreaktion nicht scharf wird, aber auch nicht zu stark alkalisch, damit nicht Zink in Lösung bleibt. Man zersetzt 0,5–1 g Erz in einem Erlenmeyerkolben mit 10–15 ccm Salpetersäure, gibt, sobald die roten Dämpfe aufhören, etwa 10 g Kaliumchlorat zu, bringt zur Trockne, kühlt, setzt 25–35 ccm einer Lösung, die 100 ccm Ammoniak und 100 g Salmiak in 1 l enthält, zu, kocht nochmals auf, filtriert in einen 250 ccm-Kolben, spült dreimal mit möglichst wenig heißem Wasser nach, wäscht mit der heißen Fällungsflüssigkeit das Filter zweimal und mit heißem Wasser einmal, kocht auf und titriert mit 6,6%iger Kaliumferrozyanidlösung (1 ccm = 1% Zink). Dazu teilt man die Lösung in zwei Hälften, titriert die eine über, setzt die andere zu und titriert mit je 0,1 ccm langsam fertig, nachdem man die Titerflüssigkeit bis auf 1 ccm hat einlaufen lassen. Zwei Tropfen müssen den Indikator hellblau färben. Kupfer braucht nicht entfernt zu werden. Auf alle Fälle kann man etwas Kalilauge zur Erzlösung setzen. Bei heißen Lösungen dauert die ganze Bestimmung 1 st.

Ammoniakalische Tartratlösung bevorzugt außer andern Analytikern der vom Australasian Institute of Mining Engineers eingesetzte Ausschuß, in dessen Namen Henderson¹ berichtet. Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Al müssen vorher entfernt werden. Als Lösung dient die von 32,5 g reinem Kaliumferrozyanid in 1 l Wasser, als Indikator in Verbindung mit 99–100%igem Eisessig eine vor dem Gebrauch gut zu schüttelnde Emulsion, die beim Zufügen von 200 g Kaliumnatriumtartrat und 2 ccm neutraler Ferrichloridlösung mit 10% Eisen zu 1 l Wasser entsteht. Zum Einstellen kann Zink oder Zinkoxyd benutzt werden. Letzteres erhitzt man erst auf 600° und läßt im Exsikkator abkühlen. Von

¹ Proceedings Australas. Inst. Min. Eng. 1913, S. 195; Metall. Chem. Eng. 1914, Bd. 12, S. 133; Eng. Min. J. 1913, Bd. 92, S. 285.

Zink werden 0,25 und 0,1 g, von Zinkoxyd 0,3 und 0,1 g in 5 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 gelöst. Man verdampft vorsichtig bis fast zur Trockne, nimmt mit 100 ccm heißem Wasser auf, fügt 7 g Ammoniumchlorid und 8 ccm Ammoniak zu, füllt mit heißer 1%iger Ammoniumchloridlösung auf 300 ccm auf, versetzt mit 30 ccm Tartratemulsion und titriert mit Kaliumferrozyanidlösung, bis der Zusatz von 1 Tropfen zu 1 Tropfen Eisessig eine schwach blaue Farbe gibt.

Von sulfidischen Erzen werden nach dem Gehalt 0,5, 1 oder 2 g abgewogen. Keine Titration darf mehr als 25 ccm der Normallösung verbrauchen. Man erwärmt mit 10 ccm Salpetersäure gelinde bis zur völligen Zersetzung des Erzes, fügt 1 g pulvriges Kaliumchlorat hinzu und verdampft ohne Überhitzung zur Trockne. Oxydische Erze werden zunächst mit 10 ccm Salzsäure behandelt. Nachdem man fast zur Trockne gebracht hat, kocht man mit 10 ccm Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung der Salzsäure und arbeitet dann wie oben weiter. Der trockne Rückstand wird mit 100 ccm Wasser, 7 g Ammoniumchlorid, 15 ccm Ammoniak und etwa 0,5 g Natriumperoxyd 2 min gekocht. Nach dem Absetzen filtriert man, wäscht zwei- oder dreimal mit siedender 1%iger Ammoniumchloridlösung, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt Eisen und Mangan nochmals mit 15 ccm Ammoniak und 2–5 g Natriumperoxyd, kocht einige Minuten, filtriert, wäscht wie vor, erhitzt die Lösung auf 70° und fügt 30 ccm Tartratemulsion zu. Kupfer wird durch granuliertes Blei gefällt. Man dekantiert von Blei, wäscht dieses und gibt zur Lösung 30 ccm Emulsion und 8 ccm Ammoniak. Bei sehr armen Erzen kann die Fällung des Zinks ausbleiben. In solchem Falle setzt man zur Lösung Essigsäure, bis ein Niederschlag zu fallen beginnt, aber ohne daß die Lösung sauer wird, und titriert zu Ende.

In schwach ammoniakalischer Zitronatlösung arbeitet E. Bate man¹ bei der Bestimmung von Zinkchlorid im imprägnierten Holz.

(Forts. f.)

¹ J. Ind. Eng. Chem. 1914, Bd. 6, S. 16.

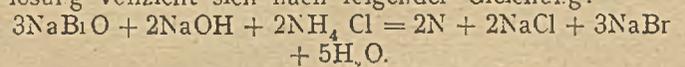
Vereinfachte Ammoniakbestimmungen zur Überwachung des Kokereibetriebes.

Von Ingenieur A. Thau, z. Z. Wolfleezen (Holland).

Die Überwachung der den Destilliervorrichtungen entströmenden Abwässer in bezug auf einen möglichst niedrigen Gehalt an Ammoniak ist für einen wirtschaftlichen Betrieb der Ammoniakfabrik Grundbedingung. Man macht deshalb so viele Ammoniakbestimmungen wie möglich, namentlich aber dann, wenn eine Vorrichtung neu in Betrieb genommen wird. Die Ausführung der Analyse erfolgt fast ausnahmslos in der Weise, daß man 100 ccm der Probe im Erlenmeyer- oder Rundkolben mit einem Alkali versetzt, das Ammoniak, meist durch einen Kühler, in eine genau gemessene Menge zehntelnormaler Säure destilliert und nach Zugabe von Methylorange als Indikator durch Titrieren bestimmt, welche Menge der vorgelegten Säure das Ammoniak neutralisiert hat. Diese Bestimmung ist ebenso genau

wie einfach, nimmt aber oft mehr Zeit in Anspruch als unter Umständen zur Verfügung steht. Aus diesem Grunde hat man andere Wege gesucht, auf denen man das Ammoniak, ohne destillieren zu müssen, schnell, aber doch mit genügender Genauigkeit bestimmen kann.

In dem schon vor vielen Jahren eingeführten Azotometer von Knob wird die Probe mit einer Hypobromidlösung gemischt, wobei sich das Ammoniak zersetzt und eine ihm äquivalente Menge Stickstoff frei wird, die man zur Ermittlung des Ammoniakgehalts mißt. Die Reaktion einer Salmiaklösung und einer Natriumhypobromidlösung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Beschreibung behandelt worden ist, ergibt den Prozentgehalt an freiem Ammoniak.

Nach der Umrechnung entsprechen die verschiedenen Lösungen folgendem Ammoniakgehalt in den Proben:

ccm	% NH ₃	ccm	% NH ₃
0,1	0,0024	2,5	0,060
0,3	0,0072	3,0	0,072
0,5	0,012	3,5	0,084
0,7	0,0168	4,0	0,096
1,0	0,024	4,5	0,108
1,5	0,036	5,0	0,120
2,0	0,048		

Das Verfahren ist im Vergleich mit dem Destillierverfahren sehr schnell auszuführen; nach beiden Verfahren ausgeführte Vergleichsanalysen ergaben einen Unterschied von 0,001–0,002%, der als Analyseergebnis bei so geringen Ammoniakmengen bedenklich sein würde, für eine schnelle Beurteilung des Betriebes der Destilliervorrichtungen aber außer acht bleiben kann.

Auf starkes Ammoniakwasser kann das Verfahren keine Anwendung finden, weil die Probe derart verdünnt werden müßte, daß der kleinste Fehler sich mannigfach vervielfältigen würde, und man daher auch beim sorgfältigsten Arbeiten nicht auf ein genaues, zuverlässiges Ergebnis rechnen könnte.

Einen Vorschlag, Ammoniak ohne Destillation mittels Formaldehyd zu bestimmen¹, haben Hellon und Mann aufgegriffen und die Analyse besonders für den Kokereibetrieb ausgearbeitet; seitdem hat sie sich sehr schnell verbreitet². Der Gang dieser Analyse, die sich sowohl für starke und schwache Lösungen als auch für Ammoniaksalze eignet, ist sehr einfach. Die Probe wird zunächst durch Zugabe von Formaldehyd im Überschuß neutralisiert, das mit dem in der Lösung befindlichen Ammoniak die neutrale Verbindung Hexamethylen-tetramin eingeht, wobei die Säure der Ammoniaksalze frei wird. Durch Titrieren mit Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator erhält man einen dem Ammoniakgehalt äquivalenten Wert. Die Reaktionen vollziehen sich nach der Gleichung:

$$2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

Zur Analyse sind folgende Lösungen erforderlich: Formaldehyd (Formalin, Methylaldehyd, Formol), zehntelnormale Salzsäure, zehntelnormale Kalilauge, 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, Methylorangeflösung.

Das Formaldehyd ist gewöhnlich als 40%ige Lösung im Handel. Hiervon mißt man 250 ccm in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Die Lösung gießt man in ein großes Becherglas von etwa 1 l Inhalt, gibt 5 ccm Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert die überschüssige Säure mit normaler Kalilauge unter stetem Umrühren, bis die Lösung eine blaßviolette Färbung zeigt. Da die nunmehr gebrauchsfertige Lösung wieder sauer wird, prüft man die für jede Analyse zu entnehmende Menge in einem kleinen Becherglas durch Zugabe von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung auf Säure. Einige Tropfen zehntel-

normaler Kalilauge werden in jedem Falle genügen, die überschüssige Säure zu neutralisieren.

Zur Abwasseranalyse pipettiert man 17 ccm der Probe in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt, verdünnt durch Ausspülen der Pipette mit destilliertem Wasser, setzt Methylorange als Indikator zu und titriert vorsichtig bis zum Umschlag in rot mit zehntelnormaler Salzsäure. Die Lösung wird einige Minuten gekocht, gekühlt und nach Zusatz von 30–40 ccm destillierten Wassers sowie von 5–10 ccm des neutralen Formaldehyds mit zehntelnormaler Kalilauge titriert, bis eine blaßviolette Färbung erkennbar ist. Die hierbei verbrauchten Kubikzentimeter zehntelnormaler Kalilauge geteilt durch 100 entsprechen dem Prozentgehalt an NH₃.

Zur Ammoniakwasseranalyse pipettiert man 17 ccm in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. 10 ccm dieser verdünnten Probe werden in ein Becherglas pipettiert und nach Zusatz von Methylorange als Indikator mit zehntelnormaler Salzsäure titriert. Die so verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure geteilt durch 10 entsprechen dem Prozentgehalt an freiem Ammoniak. Die Lösung wird gekocht, mit 30–40 ccm Wasser verdünnt, gekühlt und schließlich mit 30 ccm neutralen Formaldehyds versetzt. Beim Titrieren mit zehntelnormaler Kalilauge ergeben die verbrauchten Kubikzentimeter geteilt durch 10 den Prozentgehalt des gesamten Ammoniaks.

Bei Ammoniumsulfat wägt man 1,7 g ab, spült das Salz in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ccm in ein Becherglas und titriert, da sie sauer ist, nach Zusatz von Methylorange als Indikator vorsichtig mit zehntelnormaler Kalilauge bis zur Neutralisation. Nach Zugabe von 30–40 ccm neutralen Formaldehyds mit Phenolphthalein wird mit zehntelnormaler Kalilauge titriert. Die zuletzt verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge entsprechen dem Prozentgehalt von NH₃.

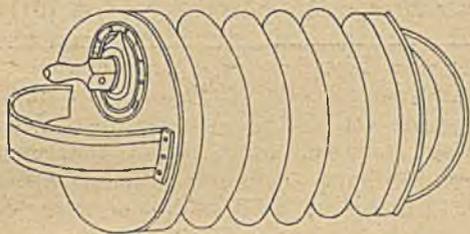
Um das Endgas der Kokereien auf seinen Ammoniakgehalt zu prüfen, leitet man es meist zuerst durch zwei Gaswaschflaschen. Die der Gasleitung zunächst angeschlossene Flasche ist mit Watte angefüllt und dient lediglich zum Trocknen des Gases; die zweite enthält verdünnte, genau gemessene zehntelnormale Schwefel- oder Salzsäure. Nach den Flaschen durchstreicht das Gas noch einen Gasmesser, und zwar entweder selbständig oder, falls der Druck nicht stark genug ist, um den Flüssigkeitswiderstand in den Waschflaschen und im Gasmesser zu überwinden, gewöhnlich mit Hilfe einer dem Messer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe.

Auf den meisten Kokereien sind die Waschflaschen stets angeschlossen und werden nur morgens und abends zur Titration des Inhalts ausgewechselt; auf einzelnen Anlagen werden sie nur für einen kurzen Zeitraum täglich angeschlossen. Das richtigste Endergebnis würde man jedenfalls erhalten, wenn man eine Anzahl unabhängiger Analysen im Laufe jeder Schicht ausführen könnte. Dies würde jedoch unverhältnismäßig viel Zeit und zahlreiche Arbeitskräfte erfordern.

¹ s. J. d. Pharm. et d. Chim. 1917.

² s. Gas World 1915, Coking Section, 1. Mai, S. 11.

Eine für diesen Zweck geeignete, leicht tragbare Vorrichtung ist in der nachstehenden Abbildung wiedergegeben. Sie besteht aus einem in Form einer Ziehharmonika gebauten Absauger. Die beiden Enden dieser Vorrichtung werden durch Hartgummiplatten



Absaugvorrichtung zur Vornahme von Ammoniakbestimmungen im Endgas.

gebildet, denen je ein Lederband zur Aufnahme der Hände aufgeschraubt ist. Die Enddeckel verbindet ein Balg aus nahtlosem Gummi, der sich infolge mehrerer gleichlaufend zu den Endplatten innerhalb seines Rumpfes angebrachter Ringe gleichmäßig zusammenfallen läßt. Ganz ausgezogen hat der Absauger einen Inhalt von etwa 750–1000 ccm, der durch Anfüllen mit Wasser vorher bestimmt werden muß. Während die eine Endplatte vollständig geschlossen ist, befindet sich in der andern ein zur Aufnahme eines Schlauches eingeschraubter Hartgummistopfen. Er ist sowohl der Länge nach, als auch rechtwinklig nach einer Seite durchbohrt, so daß er zwei mit dem Innern des Absaugers in Verbindung stehende Öffnungen aufweist.

Um eine Ammoniakbestimmung im Endgas auszuführen, mißt man aus einer Bürette 5–10 ccm zehntelnormaler Säure in ein großes Becherglas von etwa 1 l Inhalt und verdünnt mit rd. 100 ccm destillierten Wassers. Diese Lösung füllt man mit Hilfe eines Trichters durch den durchbohrten Stopfen in den Absauger und schiebt auf den Stopfen das Ende eines etwa 1 m langen Gasschlauches. Am Ort der Gasentnahme schließt man, nachdem der Absauger fest zusammengedrückt worden ist, den Schlauch an die Gasleitung an und läßt, um die im Schlauch befindliche Luft auszutreiben, das Gas durch die Seitenöffnung des Stopfens entweichen. Sobald dies geschehen ist, schiebt man beide Hände unter die Ledergriffe, so daß sich der Absauger wagerecht zwischen den Handflächen befindet. Der Daumen der rechten Hand liegt auf der Seitenöffnung des Stopfens, während der Schlauch zwischen Zeige- und Mittelfinger durchgeht. Die Vorrichtung wird nun langsam auseinandergezogen, wobei der Daumen die kleine Seitenöffnung des Stopfens luftdicht zuhält. Sobald der Balg ganz gestreckt ist, knickt man mit Zeige- und Mittelfinger den Schlauch zusammen und schüttelt den Absauger etwa $\frac{1}{2}$ min, so daß die Säure im Innern in innige Berührung mit dem Gase kommt. Dann hebt man den Daumen von der Öffnung, hält jedoch den Schlauch weiter zusammengeknickt und drückt mit den Händen den Balg zusammen, wobei das Gas aus der Seitenöffnung entweicht. Diesen Vorgang wiederholt man beliebig oft. Hat man z. B.

auf diese Weise einen 1000 ccm fassenden Absauger zehnmal gefüllt und entleert, so sind 10×1000 ccm = 10 l Gas gewaschen.

Um zu verhüten, daß man sich beim Waschen größerer Gasmengen in der Zahl der Füllungen irrt, ist rings um den Schlauchstopfen auf der Endplatte der Vorrichtung eine runde, mit Strichen und Zahlen versehene Einteilung angebracht. Auf dem Stopfen befindet sich am hintern Ende ein Kragen und hinter diesem, auf der Endplatte aufliegend, ein flacher, drehbarer Ring mit Zeigerspitze, die vor Beginn der Analyse jedesmal auf 0 eingestellt wird. Bei jeder Füllung des Absaugers schiebt man mit dem Daumen die Ringspitze von 0 anfangend um eine Zahl weiter, so daß man über die Anzahl der Füllungen und damit über die Menge des jeweilig gewaschenen Gases nicht im Zweifel sein kann.

Im Laboratorium entleert man die Säure in ein Becherglas, spült mit destilliertem Wasser die Vorrichtung mehrmals aus und läßt auch das Spülwasser in das Becherglas fließen, dessen Inhalt nach Zugabe des Indikators titriert wird. Hat man Hilfe zur Verfügung, so kann man das Gas auch durch eine Waschflasche saugen, in die vorher die Säure gefüllt war. Der Absauger vertritt dann die Stelle eines Gasmessers. In diesem Falle kann man das Gas sofort wieder ausblasen, sobald der Absauger gefüllt ist, jedoch muß man, um eine gründliche Waschung zu erzielen, den Balg so langsam auseinanderziehen, daß immer nur einzelne, kleine Gasblasen in der Waschflasche nach oben steigend sichtbar werden.

Die Vorrichtung hat sich auch in solchen Fällen als ein gutes Hilfsmittel erwiesen, in denen ein Gasmesser nicht zur Stelle oder nicht in Ordnung war. Die ganze Ausrüstung ist sehr dauerhaft hergestellt, so daß sie sich für den praktischen Gebrauch gut eignet. Der Gummi ist so beschaffen, daß er weder vom Gase noch von der verdünnten Säure angegriffen wird.

Das Verfahren ist natürlich nicht so genau wie die Analyse, bei der das Gas durch einen Messer geht. Es sei deshalb auch nur für solche Fälle empfohlen, in denen man ohne Gasuhr oder Waschflasche annähernd genaue Ergebnisse bei der Betriebsüberwachung in kürzester Zeit zu haben wünscht, oder in denen das Gas an verschiedenen Stellen der Anlage geprüft werden soll.

Zusammenfassung.

Beschreibung zweier wenig bekannter Wege, die keine Destillation erfordern, um bei Ammoniakanalysen zur Betriebsüberwachung der Kokereien schneller zum Ziel zu gelangen. Die kolometrische Bestimmung mit Hilfe von Karbolsäure ist lediglich als Abwasseranalyse anwendbar. Durch das andere, für alle Ammoniakanalysen geeignete Verfahren wird das Ammoniak titrimetrisch unter Zuhilfenahme von Formaldehyd bestimmt. Zum Schluß wird eine Absaugvorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe sich Ammoniakbestimmungen im Endgas ohne Gasmesser ausführen lassen.

Die Arbeitsweise mit dem Azotometer setzt aber eine gewisse Übung voraus, und die für Reaktion und Temperatenausgleich erforderliche Zeit läßt diese Bestimmung fast ebenso lange dauern wie eine solche durch Destillation, die dabei noch den Vorzug größerer Genauigkeit hat. Ammoniakbestimmungen mit dem Azotometer werden deshalb nur noch in vereinzelt Fällen ausgeführt.

Vor einiger Zeit hat die Hydro-Apparate-Bauanstalt in Düsseldorf ein mit dem Abwasserabfluß der Destilliervorrichtung in Verbindung stehendes Gerät unter der Bezeichnung »Analysator« auf den Markt gebracht, das Ammoniakbestimmungen nach obiger Reaktionsgleichung selbsttätig ausführt und den Ammoniakgehalt aufzeichnet. Es macht bis zu 10 Bestimmungen in der Stunde und stellt deshalb gegenüber dem Destillierverfahren eine wesentliche Verbesserung dar, falls die aufgezeichneten Ergebnisse genügenden Anspruch auf Genauigkeit erheben können. Die Wirkungsweise der Vorrichtung ist hier bereits ausführlich beschrieben worden¹.

Ein auf kolorimetrischer Reaktion beruhendes Verfahren, um Ammoniak ohne Destillation qualitativ nachzuweisen, ist schon vor 60 Jahren von Berthelot gefunden worden. Es beruht darauf, daß, wenn eine ammoniak- oder ammoniaksalzhaltige Lösung mit ein wenig überchlorsauerm Natrium und mit Karbolsäure im Überschuß versetzt wird, eine blaue Färbung entsteht, deren Stärke mit steigendem Ammoniakgehalt zunimmt. Die Reaktion ist fast ebenso empfindlich wie die Ammoniakbestimmung in Gebrauchswässern mit Hilfe der Neßlerschen Lösung, bietet aber den Vorteil großer Einfachheit und ausreichender Genauigkeit als Abwasseranalyse, da sie Ammoniak in so feiner Verdünnung, wie sie bei Überwachung des Ammoniakfabrikbetriebes kaum mehr in Frage kommt, ohne Schwierigkeit erkennen läßt. Während Berthelot sein Verfahren auf die Verwendung zur qualitativen Bestimmung des Ammoniaks beschränkte, wies Thomas² darauf hin, daß es eine Möglichkeit geben müsse, es auch zur quantitativen Bestimmung zu benutzen. Dieser Vorschlag wurde von Foxwell aufgegriffen, der ein entsprechendes Verfahren für die Bestimmung von Ammoniak im Abwasser ausarbeitete³.

Zur Analyse benutzt man Lösungen von bestimmten verschiedenen Ammoniakgehalten unter Verwendung von Chlorammonium, das man sich zur Erlangung eines ganz reinen Salzes am besten selbst herstellt. Eine Menge von 0,063 g dieses Salzes wird im Meßkolben gelöst und die Lösung auf 1 l gebracht und sorgfältig durchgeschüttelt. Einen Teil davon füllt man in eine sehr fein eingeteilte Bürette kleinen Durchmessers und mißt daraus verschiedene Mengen in 13 Probierrohre ab. Die Probierrohre sollen alle gleich sein, einen lichten Durchmesser von etwa 15 mm haben und aus reinem, dünnem Glase bestehen. Die NH_4Cl -Lösung wird in die mit Nummern versehenen Probierrohre wie folgt zugegeben:

Nr.	ccm	Nr.	ccm
1	0,1	8	2,5
2	0,3	9	3,0
3	0,5	10	3,5
4	0,7	11	4,0
5	1,0	12	4,5
6	1,5	13	5,0
7	2,0		

Die Flüssigkeit wird in jedem Probierrohr auf 5 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt, so daß der Inhalt in allen Probierrohren gleich hoch steht und die verschiedenen Lösungen proportional verdünnt sind. Jeder der 13 Lösungen werden je 1 ccm 4%iger reiner Karbolsäure und je 1 ccm einer verdünnten Lösung überchlorsauern Natriums zugefügt und die Probierrohre erwärmt, ehe eine Blaufärbung eintritt. Von der richtigen Erwärmung hängt die erforderliche Normalfärbung der Lösungen und damit der ganze Erfolg der Analyse ab. Bei langsamem Erwärmen erzielt man eine viel stärkere Färbung als dadurch, daß die Lösungen in kurzer Zeit zum Kochen gebracht werden. Um sicher zu sein, daß alle 13 Versuchsrohre gleichmäßig beeinflußt werden, stellt man sie sämtlich gleichzeitig mindestens 2 min lang in ein großes Becherglas mit kochendem Wasser. Ein längeres Erwärmen unter gleichen Bedingungen übt keinen weiteren Einfluß auf die Färbung aus. Selbst wenn das Ammoniak ursprünglich als NH_4OH frei gewesen wäre, könnte es infolge seiner Bindung durch die Karbolsäure und das überchlorsaurer Natrium beim Kochen nicht entweichen. Die so hergestellten Normalfarben ändern sich nicht mehr. Die Probierrohre werden durch Stöpsel verschlossen und dienen nunmehr zum dauernden Gebrauch bei den eigentlichen Bestimmungen, bei denen man folgendermaßen verfährt:

Mit Hilfe einer Pipette werden 5 ccm der Abwasserprobe in einen 300 ccm-Meßkolben gefüllt, bis zur Marke mit destilliertem Wasser verdünnt und gut durchgeschüttelt. Diese vielfache Verdünnung hebt zugleich die ursprüngliche schmutzige Färbung des Abwassers, die bei kolorimetrischen Bestimmungen störend wirken würde, nahezu auf. Von der verdünnten Lösung werden 5 ccm mit einer Pipette in ein Probierrohr eingemessen, das die gleichen Abmessungen wie die erwähnten 13 Rohre hat. Nach Zugabe von 1 ccm 4%iger Karbolsäure und 1 ccm überchlorsauern Natriums hält man das Probierrohr 2 min in kochendes Wasser, kühlt es in fließendem Wasser und ermittelt sodann den Ammoniakgehalt durch Vergleich mit den Normallösungen. Der im Abwasser fast stets im Überschuß befindliche Kalk hat auf die Analyse keinen Einfluß, dagegen schließt die Gegenwart freier Säure in der Probe die Anwendung des Verfahrens aus. Falls man freies und gebundenes Ammoniak gesondert bestimmen will, werden 5 ccm der Probe erst gekocht, um das freie Ammoniak zu verflüchtigen. Darauf wird die Probe verdünnt und in gleicher Weise verfahren wie oben. Das Endergebnis ist gebundenes Ammoniak. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen einer auf diese Art erst gekochten Probe und einer ungekochten Probe desselben Abwassers, die nach der vorstehenden

¹ s. Glückauf 1912, S. 1799.

² Bull. Soc. Chem. 31, Aug. 1912.

³ Gas World 1916, Coking Section, 1. April, S. 10.

Volkswirtschaft und Statistik.

Kohlenförderung Belgiens im Kriege. In der ersten Kriegszeit kamen die belgischen Kohlengruben zunächst fast gänzlich zur Betriebseinstellung. Den Bemühungen der deutschen Verwaltung gelang es jedoch bald, sie wieder in Förderung zu bringen, so daß in den ersten 5 Kriegsmonaten immerhin etwa 1,4 Mill. t gefördert wurden und sich für das Jahr 1914 gegen 1913 nur ein Ausfall von 6,13 Mill. t = 26,83% ergab. Das folgende Jahr, das in seinem ganzen Umfang unter den Einwirkungen des Krieges stand, zeigte naturgemäß im ganzen ein ungünstigeres Ergebnis als 1914, obgleich sich

Kohlenförderung Belgiens

Jahr	t	Jahr	t
1913	22 841 590	1916	16 920 000
1914	16 714 050	1917	14 885 142
1915	14 238 172	1918 1. Halbj.	7 530 162

in seinem Verlauf die Gewinnung von Monat zu Monat hob; für das Jahr stellte sie sich auf 14,24 Mill. t. 1916 brachte eine ansehnliche Steigerung der Förderung, sie wuchs auf 16,92 Mill. t und betrug damit 74,08% des letzten Friedensergebnisses. Auf dieser Höhe vermochte sie sich jedoch nicht zu halten, in 1917 trat ein Rückgang ein, so daß die Gewinnung mit 14,89 Mill. t nur 647 000 t = 4,54% größer war als 1915. Dem entsprach auch das Förderergebnis im ersten Halbjahr 1918, das auf 7,53 Mill. t lautete; für das ganze Jahr 1918 dürfte jedoch die Gewinnung des Vorjahres nicht erreicht worden sein.

Zinneinfuhr und Weißblechzufuhr der Vereinigten Staaten im Kriege¹. Im Jahre 1917 haben zum ersten Male die Ver. Staaten Großbritannien in der Zufuhr von Weißblech überholt, nachdem es ihnen schon seit geraumer Zeit gelungen war, das bis dahin den amerikanischen Markt beherrschende britische Weißblech fast gänzlich von diesem zu verdrängen. Das in der Union zur Weißblecherzeugung verwandte Zinn wird ganz überwiegend aus dem Ausland bezogen. Die Zufuhr von Zinn stieg von 104 000 t in 1913 auf 144 000 t in 1917. Nach Bezugsländern verteilte sie sich in den Jahren 1913, 1915 und 1917 wie folgt.

Herkunftsland	1913 t	1915 t	1917 t
Großbritannien	54 632	40 336	39 680
Straits Settlements	42 909	64 830	53 197
Holl. Ostindien	—	6 688	31 686
Hongkong	—	2 345	7 203
Australien	—	205	5 744
Deutschland	2 879	—	—
Holland	549	—	—
Anderc Länder	3 312	1 233	6 178

Die Zusammenstellung läßt ersehen, daß die Ver. Staaten sich von der Vermittlung Großbritanniens für ihre Versorgung mit Zinn einigermassen freigemacht und mehr und mehr zum unmittelbaren Bezug aus den Erzeugungsländern, den Straits und neuerdings in starkem Maße Holl. Ostindien, übergegangen sind. Beträchtliche Mengen kamen in 1917 auch aus Hongkong und Australien heran.

Neben der Zufuhr von Zinn kommt auch die Gewinnung aus eingeführten bolivischen Erzen in Betracht, deren Verhüttung von der American Smelting and Refining Co. in New Jersey vorgenommen wird. Die Gewinnung von Zinn auf Entzinnungsanlagen ist einigermassen beträchtlich und wird für 1917 auf 17 000 t geschätzt.

¹ Iron and Coal Trades Review 1918, S. 59.

Die eingangs angedeutete Zurückdrängung Großbritanniens in der Versorgung der Welt mit Weißblech wird durch die nachstehenden Angaben verdeutlicht.

Ausfuhr von Weißblech.

Jahr	Ver. Staaten	Großbritannien
	t	t
1913	57 812	494 497
1914	59 548	435 392
1915	154 641	368 602
1916	227 391	321 654
1917	233 301	177 383
1918	—	223 509

In 1913 war der größte Abnehmer für britisches Weißblech mit 69 000 t Britisch Ostindien, dann kamen mit 43 000 t die Niederlande und mit 35 000 t Deutschland. Die amerikanische Ausfuhr war 1913 zum größten Teil nach Kanada gerichtet; auch 1917 war dieses Land mit einem Empfang von 59 000 t der beste Abnehmer für amerikanisches Weißblech. An zweiter Stelle kam die Argentinische Republik mit 29 000 t, bei einem gleichzeitigen Bezuge von 19 000 t aus Großbritannien. Nach Japan, das die dritte Stelle einnimmt, gingen 22 000 t.

Verkehrswesen.

Ämtliche Tarifveränderungen. Staats- und Privatbahn-Güterverkehr Tfv. 1100. Ausnahmetarif 6b für Steinkohle usw. von Oberschlesien. Mit Bezug auf die Bekanntmachung der Direktion der Neuhaldensleber Eisenbahn sind die Frachtsätze nach Stationen dieser Bahn (auf Seiten 6-9 des Nachtrages III) mit Gültigkeit vom 1. Febr. 1919 um 1,5 Pf. für 100 kg erhöht worden.

Staats- und Privatbahn-Güterverkehr-Ausnahmetarif 6c für Steinkohle usw. von Niederschlesien. Da vom 1. Febr. 1919 ab die Bestimmungen über den Frachtnachlaß bei Ausnutzung des Ladegewichts außer Kraft getreten sind, ist auch der diesen Gegenstand behandelnde Abschnitt 2 auf Seite 8 des oben erwähnten Tarifs zu streichen.

Deutsch-Luxemburgischer Güterverkehr. Mit Wirkung vom 1. April 1919 werden die Ausnahmetarife für Steinkohle, Steinkohlenkoks usw. von rheinisch-westfälischen Stationen nach Stationen der luxemburgischen Prinz-Heinrichbahn aufgehoben.

Norddeutsch-niederländischer Güterverkehr. Der am 1. Jan. 1919 herausgegebene Ausnahmetarif nebst Zuschlagfrachtsätzen für Steinkohle usw. von deutschen Stationen nach Stationen der niederländischen Eisenbahnen und der Station Coevorden der Bentheimer Kreisbahn wird zum 1. April 1919 aufgehoben.

Patentbericht.

Anmeldungen.

die während zweier Monate in der Ausleihhalle des Reichspatentamtes ausliegen.

Vom 24. Januar 1919 an:

21 h. Gr. 7. L. 46092. Hans Lustfeld, Bremen, Kreftingstraße 12. Elektrischer Schmelzofen mit Tiegel aus Widerstandsmaterial (Kohle, Silicium oder Graphit), bei dem das Erglühen an der Stelle des kleinsten Querschnitts des Schmelzgefäßes erfolgt. 21. 1. 18.

85 a. Gr. 9. L. 46273. Wilhelm Langrehr, Hausham (Oberbayern). Seilausgleich für Förderanlagen mittels Unterseils. 7. 3. 18.

40a. Gr. 51. M. 64027. Hermann Müschen, Duisburg (Rhein), Mülheimer Str. 135. Verfahren zur Reduktion von Metallfluoriden, wie Zer-, Lanthan-, Thorium- und Bariumfluorid. 24. 9. 18.

59b. Gr. 1. M. 62268. Maffei-Schwartzkopff-Werke, G. m. b. H., Berlin. Kreisrad mit kegelförmigen Schaufeln. 15. 12. 17.

59b. Gr. 1. S. 43 022. Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin. Selbstansaugende Kreiselpumpe. 19. 9. 14.

59c. Gr. 12. A. 30 598. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Strahlpumpe. 30. 5. 18.

80c. Gr. 14. P. 35 157. Fa. G. Polysius, Dessau. Verfahren zum Verhüten des Anbackens von in Drehtrommeln zu behandelndem Gut. 22. 9. 16.

Vom 27. Januar 1919 an:

12c. Gr. 2. W. 49 653. Eduard Waskowsky, Dortmund, Heiligerweg 42a. Verfahren zur Erzielung großer Kristallmengen mit gut ausgebildeten Kristallen aus heißen konzentrierten Kristallisationslaugen; Zus. z. Pat. 306 173. 21. 8. 17.

12c. Gr. 1. P. 36 385. Harry Pauling, Berlin-Lichterfelde. Siebplatte für Apparate zur wechselseitigen Einwirkung zwischen Flüssigkeiten und Gasen oder Dämpfen. 23. 1. 18.

24c. Gr. 10. K. 65 212. Karl Kast, Duisburg. Gasbrenner mit konzentrischen ringförmigen Gas- und Luftdüsen. 15. 12. 17.

26d. Gr. 2. B. 81 973. Emil Bergfried, Berlin, Augsburger Str. 22. In mehrere Kammern eingeteilter Wascher für Gase und Dämpfe. 5. 7. 16.

35a. Gr. 25. S. 46 811. Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin. Einrichtung zur Sicherung von Förderanlagen u. dgl. 21. 6. 17.

80c. Gr. 14. S. 47 256. F. L. Smidth & Co., Kopenhagen (Dänemark); Vertr.: Fr. Meffert und Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin SW 68. Spaltdichtung für die Köpfe von Drehrohröfen. 10. 10. 17. Dänemark 12. 10. 16.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die vom 15. März 1917 im Reichsanzeiger bekannt gemachte Anmeldung:

10a. F. 40 548. Fahrbare Kokslösch- und -verladevorrichtung. ist zurückgenommen worden.

Versagung.

Auf die am 15. April 1918 im Reichsanzeiger bekannt gemachte Anmeldung:

59c. Sch. 46 559. Explosionswasserpumpe mit direkter Einwirkung des in einem Arbeitsbehälter hervorgerufenen Explosionsdruckes auf das zu fördernde Wasser. ist ein Patent versagt worden.

Gebrauchsmuster-Eintragungen,

bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 27. Januar 1919.

5d. 695 250. Theodor Menting, Essen, Wiesenstr. 56a. Befestigungsplatte mit I-förmigem Ausschnitt für eiserne Grubenkappschielen. 23. 11. 18.

21h. 695 416. Wilh. Grundhöfer, Willich. Schutzmantel für Transformatoren von elektrischen Induktionsöfen. 23. 5. 18.

27c. 695 329. Dipl.-Ing. H. Föge, Hannover, Manteuffelstraße 6. Propellerventilator. 13. 5. 18.

40a. 695 350. Wilhelm Paetz, Schönebeck (Elbe). Rostofen mit Windfang mit zahlreichen verschließbaren Luftlöchern. 12. 12. 18.

81e. 695 292. Amme, Giestecke & Konegen A.G., Braunschweig. Fahrbare Beladevorrichtung für Förderwagen u. dgl. 19. 12. 18.

81e. 695 415. Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin. Schlackenaufnehmer für Saugluftförderanlagen. 10. 5. 18.

81c. 695 419. Gewerkschaft Eisenhütte Westfalia, Lünen (Lippe). Bürstenscheibe für Förderwagenreinigungsmaschine. 12. 7. 18.

Verlängerung der Schutzfrist.

Folgende Gebrauchsmuster sind an dem angegebenen Tage auf drei Jahre verlängert worden:

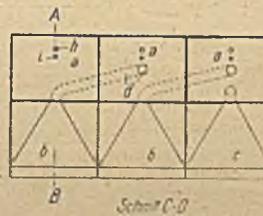
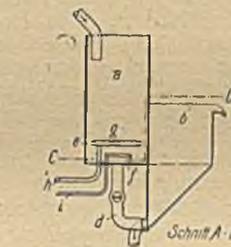
50c. 641 920. Aktiebolaget Malcus Holmquist A.G., Halmstad (Schweden); Vertr.: August Rohrbach, Pat.-Anw., Erfurt. Kollergang usw. 30. 11. 18.

59c. 638 246. Adolf Wilhelm Rothermundt, Dresden-Blasewitz, Deutsche-Kaiser-Allee 6. Pumpe usw. 31. 12. 18.

87b. 642 248. Wilhelm Weber, Osnabrück, Roonstr. 8. Vollkraft-Luffhammer usw. 6. 1. 19.

Deutsche Patente.

1a (26). 310 551, vom 20. Mai 1917. Karl Sundberg in Guldsmedshyttan (Schweden). *Verfahren und Vorrichtung zum Anreichern von Erzen mit Hilfe schaum-bildender Mittel, unter Einpressung von Luft oder andern Gasen.*



Nach dem Verfahren soll die Luft bzw. das Gas unter Druck so in die anzureichernde Schlammassse eingeführt werden, daß die Masse in eine schnelle Kreisbewegung gerät. Die durch das Patent geschützte Vorrichtung hat mehrere nebeneinander liegende Mischkammern *a*, von denen jede durch eine Öffnung einer Stirnwand mit dem Trichter *b* in Verbindung steht. Der Trichter jeder Kammer ist durch das sich an seine Bodenöffnung anschließende Rohr *d* mit der nächsten Kammer verbunden, in die das Rohr am Boden einmündet. In jeder Kammer *a* ist ferner das an die Luft- oder Gasleitung *h* angeschlossene wagrecht liegende Rohrkreuz *e*

mit tangential gerichteten Düsen *g* so angeordnet, daß die aus den Düsen austretenden Luft- oder Gasstrahlen die in den Kammern befindliche Erzmasse in eine kreisende Bewegung versetzen. Unterhalb des Rohrkreuzes *e* kann in die Kammern das gelochte, an die Luft- oder Gasleitung *i* angeschlossene Rohr *f* eingebaut werden, durch das sich weitere Luft- oder Gasmengen in die Erzmasse blasen lassen.

4g (2). 305 551, vom 5. April 1917. Johann Brings in Gelsenkirchen-Bismarck. *Brenner für mit Benzol und ähnlich kohlenstoffreichen Brennstoffen gespeisten Grubensicherheitslampen.*

Das Patent ist auf Grund der Verordnung vom 8. Februar 1917 ohne vorausgegangene Bekanntmachung der Anmeldung erteilt worden.

Oberhalb des Brenners ist freischwebend ein Ringkörper angeordnet, der aus mehreren mit Zwischenraum übereinander liegenden Metallringen zusammengesetzt ist. Die lichte Weite des Ringkörpers kann von unten nach oben allmählich abnehmen. Durch den Ringkörper soll eine verstärkte Luftzuführung zur Flamme und damit ein weißes, nicht rußendes Licht erzielt werden.

14b (2). 310 438, vom 8. April 1915. Alfred Schroeder in Fürstenwalde (Spreew). *Vor- und rückwärtslaufende Verbund-Kraftmaschine mit kreisender Schaufelkolben und drehbaren Widerlagern.*

Die Maschine hat mehrere senkrecht zur Ebene der Kolben angeordnete Drehschieber, die wechselweise beide Maschinenstufen steuern.

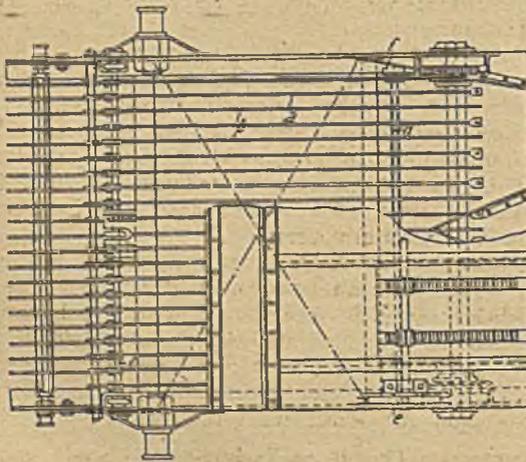
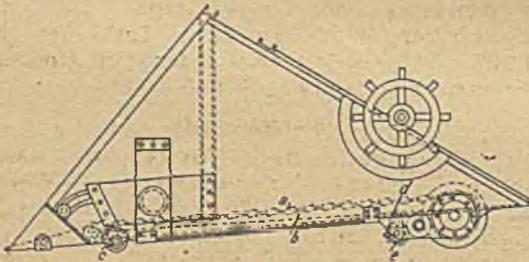
27e (8). 310 599, vom 13. Juli 1918. Miroslav Plohl in Wien. *Vorrichtung zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit von Kreiselpverdichtern und -gebläsen.* Für diese Anmeldung wird gemäß dem Unionsvertrage vom 2. Juni 1911 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Österreich vom 4. Juli 1917 beansprucht.

Die Erfindung besteht darin, daß in den die Ausströmungsöffnungen des Laufrades umgebenden Raum der Leitvorrichtung von Verdichtern oder Gebläsen Luft eingeführt wird, die eine höhere Spannung als die aus dem Laufrade kommende Luft hat.

40 a (32). 310 526, vom 26. August 1915. Det Norske Aktieselskap for Elektrokemisk Industri Norsk Industri-Hypotekbank in Kristiania. *Verfahren zur Behandlung von Metallsulfiden mit Silizium oder Siliziumlegierungen unter Gewinnung des an die Metalle gebundenen Schwefels.* Für diese Anmeldung wird gemäß dem Unionsvertrage vom 2. Juni 1911 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Norwegen vom 29. Juni 1915 beansprucht.

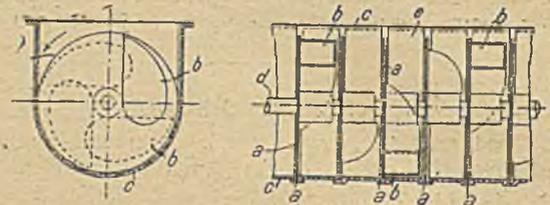
Gemäß dem Verfahren sollen solche Metallsulfide benutzt werden, die neben legierungsfähigen Metallen auch nicht oder schwer legierungsfähige Metalle enthalten. Die Behandlung der Sulfide soll unter Luftabschluß bei hoher Temperatur erfolgen und so lange fortgesetzt werden, bis die leicht legierungsfähigen Metalle, z. B. Eisen, in Form von Siliziumlegierungen abgeschieden und die übrigen Metalle im Stein konzentriert sind. Die Behandlung kann z. B. im elektrischen Ofen bei Temperaturen von ungefähr 1500° C oder darüber vorgenommen werden.

81 e (25). 310 513, vom 20. April 1916. Hermann Bierbüsse in Essen-Rellinghausen. *Koksverlader mit Verladeschaukel.* Zus. z. Pat. 299 830. Längste Dauer: 13. November 1930.



Der rostartige Boden der Schaufel des Verladers besteht aus abwechselnd angeordneten festen Stäben *b* und um die Achse *c* schwingbaren Stäben *a*. Die obere Kante sämtlicher Stäbe ist sägenartig gezahnt und die Stäbe *a* sind an dem der Achse *c* entgegengesetzten Ende durch die Stange *d* miteinander verbunden, die durch Exzenter *e* angetrieben wird.

81 e (24). 310 589, vom 10. November 1916. C. Rudolph & Co. in Magdeburg-Neustadt. *Förder- vorrichtung für Schüttgut, Flüssigkeiten o. dgl.*



Die Vorrichtung hat eine Reihe von hintereinander geschalteten, das Gut einander zuführenden, in dem Trog *c* umlaufenden Fördererelementen *a* mit dem vom Umfang nach der Achse zu spiralförmig verlaufenden Kanal *b*. Das in dem Trog befindliche Gut wird durch die am Umfang des ersten Elementes liegende Öffnung des Kanales *b* aus dem Trog geschöpft und durch den Kanal dem nächsten Element zugeführt und so fort.

Bücherschau.

Zur Besprechung eingegangene Bücher.

(Die Schriftleitung behält sich eine Besprechung geeigneter Werke vor.)

Die Steuer. Gemeinverständliche Halbmonatszeitschrift für das Steuer- und Stempelwesen. Unter Mitwirkung von Ernst Steigleder hrsg. von Hans Gottschalk in Dortmund. 1. Jg. 1. H. vom 1. Februar 1919. Dortmund, Fr. Wilh. Ruhfus. Bezugspreis vierteljährlich 2,10 \mathcal{M} aussch. Postbestellgebühr.

Gerhards, Max Wilh.: Ölmaschinen, ihre theoretischen Grundlagen und deren Anwendung auf den Betrieb unter besonderer Berücksichtigung von Schiffsbetrieben. 151 S. mit 65 Abb. Berlin, Julius Springer. Preis geb. 9 \mathcal{M} .

Graf, Emerich: Technische Berechnungen für die Praxis des Maschinen- und Bautechnikers. Ein Handbuch über gelöste Beispiele aus der gesamten Mechanik, der Maschinen-, Holz- und Bautechnik, einschl. Eisenbeton- und Brückenbau. 2., durchges. Abdruck. 382 S. mit Abb. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. Preis geb. 16 \mathcal{M} .

von Hanffstengel, Georg: Billig Verladen und Fördern. Eine Zusammenstellung der maßgebenden Gesichtspunkte für die Schaffung von Neuanlagen nebst Beschreibung und Beurteilung der bestehenden Verlade- und Fördermittel unter besonderer Berücksichtigung ihrer Wirtschaftlichkeit. 2., verb. Aufl. 153 S. mit 116 Abb. Berlin, Julius Springer. Preis geb. 6 \mathcal{M} .

Pieper, Wilhelm: Die Vergebung von Gruben-Gesteinsarbeiten an besondere »Unternehmer« im Ruhr-Lippe-Steinkohlenbergbau. (Beiträge zur Lehre von den industriellen, Handels- und Verkehrsunternehmungen, 3. H.) 162 S. Jena, Gustav Fischer. Preis geb. 7 \mathcal{M} .

Schlüter, Wilhelm: Arbeiterausschüsse, Angestellten- ausschüsse, Schlichtungsausschüsse und Sicherheits- männer beim Bergbau in Preußen. Die Verordnungen der Reichsregierung vom 23. Dezember 1918 und vom 18. Januar 1919 sowie der Preussischen Regierung vom 4. Januar 1919 mit sämtlichen Ausführungsbestimmungen, insbesondere den Wahlordnungen und mit den einschlägigen Bestimmungen des preussischen Allgemeinen Berggesetzes. 72 S. Dortmund, Hermann Bellmann. Preis einschl. Teuerungszuschlag geb. 2 \mathcal{M} .

Treptow, Emil: Grundzüge der Bergbaukunde einschließlich Aufbereitung und Brikettieren. 2. Bd. Aufbereitung und Brikettieren. 5., verm. und vollst. umgearb. Aufl. 272 S. mit 289 Abb. und 12 Taf. Wien, Waldheim-Eberle A.G. Preis geh. 15,80 \mathcal{M} , geb. 20 \mathcal{M} .

Zeitschriftenschau.

(Eine Erklärung der hierunter vorkommenden Abkürzungen von Zeitschriftentiteln ist nebst Angabe des Erscheinungs-ortes, Namens des Herausgebers usw. in Nr. 1 auf den Seiten 17 - 19 veröffentlicht. * bedeutet Text- oder Tafelabbildungen.)

Mineralogie und Geologie.

Les gisements de fer de la Savoie. Von Bordeaux. Bull. St. Et. 1918. Lfg. 3. S. 49/64*. Kurze geologisch-mineralogische Beschreibung der Eisenerzlagerstätten in Savoyen. Erwähnung der uralten Eisenindustrie der Gegend unter Hinweis auf die Möglichkeit, sie zu heben, und zwar sowohl durch Verwendung von Anthrazit als Hochofenbrennstoff aus dem nahe gelegenen Vorkommen als auch durch Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Wasserkräfte zur Elektrostahldarstellung.

Zur Kenntnis der mineralischen Bodenschätze der Philippinen-Inseln, unter besonderer Berücksichtigung der dortigen Goldvorkommen. Von Simmersbach. (Forts.) Techn. Bl. 8. Febr. S. 17/8. Einfluß von mechanischen und chemischen Vorgängen auf die Mineralführung der Golderzgänge. (Schluß f.)

Bergbautechnik.

Gasvorkommen in Kalisalzbergwerken in den Jahren 1907 bis 1917. Von Gropp. Z. B. H. S. 1918. H. 4. S. 238/57. Gleichzeitig Kali. 15. Febr. S. 33/42. Kurze Wiedergabe der herrschenden Ansichten über die Entstehung der Gase. Schilderung der Art des Auftretens der einzelnen Gase unter Heranziehung besonders kennzeichnender Beispiele. Mit kurzen Angaben versehene Zusammenstellung der in dem genannten Zeitraum beobachteten Gasvorkommen, wobei es sich um 106 Fälle handelt.

Die Entwicklung der nachgiebigen eisernen Grubenstempel. Von Ohnesorge. Bergb. 30. Jan. S. 68/71*. Die an nachgiebige eiserne Grubenstempel zu stellenden Anforderungen. Von den die Entwicklungsreihe eröffnenden reinen Reibungsstempeln werden an Hand der in Betracht kommenden Patentschriften die Stempel mit Drosselungswiderstand behandelt. (Forts. f.)

Fördertürme in Eisenbeton. Von Schöngut. Bergb. u. Hütte. 15. Jan. S. 19/23*. Beschreibung der in Eisenbeton für die Aufnahme elektrischer Fördermaschinen, Bauart Ilgner, ausgeführten Fördertürme auf den Anlagen Kukla-Schacht, Neu-Franz-Joseph-Schacht und Neu-Schroll-Schacht. Angaben über die Betriebsverhältnisse. Berechnung der Sicherheit gegen Seilgleiten.

Ergebnisse bei der Verwendung von Atmungs-(Rettungs-) und Wiederbelebungsgeschäften im preussischen Bergbau im Jahre 1917. Z. B. H. S. 1918. H. 4. S. 215/37*. Unter Beigabe der auf amtlichen Quellenangaben beruhenden Zusammenstellungen der einzelnen Verwendungsfälle von Atmungsgeräten zur Rettung von Menschenleben und zur Erhaltung von Eigentum sowie der Verwendungsfälle von Wiederbelebungsgeschäften werden die zahlenmäßigen Ergebnisse des Berichtsjahres kurz besprochen und mit denen des Vorjahres verglichen.

Über die Anschüttung von Halden. Von Hermanns. Braunk. 31. Jan. S. 503/8*. Festlegung des

Begriffs Halde. Darstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Arten der Behalzung unter besonderer Berücksichtigung der hierzu verwendeten Fördereinrichtungen. (Schluß f.)

Rauchschäden bei Kokereien. Von Wieler. Rauch und Staub. 1918. Dez. S. 15/7. 1919. Jan. S. 25/7. Bekämpfung der Ansicht, daß der Kokereibetrieb unschädlich für den Pflanzenwuchs sei. Durch Beispiele unterstützte Begründung der Anschauung, daß es sich dabei weniger um Säure- als um Teerschäden oder auch um durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff hervorgerufene Schäden handelt.

Dampfkessel- und Maschinenwesen.

Künstlicher Saugzug bei Dampfkesselanlagen. Von Nerger. Z. Dampfk. Betr. 31. Jan. S. 25/7*. Bemessung von Querschnitt und Höhe des Schornsteins zur Erhöhung der Zugstärke. Unmittelbar und mittelbar wirkende Saugzuganlagen. (Schluß f.)

Zur Entwicklungsgeschichte der Gasbrenner für industrielle Feuerungsanlagen. Von Gwosdz. Feuerungstechn. 1. Febr. S. 69/71*. Die an gute Gasfeuerungen zu stellenden wichtigsten Forderungen. Die ersten Ausführungen von Brennern der Westfälischen Maschinenbau-Industrie Gustav Moll & Co. in Neubeckum. (Schluß f.)

Die Anordnung der Schmiernuten. Von Kucharski. Dingl. J. 11. Jan. S. 2/4*. 25. Jan. S. 14/6*. Theorie der Schmiermittelreibung. Untersuchungen über die Abhängigkeit der auftretenden Temperaturerhöhung von sämtlichen in Frage kommenden Größen und über die Dicke der Schmiermittelschicht. Zusammenstellung der Gesichtspunkte für die Anordnung der Schmiernuten.

Anwendung der Kugellager bei Kreisel-pumpen. Von Oesch. (Forts.) Z. Turb. Wes. 20. Jan. S. 9/12*. Beispiele von verschiedenen in Kreiselpumpen eingebauten Kugellagern. (Schluß f.)

Elektrotechnik.

Die Erzeugung und Verwertung der elektrischen Triebkraft in Bergwerken. Von Wintermeyer. (Schluß.) Bergb. 30. Jan. S. 65/8. Die Verwendung der elektrischen Triebkraft über Tage, und zwar bei Fördermaschinen, Förderkorbbeschiebungsvorrichtungen, Elektrohängebahnen, Kreiselwippen und Baggereinrichtungen.

Entwicklung des elektrischen Fördermaschinenantriebes. Von Philippi. (Schluß.) E. T. Z. 6. Febr. S. 57/60*. Von sonstigen Bauarten werden folgende besprochen: Steuerdynamo und Antrieb durch Dampfmaschine oder Dampfturbine; Schwungradumformer ohne Leonardschaltung; Leonardumformer mit Batterie; Leonardumformer ohne Schwungrad und Batterie; Drehstrom-Kommutatormotoren.

Elektrische Ausrüstungen von Hebezeugen und Transportmaschinen in Hüttenwerken. Von Schiebeler. St. u. E. 6. Febr. S. 141/5*. Belastungsreihen für leichten, normalen und schweren Betrieb. Messung der prozentualen Einschaltedauer. Einfluß der Beschleunigungszeit. Vorteile des Gleichstroms für den Betrieb von Hebezeugen und Beförderungsmaschinen

Hüttenwesen, Chemische Technologie, Chemie und Physik.

Schweißen von Eisen und Stahl und Untersuchung einer Schweißmethode im Schmiedefeuer. Von Dobner. (Forts.) Bergb. u. Hütte. 15. Jan. S. 24/31*. Schweißen durch Aufgießen. Der Schweißvorgang und der Einfluß der im Eisen und Stahl vorkommenden Fremdkörper auf die Schweißbarkeit. Che-

mische, Festigkeits- und metallographische Untersuchung der Stoffe, die bei dem erfolgreich angewandten Schweißverfahren im Schmiedefeuer in der mechanischen Werkstätte der Bergdirektion in Pribram Verwendung finden. Die Ausführung der Schweißung nach diesem Verfahren. (Forts. f.)

Le corroyage de l'acier. Son influence sur les propriétés du métal. Von Charpy. Rev. Métall. H. 5. S. 428/48*. Erläuterung des Ausdrucks corroyage. Der Einfluß des Reckens auf die Eigenschaften von Flußeisen und Flußstahl.

Note sur les variations du carbone dans les fontes du haut fourneau et intérêt des dosages du carbone pour l'emploi des fontes en fonderie. Von Seigle. Bull. St. Et. 1918. Lfg. 2. S. 209/43*. Verschiedene Einteilung der Roheisensorten, in den Werken der Fachschriftsteller. Vorschläge zur Einteilung der Gießereiroheisensorten nach dem Siliziumgehalt. Abweichung der Kohlenstoff- und Siliziumgehalte in derselben Sorte. Roheisenmischungen für die Gießerei.

Die neuzeitliche Erzeugung verdichteter Luft in Gießereibetrieben. Von Hermanns. Gießerei. 22. Jan. S. 9/14*. Die Verwendung verdichteter Luft für verschiedene Zwecke im Gießereibetriebe. Bauart, Wirkungsweise und Vergleich der verschiedenen Gebläse.

Contribution à l'étude de la brique de silice et de sa fabrication. Von Dauphin. Bull. St. Et. 1918. Lfg. 2. S. 137/90. Die Eigenschaften eines guten Silikasteins und ihre Prüfung. Die Verfahren zur Herstellung dieser Steine in England und Deutschland sowie auf verschiedenen Werken in Frankreich.

Preßverfahren. Von Leopold. (Schluß.) Z. Dampf. Betr. 31. Jan. S. 27/9*. Die Herstellung von Quer- und Längsträgern unter Zugrundelegung der dazu gehörenden Gesenke.

Die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen mittels Permanganats. Von Schwarz und Rolfes. Chem.-Ztg. 29. Jan. S. 51. Die Ungenauigkeit der Titration von Ferrochlorid in salzsaurer Lösung mit Hilfe von Kaliumpermanganat. Vereinfachung des bisher üblichen Verfahrens, um diese Ungenauigkeit zu beseitigen.

Zur Aufbereitung und Elementaranalyse von Kohlen. Von Zschimmer. J. Gasbel. 1. Febr. S. 54/6*. Beschreibung des Verbrennungsreglers von Deiglmayr, der den Verbrennungsvorgang ohne Aufsicht zu Ende gehen zu lassen erlaubt.

Die Anwendungsmöglichkeit tiefer Temperatur bei der Destillation der Steinkohle im Gaswerksbetriebe. Von Anderson. J. Gasbel. 1. Febr. S. 56/9. Die mit dem Coalite-Verfahren zu erzielenden Betriebsergebnisse. Die dem mit der Destillation der Steinkohle bei tiefer Temperatur verbundenen Vorteil der höhern Ausbeute an Teer gegenüberstehenden Nachteile. Vergleichende Kostenberechnung des Coalite-Verfahrens und der Gaserzeugung in Vertikalretorten. Möglichkeit einer Erhöhung der Teerausbeute auf andern Wege.

Über Teerdampfbestimmung im Generatorgas. Von Zschimmer. J. Gasbel. 1. Febr. S. 53/4*. Ausführung und Ergebnisse der Teerdampfbestimmung nach einem Verfahren, das auf demselben Grundsatz wie die Arbeitsweise von Gwiggner beruht, aber einige Besonderheiten aufweist.

Über einige neuere praktische Verfahren zur Messung des Wärmeleitvermögens von Bau- und Isolierstoffen. Von Jakob. (Schluß.) Z. d. Ing. 8. Febr. S. 118/22*. Weitere Erörterungen über die Versuchsmaterialien in Plattenform. Verfahren von Heyn für

veränderliche Wärmeströmung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Steinen.

Gesetzgebung und Verwaltung.

Bemerkungen zu dem sächsischen Gesetz über das staatliche Kohlenbergbaurecht vom 14. Juni 1918. Von Wahle. Z. Bergr. H. 1. S. 68/95. Erörterung des Begriffes »staatliches Kohlenbergbaurecht«. Besprechung der vom Regierungsentwurf erheblich abweichenden Teile des Gesetzes: die äußere Anordnung, die Ausnahmen, das Recht des Grundeigentümers, zu bohren, die Berechnung der Förderabgabe und die Vorentscheidung. Ausführungsverordnungen.

Volkswirtschaft und Statistik.

Werkspeisungen. Von Franz. Z. d. Ing. 8. Febr. S. 109/15*. Allgemeine Angaben über Zweck, Umfang und Benutzung von Werkspeisungen und die dafür erforderlichen Einrichtungen. Kucheneinrichtungen, Küchengebäude und Verwaltung der von verschiedenen Werken betriebenen Speiseanstalten.

Les mines de Madagascar en 1918. Von Bonfond. Mém. Soc. Ing. Civ. 1918. Juli/Sept. S. 365/89*. Statistische und wirtschaftliche Angaben über die nutzbaren Mineralien der Insel Madagaskar, unter denen der Graphit und das Gold die erste Stelle einnehmen.

Zur Statistik der deutschen Eisenerzeugung im Kriege. Von Bierbrauer. St. u. E. 6. Febr. S. 146/54. Übersichtliche Zusammenstellung und Erläuterung der bereits auf Grund der Statistik des Vereins Deutscher Eisen- und Stahl-Industrieller veröffentlichten großen Zahlentafeln über die Erzeugung des Deutschen Zollgebietes an Roheisen, Rohstahl und Walzwerkserzeugnissen.

Verkehrs- und Vorladewesen.

Les traverses métalliques, leurs qualités, leurs défauts. Von Gruet. Mém. Soc. Ing. Civ. 1918. Juli/Sept. S. 390/410*. Die an Hand praktischer Beispiele dargelegten Vorteile und Nachteile eiserner Schwellen gegenüber hölzernen.

Personalien.

Der Bergassessor Nimptsch ist als Hilfsarbeiter in die Bergabteilung des Ministeriums für Handel und Gewerbe berufen worden.

Der Bergassessor Erich Seidl ist dem Reichsschatzamt zur Verfügung gestellt worden.

Der Bergassessor Ernst Weiß ist mit der Verwaltung der Stelle eines ständigen technischen Hilfsarbeiters bei dem Gesamt-Bergamt in Obernkirchen beauftragt worden.

Der Bergassessor Pyrkosch ist der Bergwerksdirektion in Hindenburg (O.-S.) zur vorübergehenden Beschäftigung als technischer Hilfsarbeiter in deren Bezirk überwiesen worden.

Der Bergassessor Drißen ist vom 1. Februar ab auf 2 Jahre zur Übernahme einer technischen Stelle bei der Bergwerksgesellschaft Hibernia beurlaubt worden.

Der Bergreferendar Rudolf Rademacher (Bez. Clausthal) ist zum Bergassessor ernannt worden.

Gestorben:

am 17. Februar in Hamm das Vorstandsmitglied des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund und des Zechen-Verbandes in Essen, der Generaldirektor der Bergwerksgesellschaft Trier, Bergassessor Heinrich Janssen, im Alter von 54 Jahren.