

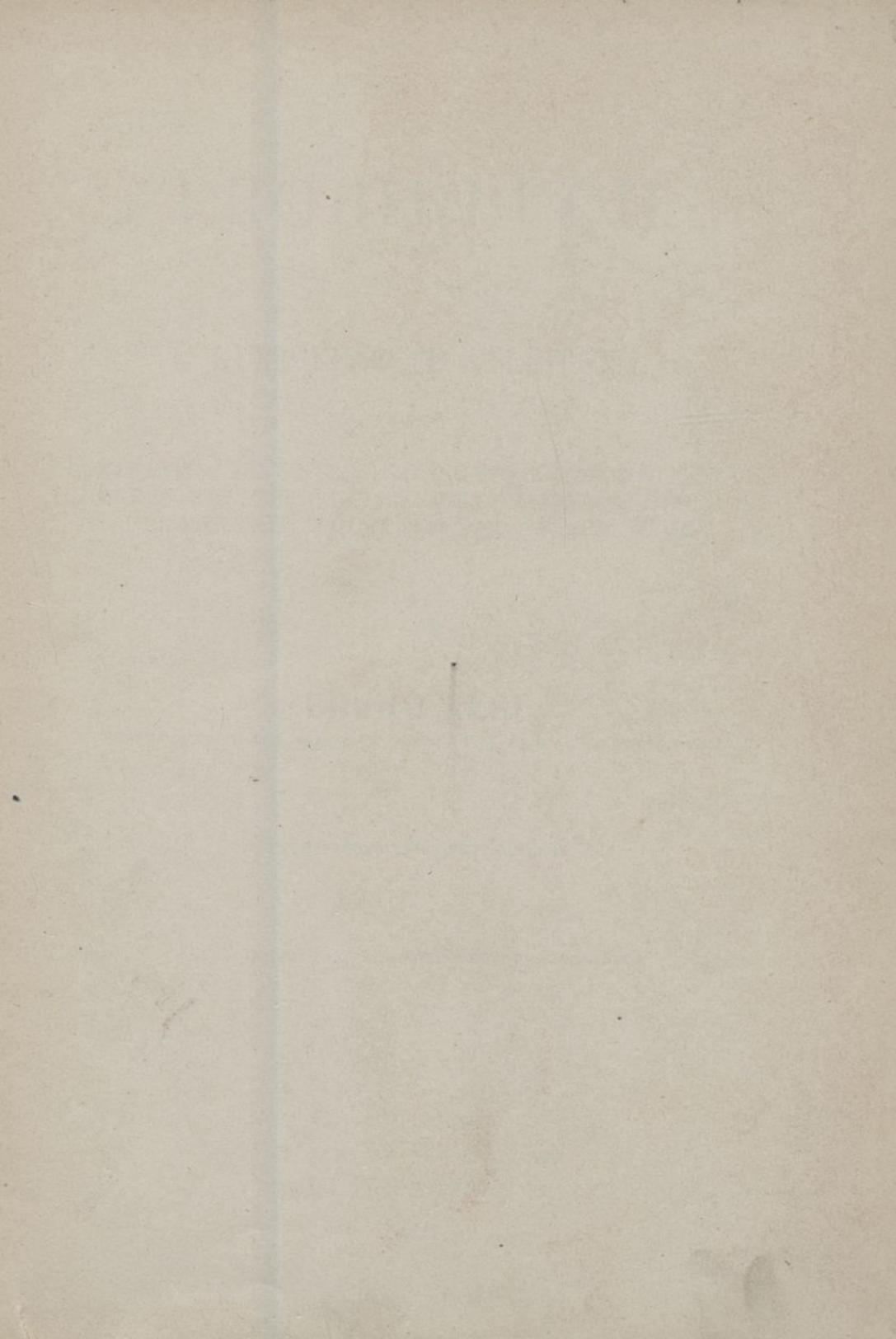
Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej

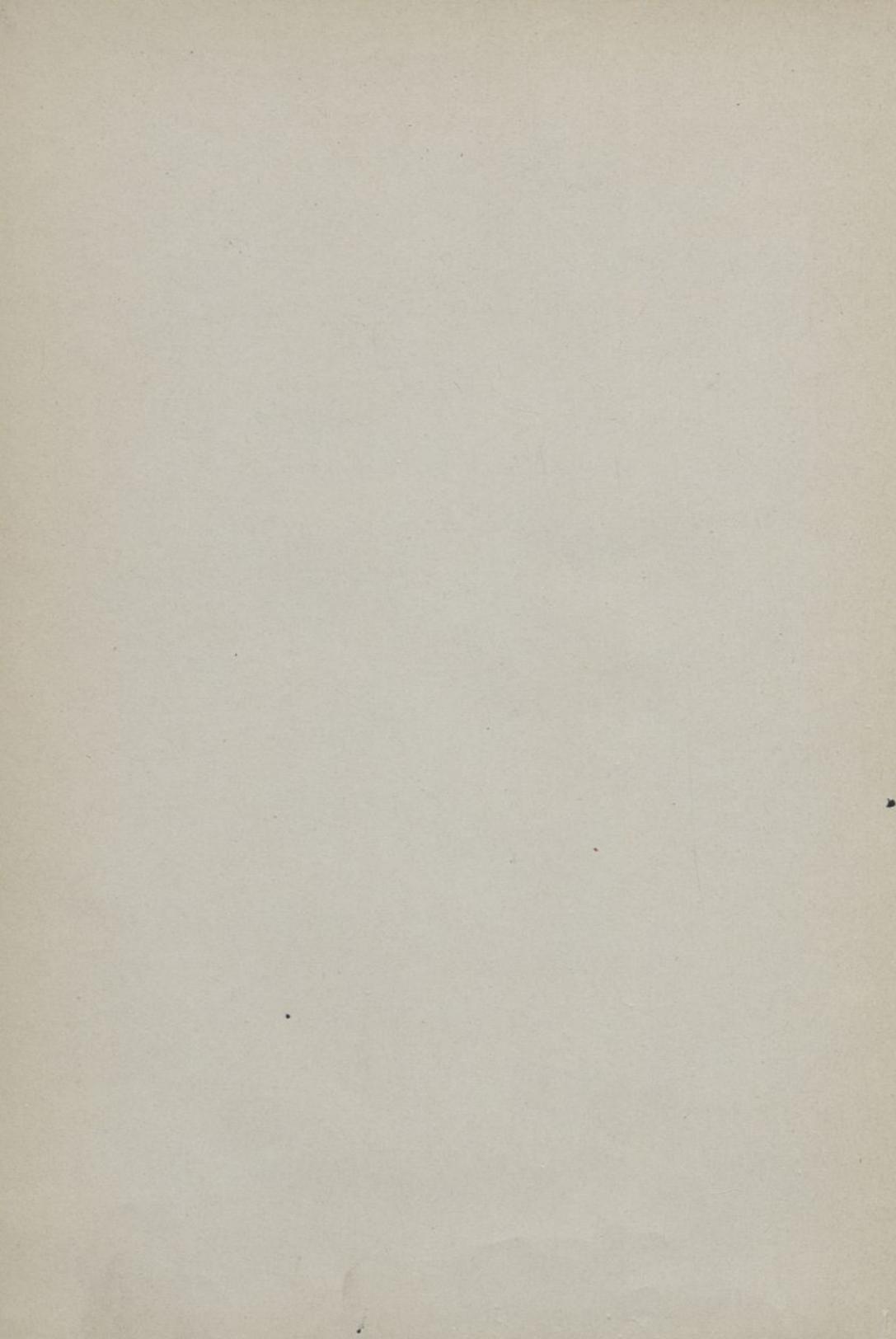


100100212828

P 1084

ke





Dr. B. Neumann.

PROBIRBUCH.

KURZGEFASSTE ANLEITUNG

ZUR

DOKIMASTISCHEN UNTERSÜCHUNG VON ERZEN, HÜTTEN- UND
ANDEREN KUNSTPRODUCTEN, MIT AUSSCHLUSS DERER DES
EISENS, AUF TROCKENEM UND NASSEM WEGE.

VON

BRUNO KERL,

GEHEIMER BERGRATH, PROFESSOR AN DER KGL. BERGAKADEMIE IN BERLIN.

ZWEITE VERVOLLSTÄNDIGTE AUFLAGE.

MIT 84 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.



LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1894.

1935.779



346916 L/1

2010/5046/V.

Vorwort zur ersten Auflage.

Das Probirbuch soll zur Ausführung grossentheils der Praxis entlehnter Methoden für die dokimastische Untersuchung von Natur- und Kunstproducten Anleitung geben, welche besonders den Metallurgen, aber auch andere Techniker interessiren. Bei einiger Vertrautheit mit chemischen und dokimastischen Manipulationen dürfte die gewählte aphoristische Ausdrucksweise ohne Weiteres verständlich sein, um danach die Proben sicher anzufertigen. Für weniger Geübte sind unter der Ziffer „K. Pr.“ vielfach Hinweise auf in meiner umfangreicheren

Metallurgischen Probirkunst. Leipzig 1866

enthaltene Details gegeben und ist in den Noten auf die einschlagende Literatur aufmerksam gemacht, auch darauf gerechnet, dass der Lehrer helfend eingreift.

Von der Abhandlung der Eisenproben in der Schrift ist mit Rücksicht darauf Abstand genommen, dass Ausführliches über diesen Gegenstand sich in meinem

Grundriss der Eisenprobirkunst. Leipzig 1875

findet.

Berlin, im September 1879.

B. Kerl.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Den seit dem Erscheinen der ersten Auflage bekannt gewordenen neuen praktischen Probirmethoden, namentlich den elektrolytischen Proben, ist in der vorliegenden zweiten kurz Rechnung getragen. Durch zahlreiche Literaturnachweise und meine ausführlicheren dokimastischen Schriften:

Metallurgische Probirkunst, 2. Auflage, Leipzig 1882.

Fortschritte in der metallurgischen Probirkunst in den Jahren 1882 bis 1887. Leipzig 1887.

ist Gelegenheit geschaffen, Näheres über einzelne Proben zu ersehen.

Die Gründe für den Ausschluss der Eisenprobirkunst sind die in dem Vorworte zur ersten Auflage angegebenen.

Berlin, im April 1894.

B. Kerl.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Theil.

§	Seite
1. Zweck der Probirkunst	1
Zweck 1. Trockene und nasse Probirkunst 1. Maassanalytische, gewichtsanalytische und colorimetrische Proben 1. Löthrohruntersuchungen 2.	

I. Mechanische Probirarbeiten.

2. Probenehmen	2
I. Nichtlegirungen 2.	
A) Probenehmen mit Hand 2.	
1. Substanzen in grösseren Bruchstücken 2.	
a) Gleichartige Bruchstücke 2. Haufenprobe 3. Wäageprobe 3. Raspelprobe 3. Schlackenprobe 3.	
b) Ungleichartige Bruchstücke 3. Kreuzungsprobe 4.	
2. Substanzen in Schleg- oder Pulverform 4.	
a) Probenehmen beim Verwägen 4. Krützprobenziehen 4.	
b) Probenehmen vor dem Verwägen 4. Grenzen des Verwägens 5.	
3. Substanzen im feurig flüssigen Zustande 5. Spanprobe 5.	
B) Automatisches Probenehmen 5.	
II. Legirungen 5. Aushiebprobe 6. Bohrprobe 6. Spanprobe 7. Schöpf- und Granalienprobe 7. Münzproben 7.	
3. Zurichtung des Probirgutes	7
Bei Legirungen 7. Bei Nichtlegirungen 7. Nässprobe 8. Feinreiben 9. Sieben 9. Schlämmen 9.	
4. Ein- und Auswägen, Messen	10
Prüfung der Waage 10. Einwägen von pulverförmigem Probirgut, Legirungen und Zuschlägen 11. Auswägen der Könige 11. Messen von Zuschlägen 11.	
5. Beschicken des Probirgutes	11
Modificationen 11. Ohne Mengen, mit Mengen im Probirgefäße oder in der Mengkapsel 11.	

II. Chemische Probirarbeiten.

6. Classification	12
Trockene und nasse Proben 12.	
7. Arbeiten auf trockenem Wege	12
Glühen, Brennen, Calciniren 12. Rösten 13. Schmelzen 14 (oxydirendes, reducirendes, solvirendes, präcipitirendes, mischendes, Umschmelzen, Saigerschmelzen). Sublimiren und Destilliren 15.	
8. Arbeiten auf nassem Wege	16
1. Gewichtsanalytische Proben 16. Auflösen 16. Abdampfen 17. Füllen 17. Filtriren 18. Decantiren 18. Trocknen und Glühen der Niederschläge 18. Elektrolysiren 20 (Strommessen 20, Stromerzeugung durch galv. Batterien 20, thermoelektrische Säulen 20, magneto- und dynamoelektr. Maschinen 21, Accumulatoren 21; Unterlagen für das elektrolytisch auszuscheidende Metall in Gestalt von Platinkegeln 21, Platinschalen 22 und Platintiegeln 22; Behandlung der Niederschläge 22).	
2. Maassanalytische Proben 23. Wesen derselben 23. Endreaction 23. Sättigungs-, Fällungs-, Oxydations- und Reductionsanalysen 23. Operationen: Lösen 23. Titerstellung 23. Abmessen und Titiren der Probeflüssigkeit 25.	
3. Colorimetrische Proben 27. Wesen derselben 27. Operationen 17.	

III. Probiröfen.

9. Allgemeines	27
Classification 27. Einrichtung von Probirlaboratorien 27.	

§	Seite
10. Muffelöfen	27
Haupttheile 27. Anwendbarkeit 27. Arbeiten darin 28. Öfen für festes flammendes Brennmateri- al 29, für festes verkohltes Brennmateri- al 30, für Leuchtgasfeuerung 30.	
11. Zug- oder Windöfen	33
Öfen für verkohltes Brennmateri- al 33, für flammendes Brennmateri- al 34, für Leuchtgas- feuerung 35.	
12. Gebläseöfen	36
Probiessen 36. Öfen von Sefström, Deville, Raschette und Munscheid 36.	
13. Elektrische Öfen	37
Öfen von Borchers 37.	
14. Flammöfen	38
Ofen von Brown 38.	
15. Sublimir- und Destilliröfen	38
Construction 38. Beispiele 38.	

IV. Probirgefäße.

16. Allgemeines	39
Gefäße für trockene und nasse Proben 39.	
17. Gefäße für trockene Proben	39
A) Gefäße aus Thon 39. 1. Ohne Fuss 39. Röst-, Ansiede- und Gaarscherben 39. Tiegel 40. 2. Mit Fuss (Tuten) 41. Blei-, Kupfer- und Eisentuten 41.	
B) Gefäße aus Schmiedeeisen 41. Bleiprobentiegel 41. Röhren, Retorten, Muffeln 41.	
C) Gefäße aus Knochenasche 41. Kapellen 41.	
D) Gefäße aus sonstigem Materiale 42. Kohlenkapellen 42. Cokeskapellen 42.	
18. Probirgefäße für den nassen Weg	42
Gewichtsanalytische Proben 42. Volumetr. Proben 42. Colorimetr. Proben 42.	

V. Waagen und Gewichte.

19. Waagen	42
Einliegewaage 42. Kornwaage 42. Bügelwaage 43. Krämerwaage 43.	
20. Gewichte	43
Grammgewichte 43. Centnergewichte 43. Oesterreichische, englische und amerikanische Probirgewichte 43.	

VI. Werkzeuge und Geräthschaften.

21. Allgemeines	43
Trockene und nasse Probirgeräthe 43.	
22. Ofengezäh	44
Schaufeln 44. Krücken, Sieb, Gezäh-Kühlkasten 44.	
23. Geräthschaften	44
A) Zur Vorbereitung des Probirgutes 44. Zum Probenehmen 44 (Löffel, Schaufeln, Trüge u. s. w.); zum Trocknen des Probirgutes 44 (Pfannen, Trockenscheibe, Wasser- und Luftbäder, Exsiccatoren u. s. w.); zum Zerkleinern des Probirgutes 44 (Hämmer, Mörser, Reibschalen, Ambosse u. s. w.); zum Sieben 44 (Haar- und Messingdrahtsiebe u. s. w.); zum Schlämmen 44 (Bechergläser, Sichertrüge u. s. w.); zum Einwiegen 44 (Pincetten, Pinsel, Uhrgläser u. s. w.); zum Beschicken 45 (Meng- kapsel, Mengspatel, Pinsel u. s. w.).	
B) Zum Transport der Probirgefäße und zum Manipuliren im Ofen 45 (Probirklüfte, Tiegelzangen, Probenbretter u. s. w.).	
C) Zur Aufnahme und weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen glühenden Gefäße 46 (Buckelbleche, Eingüsse u. s. w.).	

VII. Probirreagentien.

24. Reagentien für trockene Proben	46
1. Reductionsmittel 46. Holzkohle, Cokes, Graphit, schwarzer, grauer, weisser und roher Fluss, Pottasche u. Mehl 46. Cyankalium, Blutlaugensalz 47. Ameisensaures Natrium 47. Probe auf die reducirende Kraft 37.	
2. Oxydationsmittel 47. Salpeter, Natriumsuperoxyd, Bleiglätte, Bleiweiss 47. Oxydirende Wirkung der Glätte 48.	
3. Solvirungsmittel 48. Saure: Quarz, Glas 48; Borax, Phosphorsalz, Thon 48. Basische: Pottasche, Soda, Natriumbicarbonat, Aetzalkalien, Flussspath, Blei- und Eisenoxyd 48.	
4. Präcipitations- oder Entschwefelungsmittel 49. Eisen, Cyankalium, Blutlaugensalz, ätzende und kohlen saure Alkalien, Bleioxyd, Salpeter 49.	
5. Schwefelungsmittel 49. Schwefel, Schwefelkies 49.	
6. Concentrirende Zuschläge 49. Kornblei 49. Silber, Antimon, Arsen, Gold, Kupferoxyd 50.	
7. Zersetzend verflüchtigende Zuschläge 50. Graphit, Ammoniumcarbonat, Kochsalz 50.	
8. Luftabschliessende Zuschläge 50. Kochsalz, Glas, Schlacke 50. Schmelzpunkte einiger Reagentien 50.	
25. Reagentien für nasse Proben	50
1. Bei gewichtsanalytischen und colorimetrischen Proben 50. Säuren, Basen und Salze, Metalle, Brom u. s. w. 50.	
2. Bei volumetrischen Proben 51. Chamäleon, Schwefelnatrium, Cyankalium u. s. w. 51.	

Specieller Theil.

I. Blei.

	Seite
26. Bleierze	52
Geschwefelte und oxydirte Erze und Producte 52.	
27. Trockene Bleiprobe	52
I. Geschwefelte Substanzen 52.	
A) Bleiglanz ohne fremde Schwefelmetalle 52 (Niederschlagsproben). Theorie 52.	
1. Reicher Bleiglanz mit wenig Erden 52. Belgische Probe im eisernen Tiegel 52.	
Cyankaliumprobe 54.	
2. Bleiglanz mit mehr Erden 55.	
a) Proben mit reducirendem Flussmittel und Eisen im Thontiegel 55. Deutsche Probe mit Pottasche und Mehl 55. Amerikanische Probe mit Natriumbicarbonat, Weinstein und Eisen 56.	
b) Ilseman'sche Pottaschenprobe 57.	
3. Bleiglanz mit sehr vielen Erden 57. Probe für Fluthafter 57.	
B) Schwefelblei mit fremden Schwefelmetallen (unreine Bleiglanze, Bleistein u. s. w.) 57.	
Röstreductionsprobe 58. Schwefelsäureprobe 58.	
II. Oxydirte Substanzen 59.	
A) Bleioxyd ohne Erden 59. Glätte, Mennige, Abstrich u. s. w. 59.	
B) Bleioxyd mit Erden 59. Bleischer Herd 59.	
C) Bleioxydsalze 59. Weiss-, Roth-, Grün-, Gelb-Bleierz, Bleisulfat, Bleisilicat 59.	
III. Bleilegirungen 60. Hartblei 60.	
28. Nasse Probe	60
A) Gewichtsanalytische Proben 61. Proben von Rössler und zu Bleiberg 61. Sonstige Proben 62. Elektrolytische Probe 62.	
B) Maassanalytische Proben 63. Mängel daran 63.	
C) Colorimetrische Proben 63.	

II. Kupfer.

29. Erze	63
Ged. Kupfer 63. Geschwefelte, oxydische, antimon- und arsenhaltige Erze 63.	
30. Trockene Probe	63
Werth 63. Theorie 63. Verschiedene Proben 63.	
A) Deutsche Probe 64.	
1. Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsengehalt 64. Rösten 64. Schwarzmachen 64. Gaarmachen 65. a) auf dem Scherben, und zwar mit Borax 66, ohne Borax und Blei (ungarische Spleissprobe) 67, mit Blei und Borax (Müsener Probe 67).	
b) Auf der Kapelle 67. c) Mittelst des Löthrohrs 68.	
2. Oxydirte Substanzen 68. Beschickungen 68. Beispiele 68.	
3. Legirungen 68. Gaarmachen 68.	
B) Cornische Kupferprobe 69. Werth derselben 69. Verfahren 63.	
31. Nasse Probe	69
Werth derselben 69. Auswahl 69.	
A) Gewichtsanalytische Proben 69.	
1. Modificirte schwedische Probe 69. Fällen mit Eisen 70, mit Zink oder Cadmium 70.	
2. Galvanische Probe 71. Wesen derselben 71. Galvanischer Strom 73. Verfahren 73. Beispiele 75.	
3. Sulfürprobe 75. Anwendbarkeit 75. Verfahren 76. Apparate zum Glühen im Wasserstoffstrome 76.	
4. Rhodanprobe 76. Anwendbarkeit 76. Verfahren 77. Beispiele 78.	
B) Maassanalytische Proben 78.	
1. Parkes' Cyankaliumprobe 78. Wesen derselben 78. Verfahren 79.	
2. Weil's Zinnchlorprobe 80. Verfahren 80.	
3. Pelouze'sche Schwefelnatriumprobe 81.	
C) Colorimetrische Probe 81.	
1. Heine'sche Probe für arme Erze und Producte 81. Verfahren 81. Modification 82.	
2. Jaquelin-Hubert's Probe für grössere Kupfergehalte 82. Verfahren 82.	

III. Silber.

32. Erze	83
Ged. Silber 83. Legirungen 83. Schwefel-, antimon- und arsenhaltige Erze 83. Kerate 83.	
33. Proben für Nichtlegirungen	83
Trockene Proben 83. Theorie 83. Auswahl 84. Tiegel- und Ansiedeprobe 84. Nasse Proben 84.	
I. Trockene Proben.	
A) Darstellung von Werkblei 84.	
1. Ansiede-, Verschlackungs- oder Eintränkprobe 84. Theorie 84. Beschickungsverhältnisse 84. Beispiele für Beschickungen 85. Verfahren beim Ansieden 86. Beispiele 87.	
2. Tiegelprobe 87. Verfahren 87. Beispiele 88.	
3. Combinirte Blei- und Silberprobe 90. Anwendbarkeit 90. Beispiele 90.	
B) Abtreiben des Werkbleies 90. Theorie 90. Verfahren 90. Ausgleichdifferenz 91. Silberverluste 92.	
II. Nasse Proben. Balling's maassanalytische Probe 92. Verfahren 92.	

§	Seite
34. Proben für Legirungen	93
A) Trockene Proben 93. Werkblei 93. Silberamalgam 93. Silberarmes Kupfer 94. Kupferhaltiges Silber 94. Feinprobe für dasselbe 94. Correctionstabelle wegen Kapellenzuges 95.	
B) Nasse Proben 96.	
1. Maassanalytische Proben 96. Gay-Lussac's Chlornatriumprobe 96. Volhard's Rhodanprobe 99.	
2. Gewichtsanalytische Proben 100. Ostindische Münzprobe 101. Elektrolyt. Proben 101.	
C) Hydrostatische Probe 101. Formel von Karmarsch 101.	

IV. Gold.

35. Golderze	101
Ged. Gold, Schriftez, Blätter- und Weisstellur 101.	
36. Nichtlegirungen	101
A) Waschprobe 102. Ohne und mit Amalgamation 102. Beispiele 102.	
B) Trockene Proben 102.	
1. Verbleiung des Goldes 102. Ansiedeprobe 102. Tiegelprobe 103.	
2. Abtreiben des güldischen Bleies 104. Verfahren 104. Scheidung des erfolgreichen Goldsilberkornes 104.	
C) Nasse oder combinirte nasse und trockene Proben 105.	
Plattner's Chlorationsprobe 105. Maassanalytische Proben 105.	
37. Goldlegirungen	105
Zusammensetzung 105. Goldamalgam, goldhaltiges Blei, Wismuth und Eisen 106.	
I. Quartationsprobe mit Silber 106.	
Legirungen von Gold und Silber mit oder ohne Kupfer 106. Theorie der Quartation 106. Vorproben für kupferfreie Legirungen: Farbe der Legirung 106. Strichprobe 106. Vorproben für kupferhaltige Legirungen: Abtreiben mit Blei 106. Abtreiben mit Blei bei Silberzusatz 106.	
A) Röllchenprobe für silberhaltiges Gold 108. Manipulationen 108. Goldverlust 111. Einfluss fremder Metalle 111.	
B) Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe) 112. Barrenprobe 112.	
II. Quartationsprobe mit Cadmium 113. Verfahren 113.	
III. Elektrolytische Probe 113. Verfahren 113.	

V. Platin.

38. Erze	113
Gediegen Platin 113.	
39. Platinproben	113
A) Trockene Proben 113. Bestimmung des Sand-, Gold- und Plattingehaltes 114.	
B) Nasse Probe 114. Verfahren 114.	
40. Platinlegirungen	114
Gold und Platin 114. Silber und Platin 115. Silber, Gold und Platin 115. Gold, Osmirid und Platin 115.	

VI. Nickel (und Kobalt).

41. Erze	116
Arsen, Antimon und Schwefel enthaltende, sowie oxydirte Erze, Kiese 116.	
42. Trockene Proben	116
Theorie 116.	
A) Kupferfreie Substanzen 116. Manipulationen: Einwägen, Rösten, Arseniciren, reducierend-solvirendes Schmelzen 116. Verschlacken des Arseneisens, Desarseniciren, Verschlacken des Halbarsenkobalts 117.	
B) Kupferhaltige Substanzen 118. Bei geringem Kupfergehalte 118. Bei grösserem Kupfergehalte 119.	
C) Antimonhaltige Substanzen 120. Probirverfahren 120.	
43. Nasse Proben	120
A) Gewichtsanalytische Proben 120. Galvanische Probe 120. Sonstige Proben 123.	
B) Volumetrische Proben 124. Schwefelnatriumprobe 124.	
C) Colorimetrische Proben 125. Winkler's Verfahren 125.	

VII. Kobalt.

44. Erze	125
Arsen- und schwefelhaltige, sowie oxydirte Erze 125.	
45. Kobaltproben	125
Zweck 125.	
46. Probe auf Blaufarbenglas	125
Theorie 125. Verfahren 126. Probe auf Farbenton 126. Probe auf Intensität 126. Vorsichtsmaassregeln 127.	

VIII. Zink.

§	Seite
47. Erze	127
Oxydirte und geschwefelte Erze 127.	
48. Trockene Proben	127
Werth derselben 127. Destillationsprobe 127. Indirecte Probe 128.	
49. Nasse Proben	128
A) Gewichtsanalytische Probe 127. Zinksulfürprobe 128. Zinkoxydprobe 129. Pyrophosphatprobe 130. Galvanische Probe 130.	
B) Volumetrische Proben 130. Schaffner's Schwefelnatriumprobe 132. Ferrocyankaliumprobe 136.	

IX. Cadmium.

50. Erze	137
Geschwefelte und oxydirte Erze 137.	
51. A) Galvanische Probe 137. Verfahren 137. B) Sonstige Proben 138.	

X. Zinn.

52. Erze	138
Oxydirtes Zinn 138.	
53. Waschprobe für Zinnstein	138
Sächsische Probe 138. Cornische Probe 139.	
54. Trockene Proben	139
Deutsche Probe 139. Cornische Probe 142. Cyankaliumprobe 142.	
55. Nasse Proben	143
A) Gewichtsanalytische Proben 143. Elektrolytische Proben 143. Sonstige Proben 143.	
B) Maassanalytische Proben 144. Jodometrische Probe 144. Chamäleonprobe 145.	

XI. Wismuth.

56. Erze	145
Ged. Wismuth, geschwefelte u. s. w. Erze 145.	
57. Trockene Proben	145
Verfahren für schwefelfreie Substanzen 146, für geschwefelte Erze 146. Beispiele 146.	
58. Nasse Proben	146
A) Elektrolytische Proben 146. Erzprobe 147. Verfahren 147.	
B) Sonstige Proben 147. Erzprobe 147. Trennung von Wismuth und Blei 147. Nach Patera 147. Nach Ullgreen 147.	

XII. Quecksilber.

59. Erze	148
Ged. Quecksilber, geschwefelte Erze 148.	
60. Trockene Proben	148
Theorie 148.	
A) Proben, bei denen freies Quecksilber erfolgt 148. Verfahren 148. Modificationen 148. Apparat zum Erhitzen von Röhren 149.	
B) Proben, bei welchen das Quecksilber an Gold gebunden wird 149. Verfahren von Eschka 149, von Küstel und Biewend 150.	
C) Zinnoberprobe 150. Verfahren 150.	
61. Nasse Proben	150
A) Gewichtsanalytische Proben 150. Elektrolytische Proben 150. Sonstige Proben 151.	
B) Maassanalytische Proben 151. Werth derselben 151.	

XIII. Antimon.

62. Erze	152
Geschwefelte und oxydirte Erze 152.	
63. Trockene Proben	152
Werth derselben 152.	
A) Saigerprobe auf Antimonium crudum 152. Verfahren 152.	
B) Antimonbestimmung in Schwefelantimon 152. Niederschlagsprobe 152. Röstreductionsprobe 152.	
64. Nasse Proben	153
Aufschliessen der Erze 153.	
A) Gewichtsanalytische Proben 153. Elektrolytische Proben 153. Sonstige Methoden 153.	
B) Maassanalytische Proben 154. Jodprobe 154. Chamäleonprobe 154.	

XIV. Arsen.

§	Seite
65. Erze	155
Ged. Arsen 155. Arsen-Eisenverbindungen 155.	
66. Trockene Proben	155
Proben auf Fliegenstein 155, auf arsenige Säure 155, auf Realgar und Rauschgelb 155.	
67. Nasse Proben	156
A) Gewichtsanalytische Proben 156. Probe mit Magnesiumsalz 156. Combinirte trockene und nasse Proben 157.	
B) Maassanalytische Proben 157. Mohr's Jodprobe 157.	

XV. Uran.

68. Erze	158
Oxydische Erze 158.	
69. Nasse Proben	158
A) Gewichtsanalytische Proben 158. Genaueres analytisches Verfahren 158. Patera's technische Probe 158.	
B) Maassanalytische Proben 158. Verfahren 158.	

XVI. Chrom.

70. Erze	159
Oxydische Erze 159.	
71. Nasse Proben	159
A) Gewichtsanalytische Proben 159. Directe Probe 159. Indirecte Probe 160.	
B) Maassanalytische Probe 160. Verfahren 160.	
C) Colorimetrische Probe 160. Theorie 160.	

XVII. Mangan.

72. Erze	161
Oxydische Erze 161.	
73. Braunsteinproben	161
Werth des Braunsteins 161. Normirung des Handelswerthes 162.	
A) Gewichtsanalytische Proben 162. Probe von Fresenius-Will 162, von Fikentscher-Nolte 164.	
B) Maassanalytische Proben 164. Bunsen's Jodmethode 165. Levöl's Eisenmethode 167. Hampe's Chloratprobe zur Bestimmung des Mangangehaltes 167.	
C) Colorimetrische Probe 167. Verfahren 167.	

XVIII. Schwefel.

74. Erze	168
Schwefelerden 168. Schwefelmetalle 168.	
75. Destillationsprobe für ausbringbaren Schwefel	168
Für Schwefelerden 168. Für Schwefelkies 168.	
76. Schwefelproben zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von Substanzen	168
Zweck der Proben 168.	
I. Trockene Probe (Lech- oder Steinprobe) 168. Verfahren 168. Beispiele 169.	
II. Nasse Proben 169. Aufschliessen der Substanzen 169.	
A) Gewichtsanalytische Proben 170.	
1. Aufschliessen auf trockenem Wege 170.	
a) Glühen oder Schmelzen mit Alkali- oder Alkalierdsalzen 170. Kiese 170. Brennmaterialien 170.	
b) Erhitzen im Sauerstoffstrom 171. Verfahren 171.	
c) Sonstige Aufschliessmethoden 171. Verfahren 171.	
2. Aufschliessen auf nassem Wege 171.	
a) Mit Säuren 171. Verfahren 171.	
b) Mit Brom 172. Verfahren 172.	
B) Maassanalytische Methoden 172. Baryumsulfatprobe 172. Sättigungsprobe 173. Jodprobe 173. Sonstige Proben 173.	
C) Colorimetrische Probe 173. Verfahren 173.	
D) Proben für Röstgase 174.	

XIX. Brennmaterialien.

77. Brennmaterialien	174
Arten 174. Zusammensetzung 174. Zubereitung für die Untersuchung durch Reinigung von Erden u. s. w. 174.	

§		Seite
78.	Brennmaterialproben	174
	Hygroskopisches Wasser 174. Kohlenausbringen 175. Backfähigkeit 175. Flüchtige Producte 175. Aschengehalt 176. Wärmeeffecte 176. Arten derselben 176. Bestim- mung des absoluten Wärmeeffectes nach Berthier's Methode 177 (Theorie, Ver- fahren, Beispiel). Elementaranalyse 178. Calorimetrie 179. Physikalisches und chemisches Verhalten 179.	
79.	Untersuchung der Rauchgase	179
	Werth der Untersuchung 179. Apparate dazu 179. Orsat's Verfahren 180. Bunte's Verfahren 182.	

Anhang.

- A) Specifische Gewichte, Schmelzpunkte und Atomgewichte der Elemente 184.
B) Unterharzer Betriebsproben 186.
-

Figurenverzeichniss.

Fig.

1. Theilschaufel 3.
2. 3. Mechanische Probenehmer 5.
4. Wasserbad 8.
5. Trockenscheibe 8.
6. Schlammapparat 9.
7. 8. Sichertrog 10.
9. Batea 10.
10. 11. Mengkapseln 12.
12. Röstscherben 13.
13. Röstspatel 14.
14. Lösekolben 16.
15. Lösekolben mit Luftabschluss 16.
16. Schwefelwasserstoffappar. v. Kipp 16.
17. „ v. Debray 17.
18. Filtrirvorrichtung mit Wasserluftpumpe 18.
19. Spritzflasche 18.
20. Finkener's Saugpumpe 18.
21. Fällkolben 18.
22. Spirituslampe 19.
23. Gebläselampe 19.
24. 25. Exsiccatoren 20.
26. 27. Platinkegel und Spirale 21.
28. Einarmiges Stativ 21.
29. Platinchale 22.
30. Stativ für Platintiegel 22.
31. Stöpselmessflasche für volumetrische Proben 24.
32. Mischcylinder 24.
33. Messpipette 25.
34. Vollpipette 25.
35. Hahnbürette 25.
36. Quetschhahnbürette 26.
37. Muffel 27.
38. Steinkohlenmuffelöfen mit Schürthür an der Vorderseite 28.
39. 40. Desgl. mit Thür an der Hinterseite 29.
41. Münzmuffelöfen 30.
- 42—44. Cokesmuffelöfen 31.
45. Perrot's Gasmuffelöfen 32.
46. Wiesnegg's Muffelöfen 32.
47. Issem's Muffelöfen 32.
48. Wind- oder Zugöfen 33.

Fig.

49. Perrot's Gaswindofen 35.
50. Rössler's Gasofen 36.
51. Sefström's Gebläseofen 36.
52. Sublimirapparat 37.
- 53—55. Destillirapparate 37. 38.
56. Ansiedescherben 40.
57. Gaarscherben 40.
58. Oberharzer Bleischerben 40.
59. Cornische Kupferprobentiegel 40.
60. Eisenprobentiegel 40.
61. Blei- und Kupfertute 41.
62. Eisentute 41.
63. Kapelle 41.
64. Mönch und Nonne zum Kapellenschlagen 41.
65. Probirkluft 45.
66. Backenkluft 45.
67. Gabelkluft 45.
68. Tiegelzangen 45.
69. Kühleisen 45.
70. 71. Apparate zum Glühen im Wasserstoffstrom 77.
72. Flaschenträger für die Gay-Lussac'sche Silberprobe 97.
73. Sire'scher Silberproben-Apparat 97.
74. Gay-Lussac'scher Schüttelapparat 98.
75. Flasche für Zehntsilberlösung 98.
76. Verbrennungsofen für organische Analysen 149.
77. Fresenius-Will'scher Apparat zu Braunsteinproben 163.
78. Rose'scher Apparat zu Braunsteinproben 163.
79. Bunsen'scher Apparat zu Braunsteinproben 165.
80. Mohr'scher Apparat zu Braunsteinproben 166.
81. Zugmesser 180.
82. Orsat'scher Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen 181.
83. Winkler'scher Hahn 181.
84. Bunte's Bürette für Gasuntersuchungen 181.

Allgemeiner Theil.

1. Zweck der Probirkunst.¹⁾ Die Probirkunst (Docimasie, von δοκιμάζειν, prüfen), ein Zweig der analytischen Chemie, bezweckt die quantitative Bestimmung der technisch nutzbaren Bestandtheile der Erzeugnisse des Bergbau- und Hüttenbetriebes, sowie auch die quantitative Prüfung mancher aus anderen Quellen stammender Natur- und Kunstproducte (z. B. Münzen, Brennstoffe u. s. w.) in möglichst kürzester Zeit. Während früher, um dem letzteren Erfordernisse selbst bei beschränkten Kenntnissen des Ausführenden Rechnung zu tragen, zur Hervorbringung der chemischen Reactionen, aber öfters nur auf Kosten der Genauigkeit des Proberesultates, der trockene Weg (trockene Probirkunst) gewählt wurde, so hat man neuerdings vielfach behufs Erzielung genauer Resultate den nassen Weg (nasse Probirkunst auf gewichtsanalytischem, maassanalytischem oder volumetrischem und colorimetrischem Wege) in den Bereich der Probirkunst gezogen, ohne jedoch den trockenen Weg, wo er bei hinreichender Genauigkeit rascher zum Ziele führt oder wo denselben geeignete einfache nasse Proben nicht immer zu ersetzen vermögen (z. B. bei Blei-, Gold- und Silberproben), völlig entbehren zu können.

Zweck.

Trockene u.
nasse Pro-
birkunst.

Zuweilen wird der trockene Weg mit dem nassen combinirt (Blei-, Goldproben u. s. w.). Mit grossem Vortheile wird neuerdings auch die elektrolytische Fällung²⁾ von Metallen (Kupfer, Nickel, Kobalt u. a.) vorgenommen.

1) Geschichtliches in B. u. h. Ztg. 1888, S. 200. Kerl, metallurgische Probirkunst. 2. Aufl. Leipzig 1882. Ders., Fortschritte in der metallurg. Probirkunst. Leipzig 1887. Ders., Eisenprobirkunst. Leipzig 1875. Balling, Probirkunde. Braunschweig 1879. Ders., Fortschritte im Probirwesen. Berlin 1887. Clark, Notes of Assaying of Lead, Silver and Gold. Boston 1887. Mitchel, a Manual of pract. Assaying. Edited by W. Crookes. 6. Edit. London 1888. Kerl, Manual of Assaying. 2. Edit. Translated by W. Bräntt and edited with extensive Additions by F. L. Garrison. Philadelphia 1889. C. H. Aaron, Assaying in three Parts. 2. Edit. San Francisco 1889. Hiorns, pract. Metallurgy and Assaying. 2. Edit. London 1892. W. L. Brown, Manual of Assaying Gold, Copper and Lead Ores. 4. Edit. Chicago 1892. A. Riche, l'Art de l'Essayeur. Paris 1888. Berlinger, a Text Book of Assaying. Philadelphia. V. Eggertz, Probirbüchlein. Stockholm 1888 (B. u. h. Ztg. 1888, S. 91). Ricketts, Notes on Assaying and Assay Schemes. New York 1878. 2) A. Classen, quant. chem. Analyse durch Elektrolyse. 3. Aufl. Berlin 1892. Kemp, Handbook of electrical Testing. 4. Edit. New York 1888. Muspratt's techn. Chemie. 4. Aufl. Bd. 4, S. 1486. Heutiger Stand der Elektrolyse in Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 320 (Luckow). Oettel, Anleitung zu elektrochemischen Versuchen. Freiberg 1893. B. u. h. Ztg. 1869, S. 181 (Luckow); 1875, S. 155; 1877, S. 5 (Schweder).

Maassanalytische Proben.

Die maassanalytischen Proben¹⁾ lassen sich meist, was bei viel Proben wichtig, in kürzerer Zeit ausführen als die übrigen, geben entweder sehr genaue oder doch für metallurgisch-technische Zwecke hinreichend genaue Resultate²⁾ und sind weniger kostspielig, bedürfen jedoch grösserer Uebung und mehr chemischer Kenntnisse abseits des Manipulirenden als die trockenen Proben und erfordern besondere, genau herzustellende Apparate.

Während man bei trockenen und gewichtsanalytischen Proben das auszubringende Metall oder eine Verbindung desselben von bekannter Zusammensetzung direct wägt, so wird bei maassanalytischen Proben der Gehalt aus der Zersetzung der Stoffe berechnet, wobei das Resultat in unrichtiger Weise ändernde Substanzen vorhanden sein können, von deren Existenz nicht immer eine Anzeige vorhanden ist.

Colorimetr. Proben.

Colorimetrische Proben werden meist zur Ermittlung sehr geringer Mengen von Metallen angewandt, welche sich nach den anderen Methoden entweder gar nicht oder nur sehr umständlich bestimmen lassen (Kupfer, Blei, Mangan, Eisen, Quecksilber), sind jedoch auch für metallreichere Substanzen ausgebildet (Kupfer).

Löthrohrproben.

Zu Voruntersuchungen bedient man sich häufig des Löthrohrs.³⁾

I. Mechanische Probirarbeiten.

Probenehmen.

2. Probenehmen.⁴⁾ Es ist Grundbedingung bei allem Probiren, dass die zur Probe angewandte kleine Menge Probirgut der durchschnittlichen Zusammensetzung des Haufwerkes u. s. w. entspricht, von welchem sie genommen worden, und können folgende Abweichungen beim Probenehmen vorkommen:

Nichtlegirungen.

I. Nichtlegirungen (Erze, Leche, Speisen, Schlacken u. s. w.).

A. Probenehmen mit Hand.

Grössere Bruchstücke.

1. Substanzen in grösseren Bruchstücken von gleichmässiger oder ungleichmässiger Zusammensetzung:

a) Gleichartige Bruchstücke (manche Eisenerze, Rammelsberger Blei- und Kupfererze u. s. w.).

1) Rieth, volumetr. Analyse. Hamburg u. Leipzig 1883. Mohr-Classen's Lehrb. d. analyt.-chem. Titrimethode. Braunschweig 1886. Fleischer, die Titrimethode als selbständige quant. Analyse. 3. Aufl. Leipzig. Cl. Winkler, prakt. Uebungen in der Maassanalyse. Freiberg 1888. Medicus, kurze Anleitung zur Maassanalyse. Tübingen 1888. Kelbe, Grundzüge der Maassanalyse. Karlsruhe 1888. Sutton, a system. Handbook of volumetric Analysis. London 1886. Wells, volumetr. Analysis. London 1893. Classen, Handb. d. quant. chem. Analyse 1891, S. 349. 2) B. u. h. Ztg. 1863, S. 330 (Vergleich. gewichts- und maassanalytischer Proben für Fe, Cu, Zn, Sb). Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1889, Nr. 18 (Hasenclever). 3) Berzelius, Anwendung des Löthrohrs. Nürnberg 1828. Scheerer, Löthrohrbuch. Braunschweig 1857. Birnbaum, Löthrohrbuch. Braunschweig 1872. Simmler, Löthrohrchemie. Zürich 1873. Hirschwald, Löthrohranalyse. Leipzig 1891. Landauer, Löthrohranalyse. 1881. Kerl, Löthrohrprobirkunst. Clausthal 1877. Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohr. 4. Aufl. Leipzig 1878. Ross-Kosmann, das Löthrohr. Leipzig 1889. Chapman, Blowpipe Practice. Toronto 1881. v. Kobell-Oebbecke, Tafeln z. Bestimmung d. Mineralien 1894. 4) Winkler's Maassanalyse 1888, S. 20. Eng. and Min. Journ. 1890, Vol. 49, Nr. 19 (Mexico); 1892, Vol. 53, Nr. 3 (El Paso); 1892, Vol. 54, Nr. 7 (Wood). Probenehmen von Eisenerzen in Stahl u. Eisen 1888, Nr. 5. Probenehmen von Erzen ohne Gebrauch maschineller Vorrichtungen in Stahl u. Eisen 1891, S. 927 (Glenn); 1892, S. 470 (Landis). Ungleiche Proberesultate auf verschiedenen Werken in Iron 1892, Vol. 40, Nr. 1088.

α) Haufenprobe¹⁾: Entnahme von Stücken, ohne sie auszusuchen (wohl mit verbundenen Augen), von verschiedenen Stellen an der Peripherie des Haufwerks mit Hand oder Schaufel und auch tiefer heraus nach dem Abräumen der durch die Atmosphäre getrockneten obersten Schicht, Zerkleinerung der gesammelten Masse, etwa 100 kg (in Freiberg bei Stufferzen $\frac{1}{10}$ vom Haufwerk), unter Walz- oder Pochwerken oder mit Fäustel auf einer Eisenplatte bis zur Bohnengröße, Formirung eines quadratischen oder conischen Haufens, Viertheilen desselben, weitere Zerkleinerung des entnommenen Viertels, Formirung eines neuen zu theilenden Haufens daraus, mehrmalige Wiederholung der Zerkleinerung und Verjüngung zuletzt auf einem Brette oder einer Eisenplatte mit Rand (Reducirtafel), bis zuletzt $\frac{1}{2}$ —1 kg Probirgut zurückbleibt, welches durch ein Sieb mit 30×30 Maschen auf 1 qcm geht.

In den Ver. Staaten²⁾ wird beim Abladen der Erze jede zehnte Schaufel, bei reichen die fünfte Schaufel entnommen, zwischen Steinbrechern zerkleinert, die Masse durchgeschaufelt und geviertelt, das Viertel mittelst Reibers³⁾ feingerieben, durch ein Sieb mit 70—80 Maschen auf den Linearzoll geschlagen, wieder geviertelt u. s. w. Von Kupfererzen⁴⁾ zieht man in Intervallen Proben aus dem Pochtroge oder nimmt immer die zehnte Schaufel⁵⁾ voll oder wirft Alles über eine Theilschaufel (a u. b, Fig. 1).

Bei Eisenerzen⁶⁾ Entnahme von Stücken, Abschlagen entsprechender Theile, Zerkleinern, Sieben durch ein 10-Maschensieb, Mischen, Ausbreiten zu einem Haufen, Entnahme einer Probe mit einer Schaufel, Treiben durch ein 40-Maschensieb, gründliches Mengen, Aufbewahren in Flaschen. — Ausstürzen jedesmal des 10. Sackes von Riotintocementkupfer auf einen Haufen, Umschaukeln, Verjüngen durch Halbiren u. s. w.

β) Wäageprobe. Entnahme von nicht besonders ausgesuchten Erzstücken beim Verwägen einer Post von jeder Abwage, Zerkleinerung und Verjüngung des Gesammelten nach α. (Oberharzer Kupferkiese.)

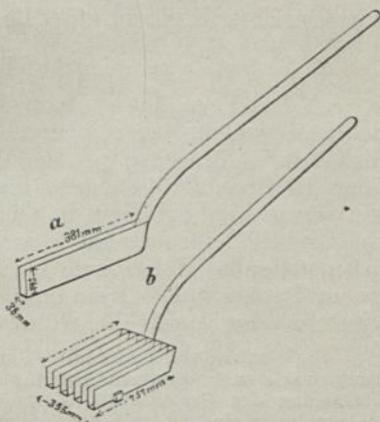
γ) Raspelprobe. Nicht pulverisirbare Brennstoffe werden mittelst Raspel zerkleinert und eine Verjüngungsprobe damit vorgenommen.

δ) Schlackenprobe. Entnahme eines Stückes Schlacke von jedem Abstiche oder Abwurf oder Abschlagen eines Stückes von jedem Schlackenkegel, Zerkleinern der Stücke von einer Schicht und Verjüngen der Masse in obiger Weise.

Auf einigen amerikanischen Werken⁷⁾ werden die Bleischlacken mittelst der Jolly'schen Federwaage untersucht.

b) Ungleichartige Bruchstücke (Gold- und Silbererze, viele Kupfererze, Steinkohlen mit Schiefer und Kies, Kupferschiefer u. s. w.).

Fig. 1.



1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 26; 1872, S. 59. Hofman, Metallurgy of Lead, New York 1892, p. 49.
 2) B. u. h. Ztg. 1884, S. 236; 1886, S. 69; 1888, S. 313; 1889, S. 308. 3) Ebd. 1887, S. 479,
 Taf. 12, Fig. 11 u. 12. 4) Eng. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16 u. 17. 5) Ebd.
 1891, Vol. 51, Nr. 25. 6) B. u. h. Ztg. 1892, S. 281. 7) Ebd. 1886, S. 84.

Kreuzungsprobe.¹⁾ Bei ungleicher und zu grober Korngrösse Zerkleinerung des ganzen Haufwerks mittelst Poch- oder Walzwerkes, Durchlassen des Zerkleinerten durch Rätter oder Cylindersiebe (Wallnussgrösse bei weniger werthvollen, Haselnuss- bis Bohnengrösse bei werthvolleren Erzen u. s. w.); Aufstürzen zu 30—40 cm hohen oblongen oder quadratischen Haufen, Herstellung sich kreuzender, etwa 20—30 cm breiter Gräben durch Herausschaufeln des Erzes bis auf die Sohle, Ausstechen von Probegut aus den zwischen den Gräben stehen gebliebenen Quarrés von oben bis unten, Formirung eines neuen rechteckigen Haufens aus dem Ausgeschaufelten direct oder nach weiterer Zerkleinerung zu etwa Hirsekorngrosse und nach vorherigem Durchmengen, abermalige Kreuzung und Wiederholung einer solchen schliesslich mit dem Probelöffel, immer nach vorheriger weiterer Zerkleinerung, schliesslich zu Pulver. (Verfahren auf den grossen Erzverkaufsplätzen in Swansea und Liverpool, für amerikanische Silbererze auf dem Oberharze und in Freiberg, für Mansfelder Kupferschiefer u. s. w.)

Schliege.

2. Substanzen in Schlieg- oder Pulverform.

a) Probenahme beim Verwägen. Sorgfältiges Mengen der Schliege, welche bei reicherm Gehalte zweckmässig derart durch ein Sieb mit 10 Maschen pro cm sich müssen schlagen lassen, dass nicht über 15 Proc. Gröbe zurückbleibt, sonst aber röscher sein können; Verwägen der Schliege in Quantitäten von 50—100 kg, Entnehmen von drei Löffelproben aus verschiedenen Höhen von jeder Abwaage in nebenstehende Holztröge, Vermengung der sämtlichen Proben von einem Posten und Verjüngung eines daraus formirten Haufens durch Vierteln oder durch die Kreuzungsprobe (Oberharz²⁾, Freiberg).

Probenahme von Krätzen³⁾ der Goldschmiede (Schliff, Schmelztiegelscherben, Lumpen u. s. w.): Brennen des Ganzen im Flammofen mit Flugstaubkammer zur Zerstörung des Organischen, Zerkleinern des Ganzen durch Pochen oder Mahlen, Sieben durch ein Sieb mit Maschen von Sandkorngrosse (unter mm), Ausziehen von Eisen aus der Siebgrösse mittelst eines Magneten, Zusammenschmelzen des Gröberückstandes mit Soda und Borax, Ausgiessen zu einem Barren, Wägen desselben, Probenahme davon mittelst Aushiebes oben und unten; Ausziehen des Eisens mittelst Magnetes aus dem Siebfeinen, Verwägen desselben, Probenahme mittelst Löffels oder Schaufel von jeder Abwaage, Verjüngen des gemengten Probegutes durch Vierteln eines daraus formirten Haufens, Feinreiben und wiederholtes Sieben der verjüngten Probe, bis Alles durch ein feines Sieb gegangen ist, Probiren, Zusammenrechnen des Metallgehaltes im Barren und in dem Siebfeinen. — Nach Fadé's Verfahren: Einschmelzen metallischer Abfälle (Schnitzeln, Feilspäne) im Tiegel und Probiren des Barrens auf Gold und Silber; sonstige Krätzen (Tiegel, Abfälle vom Schleifen und Poliren der Waaren, Kehrlicht u. s. w.). Glühen im Flammofen, Zerkleinern unter einem Kollergang, Absieben gröberer Theile in einem Cylindersieb, Ausziehung des Eisens aus dem von Edelmetall gesonderten Siebgroben mittelst Magneten und Einschmelzen, Mischen des Siebfeinen und Probiren auf Gold und Silber; Aufbereitung armer Graphit und Thon enthaltender Gekrätze auf Setzmaschinen, Spitzkästen und Kehrherden.

b) Probenahme vor dem Verwägen von Haufwerken. Einbohren eines mit Handhabe versehenen gestielten Hohlcyinders aus

1) Festschrift der Mansfelder Gewerksch. z. 4. Bergmannstag in Halle 1889, S. 76 und Preuss. Ztschr. 17, 137 (Mansfeld); 18, 223, 224 (Swansea). 2) Kerl, Oberharzer Hüttenprocesse 1869, S. 195.

3) B. u. h. Ztg. 1886, S. 441 (Görz); 1887, S. 91 (Fadé).

Blech mit nach innen klappendem Ventile am untern Ende an verschiedenen Stellen bis auf den Boden des Haufwerks, Mengen der heraufgeholtten Masse und Verjüngen derselben oder Emporschrauben des Schlieses mittelst Schnecke in dem Hohlcylinder.¹⁾

Das Verwägen der Erze beim Erzankauf²⁾ geschieht auf mehreren deutschen Hüttenwerken

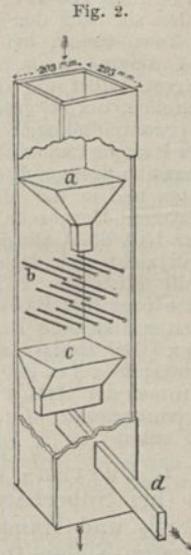
- bei Gehalten bis 0,5 Proc. Ag oder 0,01 Proc. Au bis auf 10 Pfd. (5 kg),
 „ „ über 0,5—5 Proc. Ag oder 0,0105—0,1 Proc. Au bis auf 1 Pfd.,
 „ „ über 5—50 Proc. Ag oder 0,1005—1 Proc. Au bis auf 0,1 Pfd.,
 „ höheren Gehalten bis auf 0,02 Pfd.,
 „ silber- und goldfreien Erzen bis auf 10 Pfd.

3. Substanzen in feurig-flüssigem Zustande.³⁾ Zur Erlangung von Spanproben: Einhalten eines trockenen abgewärmten Stecheisens in die flüssige Masse (Schlacke u. s. w.), Abschlagen der erstarrten Späne, Zerkleinern, Mengen und Verjüngen, wobei aber durch das Eisen keine Zersetzung der geschmolzenen Substanz eintreten darf (z. B. mögliche Abscheidung von Blei aus Bleistein und Bleispeise).

B. Automatisches Probenehmen.⁴⁾ Zur Probenahme bei grossen Erzmassen bedient man sich (Vereinigte Staaten, Chile, Ems u. s. w.) mechanischer Probenehmer, welche das Haufwerk in kleinere Partien zerlegen.

Beispiele: Fig. 2. *a* gusseiserner Trichter zur Aufnahme des mittelst Steinbrechers und Walzen zerkleinerten und durch eine Separationstrommel mit 8,5 mm Maschenweite geschlagenen Erzes, *b* Roststäbe, *c* Trichter, welcher einen Strahl gut gemischten Erzes in die 25,5 mm weite, stark gereinigte Rinne *d* entlässt, aus welcher beständig $\frac{1}{10}$ des Stromes Probemehl durch eine Röhre in einen Kasten gelangt. — Fig. 3. *a* Becher, welche sich langsam unter einer Lutte bewegen und den herabfallenden Erzstrom in einen seitlichen Behälter *b* entleeren. — Bei der Sturzprobe (Chile⁵⁾, Colorado⁶⁾, Idria) wird das auf einer Eisenbahn herangefahrene Erzgefäss über der Spitze einer auf den Kanten mit Scheidewänden versehenen Holz- oder Eisenpyramide entleert, wodurch sich die Masse viertheilt. Ein Viertel wird weiter zerkleinert und wieder über eine kleinere Pyramide ausgestürzt u. s. f.

II. Legirungen. Dieselben sind im flüssigen Zustande, namentlich nach dem Umrühren homogen, zeigen aber nach dem Erstarren



Flüssige Substanzen.

Automat. Probenehmen.

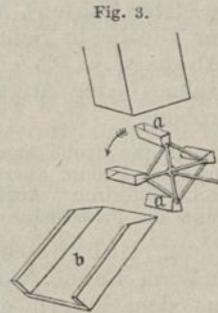


Fig. 3.

Legirungen.

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 301 (Krupa). 2) Bezahlungstarife für den Einkauf von fremden Erzen und Gekräzten auf den fiskalischen Hüttenwerken bei Freiberg. Clausthal 1870. (Auch Oesterr. Ztschr. 1869, Nr. 44.) Engl. Standard f. Zinnerze B. u. h. Ztg. 1862, S. 261, für Kupfererze ebend. 1862, S. 316 und 1887, S. 181. Spanische Tarife B. u. h. Ztg. 1868, S. 26. Tarnowitzter Erztaxe in Preuss. Ztschr. 14, 217. Amerikanische Hütten in B. u. h. Ztg. 1884, S. 236; 1888, S. 313; 1889, S. 368. 3) Fresenius' Ztschr. 28, Heft 1 (Gawalowski). B. u. h. Ztg. 1889, S. 301. 4) B. u. h. Ztg. 1882, S. 494 (Reed). Ebend. 1887, S. 479. Peters, Modern Amer. Methods of Copper Smelting 1891, p. 30 (Brunton). Hofman, the Metallurgy of Lead, New York 1892, p. 52. Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 698; 1893, S. 15 (Bridgeman). 5) B. u. h. Ztg. 1872, S. 232. 6) Ann. d. min. 1878, 13, 606.

an verschiedenen Stellen (Rand, Mitte, Oberfläche, Boden) meist verschiedene Zusammensetzung¹⁾, was das richtige Probenehmen erschwert.²⁾

Goldbarren mit 900 Tausendstel Feingehalt, sowie Silberkupferlegierungen mit 718—719 Taus. Silber (Ag_3Cu_1) sind homogen. Bei höherem Feingehalt werden sie nach der Mitte hin reicher, z. B. bei 3 Ag und 1 Cu, am meisten bei 900 Taus. Feine, bei niedrigerem an den Seiten, z. B. bei 1 Ag und 2 Cu, auch bei 1 Ag und 1 Cu, und im Inneren geringer als an der Oberfläche; auch sind an letzterer selbst die Gehalte an verschiedenen Stellen verschieden. Je dicker die Planchen, um so grösser die Differenz, bis zu 10 Taus. Bei dem für die deutsche Silberwarenindustrie besonders wichtigen Gehalt von 800 fein ist der Durchschnitt eines Barrens immer höher, als die Aushiebprobe ergibt, bis zu 3—4 Taus. Differenz. Münzzaine (lange dünne Platten von 833 Gehalt) ergaben bei Aushieben an den Kanten und in der Mitte der Fläche bezw. 830—831 und 835—836, während der berechnete Durchschnitt und die Tiegelprobe 833 ergaben. Bei Oberharzer Brand-silber hält die Unterprobe 3—4 Taus. Silber mehr als die Oberprobe und ein Gold-gehalt zieht sich mehr nach unten. Bei einem Thaler und einem Fünfstück ist die Mitte um 2 Tausendstel reicher als der Rand. Ein in der New Yorker Münze probirter Barren enthielt in der oberen Partie 2,55 Unz. Gold und 190 Unz. Silber, mitten 3,58 Unz. Gold und der unterste Theil 3,28 Unz. Gold und 224 Unz. Silber. Bei Goldplatinbarren verhielt sich an der Aussenseite Gold zu Platin, wie 900:98 gegen 845:146 in der Mitte. Werkblei³⁾ ist um so ungleichmässiger, je grösser der Gehalt an Antimon, Arsen und Kupfer. Nach Schertel reichern sich vorzugsweise Cu, Bi, Fe, Ni und S oben an, Gold und Silber gehen mehr nach unten.

1. Barren- oder Aushiebprobe.⁴⁾ Entnehmen von Probir-gut (bei Silberbarren je 2,5 g, bei Goldbarren 1,5 g) mittelst Hohlmeissels und Hammers oben und unten vom Barren von entgegen-gesetzten Enden (nach englischem Verfahren Abschlagen der entgegen-gesetzten Kanten), Aushämmern oder Auswalzen der Proben, Zerschneiden der Bleche in Schnitzeln, Probiren der Ober- und Unterprobe für sich (Abwaage je 0,5 oder 1 g) und Berechnen des Durchschnitts (Gold-proben) oder Angabe des niedrigsten Gehaltes (zuweilen bei Silber-proben).

Diese Probe eignet sich am besten für gleichmässiger zusammengesetzte Legierungen, kommt aber auch für solche in Anwendung, bei denen Ober- und Unterprobe differiren. Aushiebproben eignen sich nicht für Werkblei, namentlich nicht, wenn die Probespäne zusammenschmolzen werden, wobei sich Krätze bildet.

2. Bohrprobe.⁵⁾ Durchbohren des Barrens u. s. w. in der Mitte und am Rande, wobei im Vergleiche zur Aushiebprobe auch Material aus dem Innern erhalten wird; der Barren wird aber unansehnlich, die Bohrspäne lassen sich schwierig gleichmässig mengen und werden besser unter Kohlenstaub eingeschmolzen (Werkblei, Schwarzkupfer, wobei man das Blei auf einer blanken Eisenplatte zu dünnen Streifen giesst, die man mit der Scheere zerschneidet).

1) Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde, 2. Aufl., S. 15. Dingl. polyt. Journ. 203, 106; 215, 431. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1548. B. u. h. Ztg. 1874, S. 61; 1875, S. 251; 1880, S. 45, 52 (Danert); 1883, S. 139; 1890, S. 405 (Mathey, Goldplatinlegierungen); 1891, S. 72. Schlösser, Münztechnik. Hannover 1884, S. 118. Eng. and Min. Journ. 1886, Vol. 41, Nr. 1 (Doughtery); 1890, Vol. 50, Nr. 4 (Goldsilberlegierungen); 1892, Vol. 54, Nr. 14 u. 26. Oesterr. Ztschr. 1883, S. 269 (Silberkupferlegierungen). Dingl. polyt. Journ. 267, 570 und B. u. h. Ztg. 1888, S. 239 (Rössler). 2) Oesterr. Ztschr. 1890, Nr. 24 (Jüptner); Nr. 43 (Kail). 3) Freiburger Jahrb. 1887, II, 12. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1888, S. 757 (Schertel). B. u. h. Ztg. 1869, S. 278; 1883, S. 139, 478; 1886, S. 174; 1887, S. 200. Oesterr. Ztschr. 1856, S. 101. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem. 1877, S. 504. 4) Vergleichung der Barren- u. Granulirprobe in B. u. h. Ztg. 1892, S. 432. 5) Mit-chell, pract. Assaying 1868, S. 565 (Bohrvorrichtung).

Zum Durchbohren dicker Stücke (z. B. Schwarzkupferblöcke) bedient man sich wohl einer mechanischen Vorrichtung in Gestalt eines einarmigen Hebels mit Gewicht an dem einen Ende und mit Hand zu bewegendem Bohrer in der Mitte.

Auf amerikanischen Hütten hat sich für Werkblei als das zuverlässigste Verfahren ergeben, den Barren mittelst eines Locheisens (Pfriemenbohrers) diagonal mehrmals, etwa 4mal, zu durchbohren, jede der 4 Proben für sich abzutreiben und aus den Resultaten das arithmetische Mittel zu nehmen.

3. Spanprobe. Wird ausgeführt, wie die S. 5 ausgeführte, z. B. für Gaarkupfer; bei der Zwick- oder Tupfprobe Eintauchen der blanken gekrümmten Spitze eines Eisenstabes oder einer Zange in das Metallbad und Abschlagen der erstarrten Kruste. Man nimmt beim Silberfeinbrennen wohl eine Zwickprobe von der Oberfläche des flüssigen und eine Aushiebprobe vom Untertheile des erstarrten Brandsilbers.

4. Ausschnitt- und Ausstossproben. Ein durch die Mitte der Münzen ausgeschnittener Streifen ergiebt nicht den richtigen Gehalt, da man zu wenig Randtheil erhält. Zweckmässiger schneidet man einen Quadranten aus, entfernt dessen an der Spitze und an der Peripherie befindliche Ecken und probirt diese, wo dann die Proben dem Rande und der Mitte der Platine entsprechen.

Versuche über das sicherste Verfahren zum Nehmen von Probirspänen sind mit der japanischen Münze Yen¹⁾ angestellt, welche 900 Taus. Silber enthält. Aus Werkblei nimmt man wohl aus einem Barren einen mehr breiten als hohen Ausschnitt, walzt denselben dünn, zerschneidet die Folie in kleine Stücke und mengt dieselben gut zusammen.

5. Schöpf- und Granulirprobe (Tiegelprobe), die den mittleren Durchschnittsgehalt am sichersten angebende Probe. Schmelzen der Barren von Legirungen edler Metalle in einem Graphittiegel, Umrühren mit einem Eisen- oder Thonstabe, Heraufholen einer flüssigen Probe mittelst kleinen Schöpflöffels von der Sohle des Tiegels und Ausgiessen in dünnem Strahle in ein mit warmem Wasser gefülltes kupfernes Gefäss, welches ersteres durch einen Besen in langsam rotirende Bewegung versetzt wird, oder gleich Ausgiessen durch einen Reiserbesen und sorgfältiges Trocknen der Granalien. Legirungen unedler Metalle (z. B. Werkblei²⁾ werden nach dem Einschmelzen unter Kohlenstaub wohl direct auf eine Eisenplatte ausgegossen (S. 6). Bei silberhaltigem Gold ergab die Granulirprobe einen geringeren Gold- und einen höheren Silbergehalt als die Barrenprobe.³⁾

Für die Herstellung von Münzen nimmt man folgende Proben: Barrenprobe von den zu legirenden Metallen; Granalien- oder Tiegelprobe von der eingeschmolzenen Legirung; Stockprobe von Ausschnitten der fertigen Münzen; Cessalienprobe von den, z. B. innerhalb 4 Wochen, erfolgenden zusammengeschmolzenen fehlerhaften, ausschüssigen Münzen.

3. Zurichten des Probirgutes.⁴⁾ Die Zurichtung von Legirungen besteht in einem Ausplatten und Zerschneiden der dünnen Platten, oder es findet directe Benutzung der Granalien statt. — Bei Nichtlegirungen können folgende Operationen erforderlich sein:

Legirungen.

Nichtlegirungen.

1) B. u. h. Ztg. 1891, S. 72.

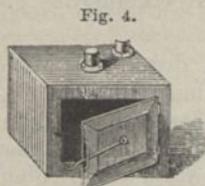
2) Ebend. 1869, S. 278 (Brixlegg)

3) Ebend. 1892, S. 432

(Janin). 4) Hierher gehörige Vorrichtungen sind u. a. aufgeführt in R. Muencke's illustr. Verzeichniss chem. Apparate 1894.

Nässprobe.

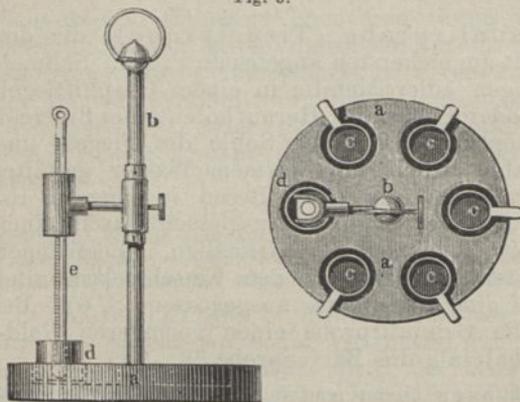
1. Bestimmung der Nässe (Nässprobe). Abwägen von Probirgut nach einem verjüngten Gewichte (Nässgewicht, z. B. in Freiberg 1 Centner = 75 g) in so viel Centnern oder Kilogrammen, als die betreffende Post wirkliche Centner oder Kilogramme enthält; Erwärmen der Abwaage in einer gestielten kupfernen oder eisernen Pfanne oder direct in der abnehmbaren Waagschale auf einem Gestelle über einem geheizten Ofen oder Kohlenbecken oder über dem Muffelofen oder im Sandbade¹⁾ unter Umrühren mit einem Spatel so lange, bis eine darüber gehaltene kalte Glas- oder Schiefertafel nicht mehr beschlägt und zwei Wägungen übereinstimmen, ohne dass bei Schwefelverbindungen Geruch nach schwefliger Säure entsteht und bei



raume, oder von zwei ineinander gesetzten Cylindern (Scheibler's Dampfapparat)⁵⁾;

Anwesenheit organischer Substanzen (Einhalten von Papier) deren Verkohlung eintritt; Auswägen bis auf 0,5–0,25 Pfd. — Zum Trocknen²⁾ bei 100° C. dienen neuerdings auch aus Aluminium³⁾ hergestellte Wasserbäder⁴⁾ mit durchlöchernten Querwänden in Gestalt von Kästen mit Wasser enthaltendem Zwischenraume (Fig. 4) oder von ineinander gesetzten kupfernen oder emaillirt-eisernen Näpfen (auch aus Aluminium) mit Wasser im Zwischenraume, oder von zwei ineinander gesetzten Cylindern (Scheibler's

Fig. 5.



sich das Rüdorff'sche⁷⁾ mit verstellbarer Gasheizung besonders empfiehlt.

Anwendung der von unten erhitzten Fresenius'schen Trockenscheibe *a* (Fig. 5) von Gusseisen — 25 cm im Durchmesser, 4 cm dick und von unten durch eine Wärmequelle zu erhitzen; *b* Handhabe, 36 cm hoch; *c* Messingschälchen mit numerirtem Stiele; *d* Gehäuse mit Kupferfeile gefüllt zur Aufnahme des Thermometers *e* —, Luftbäder⁶⁾ und Trockenschränke (neuerdings aus Aluminium) und zuweilen Sandbäder, von denen

1) B. u. h. Ztg. 1888, S. 313 (Leadville). 2) Trockenapparate in Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 536 (Petersen); Chem.-Ztg. 1888, Nr. 102 (Kähler). Trockenschrank mit constanter Temperatur in Chem.-Ztg. 1886, S. 619 Winkler's Maassanalyse 1888, S. 21. 3) Chem.-Ztg. 1893, Nr. 3 (Bornemann). 4) Abzugsvorrichtung für Wasserbäder in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 100 (Winkler). Klement's Wasserbad mit constantem Niveau in Fresen. Ztschr. 1883, S. 396. Raikow's continüirliches Wasserbad in Chem.-Ztg. 1889, Nr. 7. 5) Dingl. polyt. Journ. 223, 312. Muspratt's Chem. 3. Aufl. 5, 1635. 6) Bunsen's Luftbad mit Temperaturregulator in Kerl's Grundr. d. Eisenprobirkunst 1875, S. 3. Raulin's Wärmeregulator in Dingl. polyt. Journ. 227, 263. Trockenapparate in R. Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 372. 7) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 67. R. Muencke's Verzeichniss u. s. w. 1894, S. 331.

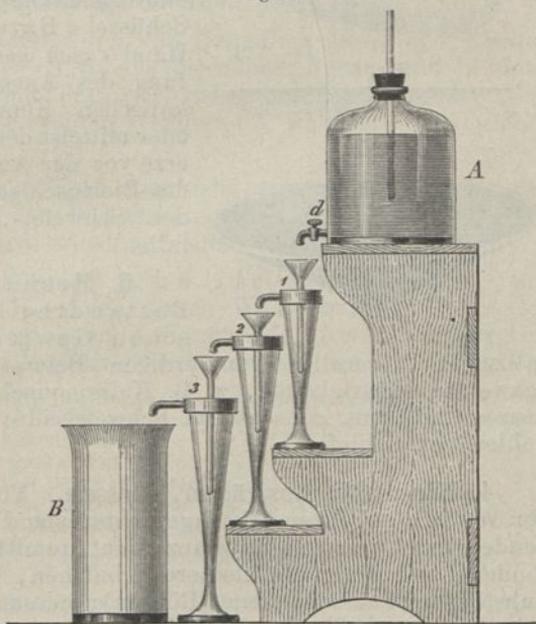
2. Feinreiben der getrockneten Masse unter thunlichster Vermeidung des Stäubens in einem bedeckten Mörser oder auf einer gusseisernen flachen Reibschale mit einem Reiber.¹⁾

Feinreiben.

3. Sieben²⁾, seltener in Haar- als Messingdrahtsieven von verschiedener Maschenweite (z. B. bei weniger werthvollen Erzen mit 14—20 Löchern, bei werthvolleren mit 28—32 Löchern und mehr pro Centimeter), wobei spröde Substanzen ohne Schwierigkeit durchs Sieb zu bringen sind, solche mit geschmeidigen Beimengungen aber einen ausgeplatteten Rückstand auf dem Siebe hinterlassen (z. B. Erze mit gediegen Silber und Kupfer, Geschmeidigglaserz, Bleikörner in Schlacken und Lechen, Gold- und Silber enthaltende Krätzen (S. 3) u. s. w.); dann entweder bei harter Gangart (Quarz) wiederholtes Aufreiben des Siebfeinen mit der Siebgröße, bis Alles durchs Sieb hindurchgegangen oder bei weicher Gangart Wägen und Probiren des Rückstandes für sich auf einmal (z. B. silberreichen Rückstand) und des Siebfeinen für sich, nachdem dasselbe auf Glanzpapier gemengt und noch wiederholt durch ein grobes Sieb hindurchgelassen, dann Berechnung des Gesamtgehaltes. Verpacken des zum Probiren fertigen Materials in Holzbüchsen, Gläsern oder Leinwandsäckchen. Zur Aufnahme der Probemehle und Probeposten beim Einwägen zum Probiren dienen wohl sogenannte Mehlscherben aus gewöhnlichem Thone von 80—100 mm äusserem Durchmesser unten, 100—120 mm oben und 40—45 mm Höhe (Ungarn).

Sieben.

Fig. 6.



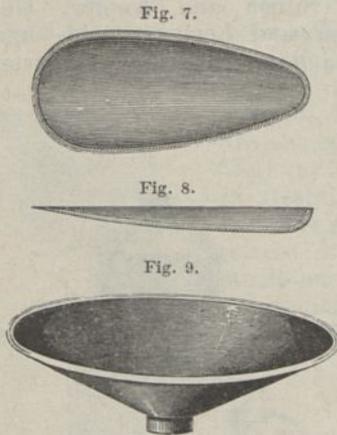
Das Messingsiebgewebe befindet sich zweckmässig in einem Gehäuse von verzinnem Eisenblech oder Messing, welches in eine Trommel von gleichem Material passt. In den Ver. Staaten³⁾ verwendet man für Silbererze Siebe mit 70—80 Maschen auf den Linearzoll (29,2 mm). Für englische Kupferproben verwendet man Siebe mit 40—60 Maschen auf den Linearzoll.

4. Schlämmen zum Trennen specifisch schwererer Substanzen von leichteren (gerösteter Zinnstein, Goldkies u. s. w.) oder zur Er-

Schlämmen.

1) B. u. h. Ztg. 1887, Taf. 12, Fig. 11 u. 12. 2) Ebend. 1868, S. 422 (Handsieb von Josse); 1868, S. 429 (Classirtrommel). Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 698 (Schüttelmaschine). 3) B. u. h. Ztg. 1888, S. 313.

zielung eines gleichmässigen Kornes (Smalteproben) durch Aufführen der gehörig zerkleinteten Masse in Wasser in einem Becherglase, Absetzenlassen und Abgiessen der feinen Trübe; oder im Schulz'schen Schlämmapparate (Fig. 6), indem man aus der Mariotte'schen Flasche *A* durch *d* Wasser auf das zu Schlämmende im Spitzglase 1 fliessen lässt, wo sich dann in den Gläsern 2 und 3 verschiedene Korngrössen und das Feinste im Becherglase *B* absetzt; ferner durch Sichern in einem hölzernen Sichertroge¹⁾ (Fig. 7, 8) von 420—470 mm Länge,



160—210 mm Breite und 35—40 mm Tiefe oder auf einer muldenförmigen Schaufel von 400 mm Länge und gleicher Breite (cornische Zinnerzprobe). Zum Verwaschen von Golderzen dient in Amerika u. s. w. eine hölzerne lackirte oder blecherne Schüssel (Batea, Fig. 9), welche auf der Hand rasch gedreht wird. Zuweilen Prüfung des Ausgeschlammten nach physikalischen Kennzeichen mittelst Loupe oder mittelst des Löthrohrs (z. B. Silbererze vor der Ansiedprobe zur Normirung des Bleizuschlages nach anwesenden fremden Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen).

5. Mechanische Trennung der Bestandtheile nach dem specifischen Gewicht.²⁾ Zur Trennung metallischer Mineralien von erdigen Beimengungen dienen specifisch schwerere Flüssigkeiten, z. B. Kaliumquecksilberjodid, borowolframsaures Cadmium, concentrirte Schwefelsäure zur Trennung der Steinkohlen von Schiefer u. s. w.

Wägen und Messen.

4. Ein- und Auswägen, Messen. Vor jeder Wägung Prüfung der Waage auf ihren Gleichgewichtszustand und Aufthun der zu wägenden nicht warmen Substanz nicht unmittelbar auf die Waagschale, sondern auf geeignete kleinere Schälchen, Uhrgläser (hygroskopische Substanzen in verschlossenen Röhren); jedesmalige Arretirung der Waage beim Auf- und Abnehmen von Gewichten und rasches systematisches Wägen dadurch, dass man stets das nächst niedrigere Gewicht bis zur Herstellung des Gleichgewichtes auflegt; Umschalen behufs genauester Wägung; richtiges Wägen bei auch nicht im Gleichgewichte befindlicher Waage dadurch, dass man die abzuwägende Substanz auf die eine Waagschale legt, auf die andere Tarirstoffe (Zinnfolie, Schrot, Kornblei u. s. w.) bis zum Gleichgewichte, die Waage arretirt, die abgewogene Substanz fortnimmt und dafür Gewichte bis zum Gleichgewichte auflegt, welche dann das richtige Gewicht angeben.

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 127 (Siebenbürgen). 2) Goldschmidt, Verwendung von Kaliumquecksilberjodidlösung (Thoulet'sche Flüssigkeit) zu mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. Stuttgart 1881. Fresen. Ztschr. 21, 240 (Klein). Beibl. zu den Ann. Chem. u. Phys. 7, 325 (Gisevius). Gerlach, spec. Gew. von Salzlösungen in Chem. Industr. 9, 241.

1. Einwägen, und zwar a) pulverförmigen Probirgutes. Ausschütten desselben getrocknet auf Glanzpapier, Ausbreiten in spiralförmigen Windungen mit dem Probenlöffel, Zusammenziehen in radialen Streifen nach der Mitte, Herausnehmen von Masse mit dem Probenlöffel von unten nach oben aus dem Häufchen; Aufziehen der mit den Gewichten auf der linken Waagschale versehenen Waage und Ausschütten des Inhalts des Löffels bei leisem Klopfen an dessen Stiel auf das Schälchen der andern Waagschale bis zum Gleichgewichte, nachdem bei zu viel jedesmal unter Arretirung der Waage das Nöthige wieder herausgenommen. — Abwägen grösserer Mengen auf einem mit Kornblei oder Schrot tarirten Uhrglase, bei hygroskopischen Substanzen in 12—14 cm langen und 8—10 mm weiten zugekorkten Glasröhren, welche erst mit dem Inhalte, dann nach Ausschütten einer entsprechenden Probemenge wieder gewogen werden.

Einwägen.

b) Legirungen. Herstellung von Granalien (S. 7) oder kleiner Streifen oder Splitterchen (S. 6) aus denselben, Ansammeln in einer Glas- oder Kupferschale und Transportirung derselben mit der Pincette auf das Schälchen der rechten Waagschale, während die Gewichte auf der linken liegen.

c) Zuschläge. Das Wägen geschieht minder genau entweder direct auf dem Schälchen der Waagschale, wenn dieses von der Substanz nicht angegriffen wird, sonst auf einem tarirten Uhrglase.

2. Auswägen der Könige u. s. w. Aufsetzen des Königs mit der Pincette auf das Schälchen der linken Waagschale und der Gewichte auf die rechte, indem beim Auflegen oder Abnehmen der Gewichte die Waage jedesmal arretirt werden muss.

Auswägen.

Auswägen und procentales Angeben des Metallgehaltes auf den fiskalischen Hütten zu Freiberg u. s. w. bei Abrundung geringerer Gewichtsgrössen pro Ctr. à 100 Pfd. trockenes Erz:

bei Au von 0,0005 zu 0,0005 Pfd. (0,25 g),	} durch alle Gehaltsstufen.
.. Ag bis 0,25 Pfd. von 0,005 zu 0,005 Pfd. (2,5 g),	
.. Ag mit über 0,25 bis zu 2 Pfd. von 0,01 zu 0,01 Pfd. (5 g),	
.. Ag von mehr als 2 Pfd. von 0,02 zu 0,2 Pfd. (10 g),	
.. Pb von 5 zu 5 Pfd.	
.. Cu „ 1 „ 1 „	

3. Messen der Zuschläge, z. B. bei silberfreiem Kornblei für die Ansiedeprobe in geachteten grösseren, mit Nummern auf dem Stiele versehenen Probelöffeln oder in einer an der Seite mit einem Stöpsel geschlossenen Glasröhre, deren anderes Ende einen mit Skala versehenen Holzcyliner aufnimmt.

Messen.

5. Beschicken des Probirgutes. Entweder directes Einschütten des Probirgutes in das Probirgefäss (in Tuten mittelst Blechtrichters oder Mengkapsel) ohne alle Zuschläge (z. B. beim Rösten) oder Versehen desselben mit Zuschlägen in der Weise, dass

Modificationen.

1. das Probirgut zu unterst in das Probirgefäss kommt, darauf der Reihe nach die einzelnen Zuschläge, ohne dass unter Zeitersparung umgerührt wird, wo dann weniger leicht ein Aufblähen der Massen beim Erhitzen stattfindet (Beschickungen mit einem Kohlegehalte, z. B. Bleiprobe mit Pottasche, Mehl und Eisen);

Ohne Menggen.

Mengen im
Probir-
gefäße.

2. das Probirgut zu den bereits im Probirgefäße enthaltenen Zuschlägen gethan und Alles umgerührt wird, wenn kein Aufblähen in der Hitze zu befürchten (z. B. Bleiprobe mit Pottasche, Ansiedeprobe), oder eine innige Berührung der Substanzen erforderlich ist (Zinnprobe).

Mengen in
der Meng-
kapsel.

3. das Probirgut mit den Zuschlägen vor dem Einthun ins Probirgefäß in einer etwa 140 mm langen und 40 mm weiten kupfernen Mengkapsel (Fig. 10) mit einem Spatel gemengt und mittelst deren 20 mm weiten Schnabels unter Nachhilfe mit einem Borstenpinsel ins Gefäß gethan oder zuvor in einer Reibschale von Stein (Porzellan, Serpentin, Achat) oder Metall (Stahl, Gusseisen, Messing) innig zusammengerieben wird, wenn es sich z. B. um eine kräftige chemische

Fig. 10.



Fig. 11.



Reaction handelt (z. B. Eisenproben, Zinnproben). — Offene kupferne Mengkapseln (Fig. 11) mit Stiel dienen zum Mengen der Beschickung oder zur Aufnahme der Beschickungsbestandtheile hintereinander und zum Einschütten derselben in den im geheizten Windofen stehenden oder in einen sonst glühenden Tiegel (Bleiprobe, englische Kupferprobe u. s. w.).

II. Chemische Probirarbeiten.¹⁾

Trockene u.
nasse Pr.

6. Classification. Diese Arbeiten zerfallen in solche auf trockenem und nassem Wege und sind entweder Vorarbeiten (Rösten, Ansieden) oder Hauptarbeiten (Schmelzen u. s. w.).

Trockene
Opera-
tionen.

7. Arbeiten auf trockenem Wege. Dieselben werden entweder bei Temperaturen unter Schmelzhütte ausgeführt (Glühen, Brennen, Calciniren, Rösten) mit oder ohne Zutritt von Luft, oder in Schmelzhitze (Schmelzen), oder es sollen durch Hitze flüchtige Substanzen ausgetrieben und ihre Dämpfe zu Flüssigkeiten (Distillation) oder zu festen Körpern (Sublimation) condensirt werden.

Glühen.

1. Glühen, Brennen, Calciniren. Erhitzen ohne zu schmelzen: a) in einer neutralen Atmosphäre, zum Austreiben flüchtiger Substanzen (z. B. Wasser und Kohlensäure aus Eisenerzen und Galmei in Röst- oder Bleischerben), zum Verändern des Aggregatzustandes (z. B. Ausglühen von Gold- und Silberlegirungen vor dem Ausplatten, der Goldröllchen behufs des Sinterns u. s. w.);

b) bei Luftabschluss in bedeckten Tiegeln oder Tuten zur Zerlegung höherer Schwefel- und Arsenmetalle (Schwefel- und Arsenkies bei der trockenen Blendeprobe), zum Reduciren (Glühen von

¹⁾ Schema für Analysen von Schmelzerzen in Eng. and Min. Journ. 49, 178 (Doughtery). Winke für prakt. Laboratoriumsarbeiten in Stahl u. Eisen 1889, Nr. 7 u. 8.

Zinnstein mit Kohle) oder zum Arseniciren oder Desarseniciren (Nickel- und Kobaltprobe);

c) bei Luftzutritt auf Röstscherben (Aschenbestimmung von Brennmaterialien, Verbrennen von Bitumen im Kupferschiefer und Kohleneisenstein, Oxydation von Cementkupfer u. s. w.);

d) mit Reagentien zum Aufschliessen¹⁾ von in Säuren unlöslichen Substanzen, z. B. Silicate mit dem 4fachen eines Gemenges von 13 Kaliumcarbonat und 10 wasserfreiem Natriumcarbonat, oder nach Hempel mit Bleioxyd, oder nach Stolba durch Glühen mit Natriumcarbonat, dann Zusatz von Kochsalz oder Mengen der Probe mit 3 Thln. Fluornatrium, Bedecken mit 12 Thln. Kaliumbicarbonat oder Kochsalz. Das Aufschliessen geschieht in Platintiegeln oder bei Anwendung von Aetzkalkalien oder Nitraten in Nickeltiegeln.

Im Platintiegel aufgeschlossene Substanzen entfernt daraus de Koninck²⁾ durch Einstecken einer Platindrahtspirale in die geschmolzene Masse, nach dem Erstarren derselben Aufhängen des Tiegels mittelst eines die Drahtspirale fassenden Platindrahtes an dem Arm eines Stativs, so dass sich der Tiegelboden etwas über dem Stativring befindet; starkes kurzes Erhitzen des Tiegels, welcher dann auf das Dreieck herabfällt, während dessen Inhalt am Drahte hängen bleibt.

2. Rösten.³⁾ Erhitzen von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen bei Luftzutritt in solcher Temperatur, dass keine Schmelzung eintritt, wohl aber eine Oxydation stattfinden kann, bei welcher unter Verflüchtigung von schwefliger, arseniger, zuweilen auch antimoniger Säure Metalloxyde erzeugt werden sollen. Verfahren: Ausbreiten des pulverförmigen Probirgutes auf einem flachen, glatten, dünnwandigen Röstscherben (Fig. 12) von nicht sehr feuerfestem Thone von etwa 50—52 mm lichter Weite und 8—10 mm Tiefe — ausgestrichen mit Röthel, Kreide oder Braunstein und nöthigenfalls seitlich mit einem dieser Stoffe gezeichnet — in der Weise, dass von der Mitte nach dem Rande hin mittelst eines Spatels zur Vergrößerung der Oberfläche radiale Furchen hergestellt werden; Erhitzen des Scherbens in der Muffel des Muffelofens bei um so langsamer steigender Temperatur zum Glühen, je leichtschmelziger das Probirgut (Antimon- und Arsenmetalle sind meist leichtschmelziger als Schwefelmetalle, sehr leichtschmelzig Schwefelantimon, Bleisulfat und quecksilberhaltiges Fahlerz), wobei man bei offener Muffelmündung in diese eine niedrige, nach vorn sich fortsetzende Lage von sich berührenden Holzkohlenstückchen legt, welche in Gluth gerathend die Oxydationsluft erhitzen; Umdrehen des Scherbens von Zeit zu Zeit um 180°; Herausnehmen aus der Muffel, wenn das Glühen der Masse nachlässt und Beendigung der Oxydation, wenn die heisse Probe nicht mehr dampft, nicht mehr nach schwefliger oder arseniger Säure riecht und der Metallganz einer erdigen Beschaffenheit gewichen ist, widrigenfalls der Scherben nochmals bis zum Eintritt dieser Kennzeichen eingesetzt werden muss; Aufreiben des etwa

Rösten.

Fig. 12.



1) Fresen. Ztschr. 20, 496 (Hempel); 25, 378 (Stolba); 18, 569 (Platintiegel). Chem.-Ztg. 1885, Nr. 38. B. u. h. Ztg. 1883, S. 563; 1885, S. 291; 1887, S. 167, 441; 1890, S. 155 (Nickeltiegel). Behandlung von Platintiegeln in B. u. h. Ztg. 1888, S. 113 (Siebert). 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 569. 3) Chem. Vorgänge beim Rösten in Plattner's Röstprocesse. 1859. Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde. 2. Aufl. S. 18.

ein wenig gesinterten Röstgutes im Scherben mit dem etwa 16 mm dicken eisernen Knopfe *b* eines mit Holzhandhabe versehenen Röstspatels (Fig. 13) von 195 mm Länge, nachdem die Masse mit dessen stählerner Schneide *a* vom Rande abgelöst worden; noch ein- oder mehrmaliges fortgesetztes Rösten bei jedesmaligem vorherigen Aufreiben; dann Mengen der Masse mit 1—2 Vol. Holzkohlenpulver oder 20—25 Proc. Graphit, Glühendmachen des Scherbens

Fig. 13.



in der Muffel, wobei die in der Oxydationsperiode gebildeten Sulfate, Antimoniate und Arseniate zu Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen unter Entweichen von flüchtigen Oxydationsproducten reducirt werden (reducirendes Rösten), welcher erstere sich dann, nachdem aller Kohlenstoff verbrannt ist (zu erkennen an der Art des Glühens), unter Verlust von schwefeliger, arseniger und antimoniger Säure wieder in Oxyde umwandeln, denen sich aber stets neugebildete Sulfate, Antimoniate und Arseniate zugesellen, welche, wo es auf möglichst vollständige Röstung ankommt (z. B. bei Kupfererzen, weniger bei Bleierzen), nur durch noch 2—3 mal wiederholtes Aufreiben des Probirgutes, Einmengen von Kohle und Glühen bis nach vollständig verbrannter Kohle entfernt werden können, wobei aber zuletzt immer noch geringe Mengen von Sulfaten zurückbleiben; Mengen des hinreichend erkalteten Röstgutes in einem eisernen Mörser mit 20—50 Proc. Ammoniumcarbonat, Bildung eines conischen Häufchens aus der Masse auf dem Röstscherven, Bedecken desselben mit einem leeren Röstscherven und rasches Glühen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt, wo dann die letzten Antheile Schwefelsäure im Röstgute als Ammoniumsulfat verflüchtigt sind (Blei- und Wismuthsulfat werden durch Ammoniumcarbonat nur unvollständig zerlegt); Herausnehmen, Erkaltenlassen und Aufreiben der Probe im Mörser. — Modificationen: Bei strengflüssigen Erzen u. s. w. (z. B. Kupferkies) Zusatz von Kohlenpulver oder Graphit zum rohen Röstgute behufs Abkürzung der Röstzeit; sehr langsames Erhitzen Dämpfe entlassender, leichtflüssiger Substanzen (z. B. quecksilberhaltiges Fahlerz); Steigerung der Rösttemperatur nicht mehr als nöthig zur Verminderung der Metallverluste (z. B. an Silber und Gold), welche besonders bei Antimon, Arsen und Zink enthaltenen Erzen u. s. w. entstehen.

Schmelzen.

3. Schmelzen. Versetzen des Probirgutes für sich (z. B. Werkblei beim Abtreiben) oder mit Zuschlägen in den flüssigen Zustand, wobei sich die erfolgenden Producte (Metallkönig oder Regulus, Speise, Stein, Schlacke) nach dem specifischen Gewichte übereinander absetzen und entweder nach dem Erkalten und Zerschlagen des Thon- schmelzgefäßes getrennt (z. B. Blei- und Kupferproben in Tuten, Silber- und Goldproben in Tiegeln) oder in noch flüssigem Zustande in eiserne oder bronce Ausgüsse ausgegossen werden, in denen alsdann die Separation stattfindet (z. B. Bleiprobe im eisernen Tiegel, Ansiedeprobe); zuweilen Einziehen flüssiger oxydischer Substanzen unter Zurücklassung eines Metallkornes in die porösen Gefäßwände (z. B. Werkbleiabtreiben und Kupfergaarmachen auf der Kapelle).

Nach dem Zwecke des Schmelzens unterscheidet man:

Schmelz-
arten.

a) Oxydirendes Schmelzen, wobei als Oxydationsmittel aufzutreten können: der Sauerstoff der Luft und alsdann Erforderniss von offenen Gefässen (Kapellen, Ansiede- und Röstscherben) im Muffelofen erhitzt (z. B. Abtreiben von Werkblei, Gaarmachen des Kupfers auf dem Scherben, Kobalt-, Nickelprobe); Sauerstoff abgebende Zuschläge, alsdann Zulässigkeit offener oder bedeckter Gefässe (Tiegel, Tuten), sowie der Muffel-, Wind- und Gebläseöfen (Salpeter bei der cornischen Kupferprobe und bei der Chromprobe, Bleioxyd bei Brennmaterial-, Silber- und Goldproben) oder beide zugleich (Ansiedeprobe, Gaarmachen von Schwarzkupfer auf dem Scherben). Die erzeugten Oxyde werden seltener von dem porösen Schmelzgefässe (Kapelle) aufgenommen, als für sich (Ansieden von silberarmem Blei) oder durch zugeschlagene Solvirungsmittel (Borax, Glas u. s. w.) verschlackt.

b) Reducirendes Schmelzen. Selten für sich allein ausgeführt mit Reductionsmitteln (Kohle, Mehl, Colophonium, Cyankalium u. s. w.), als gleichzeitig mit Flussmitteln (Pottasche, Soda) zur bessern Ansammlung der reducirten Metalltheilchen (z. B. aus Bleiglätte, Weissbleierz) oder mit Reductions-, Fluss- und Solvirungsmitteln (Borax, Glas, Phosphorsalz) und alsdann bei gleichzeitiger Anwendung einer gewissen niedrigen Temperatur, bei welcher sich ein Metalloxyd reduciren soll, während schwerer reducibare Metalloxyde sich gleichzeitig mit anwesenden Erden verschlacken (z. B. Proben für geröstete Blei-, Kupfer- und Zinnerze). — Anwendung von Muffel-, Wind- und Gebläseöfen, sowie geräumiger Schmelzgefässe (Tuten und Tiegel) wegen Aufblähens der Schmelzmassen durch Bildung von Kohlenoxydgas, welches sich oberhalb des Gefässes entzündet (Flammen der Proben); Normirung der Schmelzzeit gewöhnlich vom Aufhören des Flammens an.

c) Solvirendes Schmelzen. Seltener für sich in Anwendung (Smalteprobe, Lechprobe), als in Verbindung mit einem oxydirenden (S. 15) oder reducirenden Schmelzen (S. 15).

d) Präcipitirendes Schmelzen. Zerlegung von Schwefelmetallen (Blei-, Wismuth-, Antimonprobe) oder von Arsenmetallen (Probe für Blei- und wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze) durch Eisen, wobei durch passende Zuschläge entweder die Entschwefelung der Metalle begünstigt (Pottasche, Soda, schwarzer Fluss) oder auf die Verschlackung erdiger u. s. w. Beimengungen hingewirkt wird (Borax, Glas, Alkalien).

e) Mischendes Schmelzen, zur Herstellung von Legirungen durch Zusammenschmelzen von Metallen (Gold und Silber bei der Quartation).

f) Umschmelzen, zur Hervorbringung einer anderen Gestalt des Probirgutes, z. B. bei der Granalienprobe (S. 7).

g) Saigerschmelzen (Saigern). Ausschmelzen leichtschmelziger Stoffe aus strengflüssigeren (Schwefelantimonprobe).

4. Sublimiren und Destilliren. Erhitzen des Probirgutes für sich oder mit Zuschlägen in Tiegeln, Röhren oder Retorten zur Verflüchtigung von Substanzen und Condensation der Dämpfe als Sublimate (Fliegenstein, Schwefelblumen, Realgar) oder Destillate (Quecksilber, Zink) in passenden Vorlagen.

Sublimiren
u. Destilliren.

Nasse
Arbeiten.Gewichts-
analytische
Proben.

8. Arbeiten auf nassem Wege.¹⁾ Dieselben können folgende sein für:

1. Gewichtsanalytische Proben.²⁾

a) Auflösen des Probirgutes³⁾ in Säuren in mit einem Uhr-
glase bedeckten Porzellanschalen⁴⁾, Bechergläsern oder im
Glasbauchkolben (Fig. 14), welcher stehend mit Trichter
bedeckt angewandt oder geneigt gelegt wird zur Verhütung
eines Spritzens aus dem Halse heraus; Erhitzen des Ge-
fäßes auf dem Sandbade oder Wasserbade, auf einer Eisen-
platte, über freiem Feuer oder auf einem Drahtgitter über
der Lampe, bis vollständige Lösung erfolgt ist oder ein
Erzspuren u. s. w. nicht mehr zeigender Rückstand bleibt.

Fig. 14.

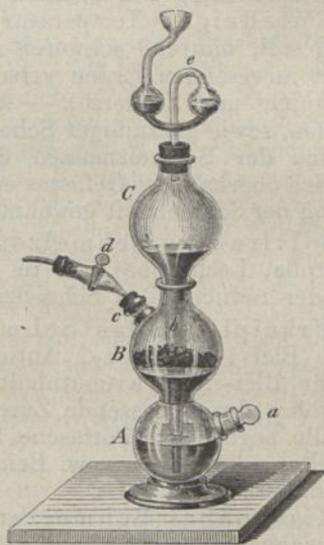


Glasgefäße⁵⁾ aus 76,6 SiO₂, 6,6 K₂O, 6,7 Na₂O, 9,5 CaO, 0,06
Al₂O₃, FeO, MnO sind u. A. von Leyboldt's Nachfolger in Köln
zu beziehen. Nach Weber⁶⁾ enthalten widerstandsfähige Gläser 71,10 SiO₂, 1,90
Al₂O₃, 9,75 CaO, 6,70 K₂O, 10,55 Na₂O. Manche Gläser enthalten 0,095—0,446 Proc.
Arsen.⁷⁾ Faber's Stifte⁸⁾ zum Schreiben auf Glas erhält man durch Zusammen-
schmelzen von 4 Thln. Walrath, 3 Thln. Talg und 2 Thln. Wasser bei Zusatz von Blei-

Fig. 15.



Fig. 16.



weiss, Mennige oder Berlinerblau. Porzellantiegel lassen sich dadurch numeriren, dass man eine mit Lavendelöl zu feinstem Brei angeriebene Masse aus feingepulverter Kieselsäure, Mennige, Borsäure und einem färbenden Metalloxyd mittelst Haarpinsels aufträgt und nach dem Trocknen unter der Muffel einbrennt⁹⁾, oder

1) Gerätschaften für nasse Proben sind u. A. zu beziehen von Dr. Rob. Muencke in Berlin (Illustr. Verzeichniss chem. Apparate 1894), von Warmbrunn, Quilitz & Co, von Rohrbeck und von Kähler und Martini, sämmtlich in Berlin. 2) Analytisch-chemische Werke von Rose-Finkener, Fresenius, Rammelsberg, Classen, Bolley, Post, Böckmann, Ment-schutkin, Killiani, Medicus u. A. 3) Winkler, Maassanalyse 1888, S. 22. 4) Porzellan-schalen, unter der Glasur grün gefärbt zur Erkennung weisser Niederschläge, sind u. A. von Kähler und Martini in Berlin zu beziehen (Fresen. Ztschr. 1889, S. 673). 5) Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 257. 6) B. u. h. Ztg. 1892, S. 120. 7) Fresen. Ztschr. 1889, S. 613. 8) Eng. and Min. Journ. 1888, Vol. 45, Nr. 25. 9) Fresen. Ztschr. 1884, S. 42 (Reinhardt).

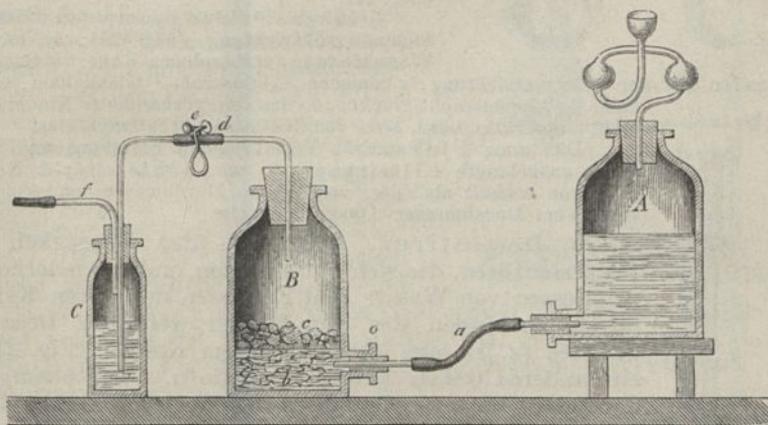
man beschreibt Porzellantiegel mit einer Platinchloridlösung, 1 g Metall in ca. 30 ccm Flüssigkeit enthalten.

Verfahren zum Aufschliessen von Schwefelmetallen: Abdampfen der Lösung zur Trockne in einer Porzellanschale, Erhitzen derselben über der Lampe zum Verbrennen des Schwefels, Digeriren des Rückstandes mit wenig Säure, Zusatz von Wasser, vorsichtiges theilweises Filtriren, nochmalige Behandlung des Rückstandes mit Säure, Eindampfen, abermaliges Verbrennen von Schwefel u. s. w. — Bei erforderlichem Luftabschlusse Anwendung eines Kolbens *a* (Fig. 15) mit Kautschukpfropf *b* und bei *f* geschlitztem und bei *e* mit einem Glasstäbchen geschlossenen Kautschukrohre *cd* nach vorherigem Einwerfen von einigen Körnchen Natriumbicarbonat, oder ohne Kautschukventil Einleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure.

b) Abdampfen der Lösung in dem Glaskolben¹⁾ (schwedische Kupferprobe, Bleisulfatprobe) oder in der bedeckten Porzellanschale im Sandbade, auf der Lampe oder im Wasserbade.

c) Fällung entweder der filtrirten oder nicht filtrirten Lösung, oder bei einer eingedampften trockenen Masse Befeuchten derselben mit wenig Säure, Aufkochen nach einiger Zeit mit Wasser, Filtriren u. s. w.

Fig. 17.



Zur Fällung mit Schwefelwasserstoff²⁾ dient zweckmässig der Kipp'sche Apparat (Fig. 16):

C Glaskugel zur Aufnahme von verdünnter Schwefelsäure aus dem Trichterrohre *e*, welche durch den Ansatz *b* in die Glaskugel *A* tritt, darin emporsteigt, mit Schwefeleisen oder Schwefelcalcium in der Kugel *B* in Berührung kommt und das Gas entwickelt, welches durch das Hahnrohr *d* im Tubulus *c* (auch zum Einfüllen von Schwefeleisen dienend) austritt. *a* Tubulus zur Entleerung von *A*. — Debray's Apparat (Fig. 17):

A Gefäß für verdünnte Schwefelsäure mit Sicherheitsrohr und mit Kautschukrohr *a*. *B* Gefäß mit einer so hohen Schicht Glassplitter *b*, dass das darauf liegende Schwefeleisen sich über der Oeffnung *o* befindet. *d* Glasröhre mit Quetschhahn *e*. *C* Waschgefäß. *f* Gasableitungsrohr. Beim Oeffnen des Hahnes *e* fließt Säure aus *A* in *B* und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff; bei geschlossenem Hahne wird die Flüssigkeit wieder aus *B* nach *A* zurückgedrückt. Durch höhere Stellung von *A* lässt sich der Gasdruck verstärken. Arsenfreies Schwefelwasser-

1) Gegen chemische Einflüsse und Temperaturwechsel widerstandsfähigere Gefässe aus Jenaer Glas liefert neuerdings die Firma Kaehler & Martini in Berlin. 2) Sonstige neuere Apparate in Chem.-Ztg. und Ztschr. f. angew. Chem. B. u. h. Ztg. 1889, S. 90.

stoffgas erfolgt beim Durchleiten des mittelst Schwefeleisens erzeugten Gases durch 2—3. Soda- oder Schwefelnatriumlösung enthaltende Vorlagen oder aus arsenfreiem krystallisirten Schwefelnatrium und verdünnter Schwefelsäure, welche die Probe im Marsh'schen Apparat bestanden hat. — Statt durch Schwefelwasserstoff kann die Fällung auch zuweilen durch unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) geschehen, welches aus kochender, mit Salzsäure angesäuerter Lösung Ag, Hg, Bi, Cu, Pt, Au und As als Schwefelmetalle, aus starksaurer Lösung Cd, Sb und Sn unvollständig und Pb gar nicht fällt.¹⁾ Die Lösung des Salzes verändert sich leicht.²⁾

d) Filtriren. Gewöhnliches Verfahren auf einem mit Papierfilter versehenen, nöthigenfalls mit Uhrglas bedeckten Trichter³⁾ mit 60° Wandneigung, oder rascheres Filtriren mit Wasserluftpumpe⁴⁾ oder comprimierter Luft.⁵⁾

Fig. 18.

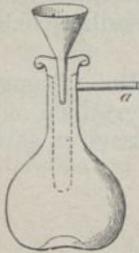


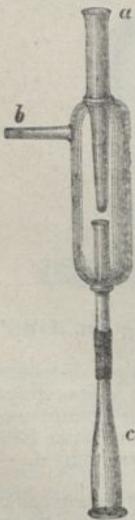
Fig. 19.



Fig. 18, Filtrirvorrichtung mit Wasserluftpumpe, mit *a* zu verbinden. Filtrirkolben oben mit einer durchlöchernten Kautschukplatte zur Aufnahme des Trichters versehen, darunter (punktirtes) Reagenzglaschen zum raschen Absaugen von etwas Flüssigkeit; Aussüssen des Rückstandes⁶⁾ mit der Spritzflasche⁷⁾ (Fig. 19).

verbunden mit

Fig. 20.

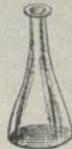


Finkener's Saugpumpe von Glas hat folgende Einrichtung (Fig. 20): *a* mit der Wasserleitung verbundenes Rohr; *b* Saugrohr, verbunden mit der Filtrirvorrichtung; *c* conisches Abflussrohr. Glaskolben, welche beim Umkippen nicht glucken, so dass ein vorhandener Niederschlag nicht aufgerührt wird, sind von Reinhardt⁸⁾ empfohlen.

Das nach Finkener's Verfahren mit Salzsäure und Flusssäure ausgelaugte Filtrirpapier⁹⁾ von Schleicher & Schüll in Düren enthält als Filter von 5½ cm Durchmesser nur 0,00004 g, von 15 cm Durchmesser 0,00025 g Asche.

e) Decantiren. Abgiessen der Flüssigkeit von Niederschlägen, die sich gut absetzen, unter wiederholtem Aufgiessen von Wasser und Entlassen des festen Körpers durch Umkippen des mit Wasser gefüllten Decantirgefäßes (z. B. aus geradwandigem Kolben, Fig. 21) in ein anderes Gefäß (Tiegel, Schale u. s. w.) behufs des Trocknens u. s. w. (gefälltes Kupfer und Gold, durch Kochen mit Säure gereinigter Zinnstein) oder Abfiltriren des Niederschlages und nöthigenfalls auch des nach dem

Fig. 21.



Abgiessen der Decantirwässer bleibenden Absatzes.

f) Trocknen der Niederschläge.¹⁰⁾ Trocknen des Filters im mit Papier überdeckten Trichter im Luft- oder Wasserbade, oder des aus dem Trichter genommenen zusammengeklappten Filters erst zwischen Fließpapier,

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 807. 2) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 83. Fresen. Ztschr. 1887, S. 140. 3) Hirsch'scher Trichter in Chem.-Ztg. 1889, Nr. 7. 4) Fresen., quant. Analyse 1871, S. 97. Dess. Ztschr. f. analyt. Chem. 2, 359; 4, 46; 1875, S. 308. 5) Fresen. Ztschr. 16, 92. Dingl. polyt. Journ. 225, 81, 105. 6) Bunsen, Auswaschen der Niederschläge in Fresen. Ztschr. 8, 174. Wahl, continuirliches Auswaschen in Chem.-Ztg. 1887, S. 4 u. Dingl. polyt. Journ. 264, 84. 7) Stahl u. Eisen 1890, S. 884; 1891, S. 239. Chem.-Ztg. 1883, Nr. 4. Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 602. 8) Stahl u. Eisen 1886, S. 150. 9) Fresen. Ztschr. 16, 59; 18, 246, 260. B. u. h. Ztg. 1883, S. 273. 10) Mürrle in Pflorheim liefert sehr zweckmäßig combinirte Destillirapparate und Sandbäder mit Dampf- und Lufttrockenschränken (z. B. in Berliner Bergakademie). Bestimmung der Niederschläge ohne Filtriren, Auswaschen und Trocknen in Fresen. Ztschr. 1877, 157; 1879, S. 14.

dann im bedeckten Röstscherben im Muffelofen (Bleiprobe mit Schwefelsäure).

g) Glühen der Niederschläge. Erhitzen der Substanz, wenn solche nicht auf dem getrockneten Filter¹⁾ gewogen wird, mit dem

Fig. 22.

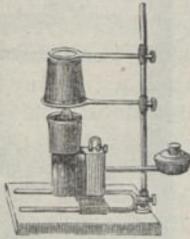
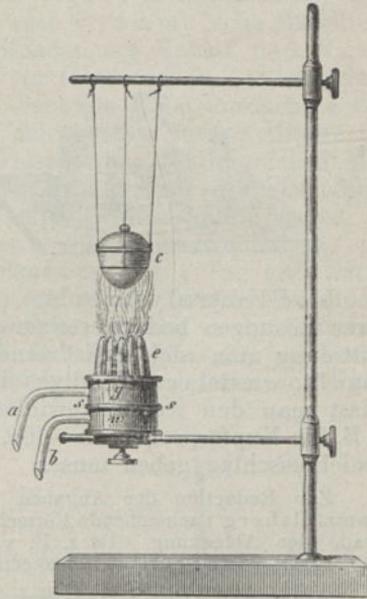


Fig. 23.



Filter im bedeckten Röstscherben, dann nach abgehobenem Deckel, oder vorsichtiges Abnehmen des Niederschlags vom Filter, Verbrennen des letzteren aufgerollt und mit Platindraht umwickelt über der Flamme oder direct auf dem Deckel eines Platintiegels oder im Röstscherben, Glühen des Rückstandes nebst Filterasche im Röstscherben (Fig. 12) im Muffelofen oder im Platin- oder Porzellantiegel über einem Bunsen-Finkener'schen Brenner mit regulirbarem Gas- und Luftzutritt, einer Muencke'schen Gaslampe²⁾ mit Drahtkegel über der Brennermündung bei reichlichem Luftzutritt, einer Berzelius'schen Spirituslampe³⁾ (Fig. 22) oder einer Gebläselampe⁴⁾ (Fig. 23) oder einem Gasolinbrenner⁵⁾ u. a. von Barthel.

Fig. 23. *s s* Scheidewand zum Abschluss des Windraumes *w* vom Gasraume *g*. *e* fünf Argandbrenner, deren Innenröhren bis in *w*, die Aussenröhren nur bis in *g* reichen. *a* Rohr für Leuchtgas, *b* für Gebläseluft. *c* Tiegel.

Glühegrade: Anfangendes Glühen 525, dunkle Rothgluth 700, anfangende Kirschrothgluth 800, stärkere Kirschrothgluth 900, vollkommene Kirschrothgluth 1000, Dunkelorange (Gelbrothgluth, Safrangelb) 1100, helles Glühen 1200, Weissgluth 1300, starke Weissgluth 1400, blendende Weissgluth 1500—1800° C.

Nöthigenfalls Erkaltenlassen des Tiegels, der Schale u. s. w. im Exsiccator⁶⁾, mit Phosphorsäureanhydrid, Aetzkali, Schwefelsäure oder Chlorcalcium versehen. Am stärksten ziehen erstere drei Reagentien Wasser an, weniger Chlorcalcium und Aetznatron.⁷⁾

1) Fresen. Ztschr. 1875, S. 323. Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 427 (de Koninck).

2) Dingl. polyt. Journ. 224, 617; 225, 83. Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, 200, 209.

3) Spirituslampen für hohe Temperaturen in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 98; 1889, Nr. 9 (Rosenlecher); Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 598 (Herbst).

4) Gebläselampe von Muencke in Dingl. polyt. Journ. 231, 265; dessen Patentgaslampe ebend. 225, 83.

5) B. u. h. Ztg. 1892, S. 193, 390. Thonindustr.-Ztg. 1890, Nr. 27.

6) Pollack's Exsiccator in Chem.-Ztg., Rep. 1887, Nr. 33; v. Frühling in Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 629.

7) Fresen. Ztschr. 1884, S. 515; 1887, S. 628. Dingl. polyt. Journ. 241, 157.

Exsiccatoren: Fig. 24. *a* mattgeschliffene Glasplatte. *b* Glasglocke. *c* Behälter mit Schwefelsäure u. s. w. *d* Schälchen mit der zu trocknenden Substanz. — Fig. 25. *a* Glaszylinder mit aufgeschliffenem Deckel *b*. *c* Mit Drahtnetz zu bedeckende Oeffnung. *d* Behälter für Schwefelsäure u. s. w.

Fig. 24.

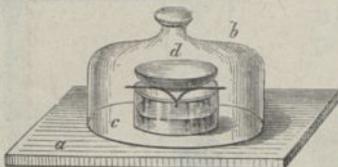
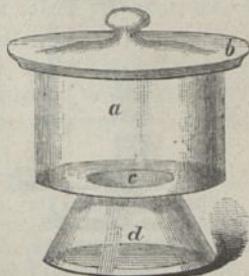


Fig. 25.



h) Elektrolysiren.¹⁾ (S. 1.) Zur Fällung der Metalle aus ihren Lösungen bedarf es einer gewissen Stromstärke, zu deren Ermittlung man sich meist eines Voltameters²⁾ bedient und dann angiebt, wieviel ccm Knallgas in 1 Minute entwickelt werden. Auch misst man den Ausschlagwinkel eines Galvanometers³⁾, welches z. B. für Kupferproben 35—40°, für Nickel- und Kobaltproben 45—60° Nadelausschlag geben muss.

Zur Reduction der Angaben beider Instrumente aufeinander kann nach Rammelsberg nachstehende Formel dienen: Stromstärke = $76,6 \cdot \text{tg } v$, worin v die Grade der Ablenkung. Ist z. B. $v = 54$, so liefert der Strom im Voltmeter $76,5 \cdot \text{tg } 54 = 76,5 \cdot 1,376 = 105,26$ ccm Knallgas von 0° und 760 mm Druck.

Auch wird die Stromstärke in Ampère angegeben. (Die Einheit der Stromstärke heisst Ampère, die der elektromotorischen Kraft Volt, die Einheit des Widerstandes Ohm.)

Zur Hervorbringung des elektrischen Stromes werden angewandt:

1. Galvanische Batterien⁴⁾, namentlich die verschiedene elektromotorische Kraft zeigenden Elemente von Meidinger (2 Elemente liefern 0,3, 4 E. 0,4 und 6 E. 0,7 ccm Knallgas in 1 Min.), Bunsen (1 Element = 1,86 Volt), Grove (= 1,81 Volt) und Daniell (= 1,079 Volt). 2 Meidinger-Elemente = 0,015, 3 E. = 0,026, 4 E. = 0,034, 5 E. 0,040, 6 E. = 0,046 Amp. — 1 Amp. = 10,436 ccm Knallgas bei 0° und 760 mm Druck = 19,69 mg Kupfer = 67,1 mg Silber in 1 Minute.

2. Thermoelektrische Säulen. Sicherer und anhaltender als die häufiger Reparaturen veranlassende Clamond'sche Säule⁵⁾ wirkt

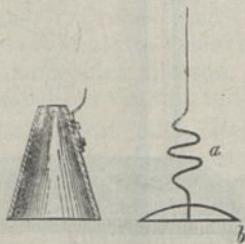
1) Apparate, Geräthschaften u. s. w. in Classen's Elektrolyse 1892, S. 7—65 u. in Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 24, 83, 107. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Bd. 3, S. 778; Bd. 4, S. 1486. Kerl, Fortschr. in der Probirk. 1887, S. 17. B. u. h. Ztg. 1883, S. 399 (Kilian); 1892, S. 273; 1893, S. 108 (Rüdorf). Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 197. Iron 1892, Nr. 1027 (Handelselektrolyse). Elektrolyse von pyrophosphorsäuren Doppelsalzlösungen in Fresen. Ztschr. 1889, S. 581 (Brand). Elektrolyse von Metallsulfocyaniden in B. u. h. Ztg. 1891, S. 185 (Frankel). 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 196, 296. 3) B. u. h. Ztg. 1880, S. 203. 4) Ebend. 1883, S. 389 (Kilian). 5) Ebend. 1875, S. 155, 251, 306; 1883, S. 399. Dingl. polyt. Journ. 215, 427; 239, 303.

die neue Gülcher'sche¹⁾, welche zwei frisch angesetzten, hintereinander geschalteten grossen Bunsen'schen Elementen an Wirksamkeit gleichkommt. Eine aus 128 Elementen bestehende Noë'sche Säule hat eine elektromotorische Kraft von ungefähr 2 Daniell'schen Elementen. Heimel's Säule hat eine elektromotorische Kraft von 0,18 Volt und einen inneren Widerstand von 0,009 Ohm.

3. Magneto- und dynamo-elektrische Maschinen.²⁾ Auf Braubacher Hütte z. B. verwendet man eine Gramme'sche Maschine, welche bei 70° Nadelausschlag in 7 Stunden 1 g Kobalt und Nickel und in 4 Stunden 1 g Kupfer fällt. Die von Classen im Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen benutzte Dynamomaschine von Siemens & Halske liefert bei 1000 Umdrehungen in der Minute bis 60 Ampère Stromstärke bei 10 Volt Polspannung. Mit solchen Maschinen kann gleichzeitig eine grössere Anzahl Analysen ausgeführt werden, jedoch nur dann, wenn die Dampfmaschine im Gange ist.

4. Accumulatoren.³⁾ Dieselben, von Classen zuerst empfohlen, können, ein Vorzug von Dynamomaschinen, Tag und Nacht in Thätigkeit sein und geben einen schöneren Metallniederschlag. Beide Electricitätsquellen haben sich bereits vielfach in Laboratorien von Unterrichtsanstalten, Hütten und Fabriken Eingang verschafft. Besondere Anwendung haben namentlich die Accumulatoren von Farbaky und Schenek⁴⁾ gefunden.

Fig. 26. Fig. 27.

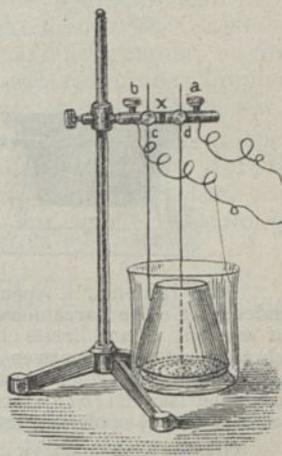


Als Unterlagen⁵⁾ für das elektrolytisch auszuscheidende Metall wendet man an:

1. Platinkegel (Fig. 26), welche von etwa 20 g Gewicht mit dem negativen Pol (Kathode) verbunden werden, während mit dem positiven Pole (Anode) eine unten in einen Ring *b* (Fig. 27) endigende Spirale *a* in Verbindung steht. Bei geringeren Metallgehalten kommen auch kleine Platincylinder, deren Kanten vor einander stossen, zur Anwendung.

Für jede Elektrode ist entweder ein besonderes Gestell vorhanden, oder man bedient sich zweckmässiger eines Muencke'schen Gestelles⁶⁾ (Fig. 28), dessen Arm

Fig. 28.



1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 65, 150; 1891, S. 198, 207, 211; 1892, S. 27, 189. Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 548. Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 29. 2) Classen, c. l. S. 19. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Bd. 4, S. 1489. B. u. h. Ztg. 1880, S. 203 (Braubach). 3) Classen, c. l. S. 32. Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, 2892. Chem.-Ztg. 1893, Nr. 7. Oesterr. Ztschr. 1889, Nr. 8. E. Hoppe, die Accumulatoren für Electricität. Berlin 1892. 4) Dingl. polyt. Journ. 257, 357. Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 674. B. u. h. Ztg. 1889, S. 206. 5) Classen, c. l. S. 56. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Bd. 4, S. 1493. Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 2892. B. u. h. Ztg. 1889, S. 206. Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 83. 6) B. u. h. Ztg. 1889, S. 33.

durch ein nicht leitendes Stück Hartgummi x unterbrochen und in zwei Theile getheilt ist, deren einer a die positive, der andere b die negative Elektrizität an den Drähten d und e aufnimmt. Bei Classen's neuer Anordnung des Platinkegels werden Anode und Kathode an einer Glasstange¹⁾ befestigt. Zur gleichzeitigen Anstellung mehrerer Proben sind u. a. Vorrichtungen von Malapert²⁾ und Siemens & Halske³⁾ angegeben.

2. Platinschalen. Dieselben kommen namentlich für grössere Mengen Flüssigkeit in Anwendung.

Herpin⁴⁾ setzt eine Platinschale A (Fig. 29) auf ein Metallgestell B , welches in leitende Verbindung mit dem negativen Pol gebracht wird, während die mit dem positiven Pol verbundene Spirale aus Platin C in die zu elektrolysirende Flüssigkeit eintaucht. Lenoir⁵⁾ setzt zwei Schalen unter Belassung eines Zwischenraumes ineinander, bringt das Elektrolyt dazwischen und setzt die äussere Schale mit dem positiven, die innere mit dem negativen Pol in Verbindung. Classen benutzt als negative Elektrode eine Platinschale, als positive eine in die Flüssigkeit eintauchende Scheibe von durchlöcherter Platinblech.⁶⁾

3. Platintiegel für geringere Flüssigkeitsmengen.

Fig. 29.

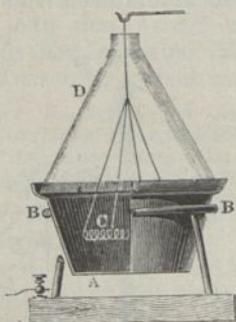
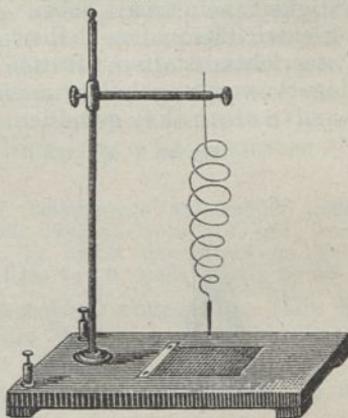


Fig. 30.



Bei Finkener's Apparats⁷⁾ (Fig. 30) setzt man den die Flüssigkeit enthaltenden, mit einer durchlöcheren zweitheiligen Glasplatte zu bedeckenden Platintiegel auf ein auf einem Brette befestigtes Platindrahtgewebe, welches durch seitliche Schraube mit dem negativen Poldraht verbunden ist, während das in die Flüssigkeit eintauchende, an einer Drahtspirale befestigte Platinblech mit dem positiven Pol verbunden ist. Riche⁸⁾ setzt in einen Platintiegel einen Platinkegel, an welchen sich das Metall niederschlägt.

Die Niederschläge auf der Elektrode werden meist ohne Unterbrechung des Stromes im Fällgefässe mit viel Wasser, dann ausserhalb des Gefässes mit Wasser und Alkohol wiederholt ausgewaschen und im Luftbade oder einer erhitzten Schale, ohne dass die Elektrode dieselbe berührt, getrocknet. Das Ende der Reaction erkennt man entweder durch Herausnehmen einer Probe und Prüfung derselben mit Schwefel-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 196. 2) Fresen. Ztschr. 26, 56. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Bd. 4, S. 1493. 3) Chem.-Ztg. 1885, S. 449, 1259. 4) Dingl. polyt. Journ. 217, 440. 5) Fresen. Ztschr. 28, 63. 6) Classen, c. 1. S. 56. 7) B. u. h. Ztg. 1889, S. 33. 8) Fresen. Ztschr. 21, 116. Dingl. polyt. Journ. 243, 248.

wasserstoff oder Schwefelammonium oder durch Wasserzusatz im Fällgefäße und Beobachtung, ob noch auf dem Platin Metall niedergeschlagen wird.

2. Volumetrische oder maassanalytische Proben¹⁾ (S. 1).

Bestimmung einer in Lösung versetzten Substanz aus dem Volumen der Lösung eines anderen in Lösung befindlichen Körpers, welcher mit ersterem eine bestimmte Reaction hervorbringt und dessen Wirkungswerth (Titer) für die Volumeinheit seiner Lösung (titrirte Flüssigkeit) bekannt ist, wo dann aus der verbrauchten Menge der Normalflüssigkeit der gesuchte Gehalt durch Rechnung sich ergibt. Die Endreaction, zuweilen nur durch eine Aenderung einer noch besonders hinzugesetzten Substanz (Indicator) zu bemerken, kann sich kundgeben:

Maassanalytische Proben.

Endreaction.

a) bei Sättigung einer Base oder Säure mit der Normallösung (Sättigungsanalysen) an eintretender Farbenänderung oder Entfärbung der an und für sich (Cyankalium-Kupferprobe) oder durch einen Indicator (Lackmus, Rothholz u. a.) gefärbten Lösung (Säuren, Alkalicarbonate);

b) bei Fällung (Fällungsanalysen) des zu bestimmenden Körpers mittelst der Normallösung durch Aufhören der Fällung (Gay-Lussac'sche Silberprobe) oder Veränderung eines hinzugefügten Indicators (Schaffner'sche Zinkprobe, Pelouze'sche Kupferprobe, Silber-Rhodanprobe), zuweilen durch Tupfproben (Zusammenbringen eines Tröpfchens Probe- und Indicatorflüssigkeit mittelst Glasstabes auf einer Porzellanplatte oder nebeneinander auf Filtrirpapier, so dass die Ränder ineinander fließen, oder Herabfließenlassen eines Tropfens Probeflüssigkeit über ein mit Indicatorsubstanz versehenes Papier u. s. w.);

c) bei Oxydation oder Reduction des zu ermittelnden Körpers (Oxydations- und Reductionsanalysen) mittelst der Normalflüssigkeit durch Auftreten oder Verschwinden gewisser Farben ohne zugesetzten Indicator (Chamäleonproben) oder mit solchem (Stärke bei Kupferproben, Braunsteinproben u. s. w.).

Die vorkommenden Operationen können sein:

a) Lösen, die Versetzung der Probesubstanz in löslichen Zustand, wie bei 1a (S. 16).

b) Die Herstellung der Titerflüssigkeit (Titerstellung), und zwar

a) durch Auflösen einer gewogenen Menge eines festen reinen Körpers und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volum, so

Manipulationen.

1) Literatur s. S. 2. — Zur Jodometrie in Chem.-Ztg. 1888, S. 789 (Mehn); desgl. Rep. 1888, Nr. 4 (Klaudi). Titrimethoden mit Ferro- und Ferridcyanallium in Chem.-Ztg. 1892, Nr. 78 (Luckow). Einfluss organischer Substanzen auf jodometrische Proben in Fresen. Ztschr. 1888, S. 488. Titerstellung des Chamäleons in B. u. h. Ztg. 1889, S. 131 u. Ztschr. f. angew. Chemie 1889, Nr. 4. Destillirapparat für jodometrische Arbeiten in Dingl. polyt. Journ. 266, 45 (Schütze). Jodometrie und schweflige Säure in Liebig's Ann. 242, 33. Einheit für maassanalyt. Messgefäße in Chem.-Ztg. 1891, S. 416 u. Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 461, 30. Knöfler's verbesserter Titirapparat in Chem.-Ztg. 1889, S. 561. Empfindlichkeit verschiedener Indicatoren, als: Curcuma, Cochenille, Congoroth, Methylorange, Phenolphthaläin u. Lackmus in Dingl. polyt. Journ. 266, 475 (Thomson). Methylorange als Indicator für Alkalien u. Säuren ebend. 243, 423. Congoroth für Säuren u. Basen in Chem.-Ztg., Rep. 1887, Nr. 28 u. 33; Industr.-Blätter 1887, S. 136, 184; B. u. h. Ztg. 1887, S. 305, 321. Phenolphthaläin, Dimethylanilinorange u. Phenacetolin in Winkler's Maassanalyse 1888, S. 23. Fresen. Ztschr. 1875, S. 324 (Rothholz).

dass sich unmittelbar der Wirkungswerth einer Volumeneinheit der Lösung ergibt, und zwar nennt man die Flüssigkeiten Normallösungen, wenn man so viel Gramm der Substanz zu 1 l aufgelöst hat, dass dieselben dem Atomgewichte des Körpers gleichen, und Zehntel-Normallösungen, wenn die einem Zehntel-Atomgewichte entsprechende Substanz zur Lösung genommen ist;

β) durch Auflösen einer ungewogenen Menge des festen Körpers zu einer entsprechend verdünnten empirischen Lösung, deren Wirkungswerth dadurch bestimmt wird, dass man dieselbe auf ein abgemessenes Volum einer Lösung mit bekannter Menge des zu ermittelnden Körpers bis zum Eintritt des Reactionsendes wirken lässt und aus dem verbrauchten Volum der empirischen Lösung deren Titer findet.

Fig. 31.

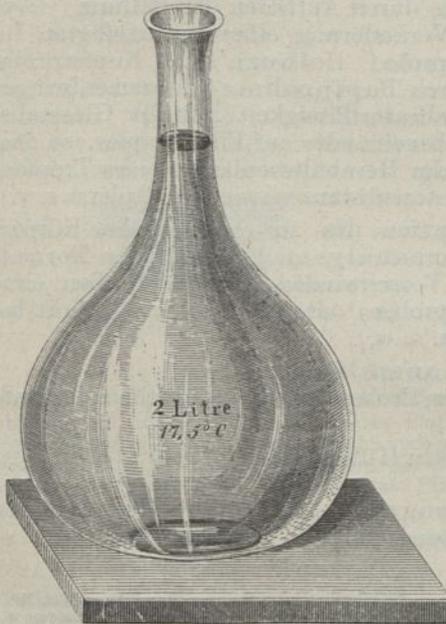
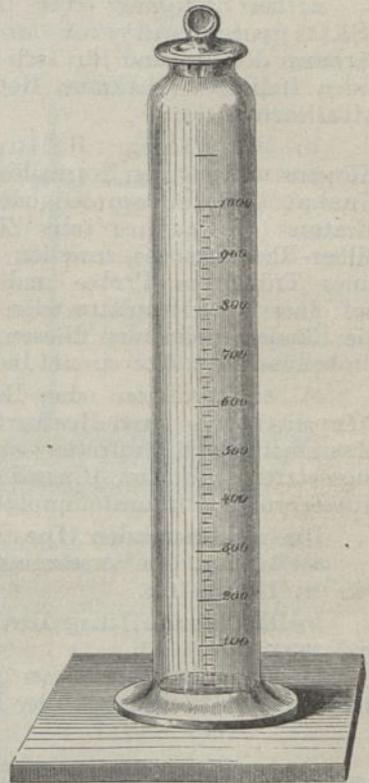


Fig. 32.



Veränderliche titrirte Flüssigkeiten müssen von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt geprüft werden. Nach Borntraeger¹⁾ macht Salicylsäure Stärkelösung, Lösungen von Natriumhyposulfit und Weinstein haltbar.

1) Dingl. polyt. Journ. 270, 527.

Selbst bei bedeutender Verdünnung der Titrirflüssigkeiten führt deren Ausdehnung zu Ungenauigkeiten und sind zur Vermeidung derselben von Schulze¹⁾ Correctionstabellen aufgestellt.

c) Das Abmessen und Titiren der Probeflüssigkeit. Man bedarf

α) Zum Abmessen²⁾: Stöpselmessflaschen (Fig. 31) bis zu einer Marke am Halse in 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ l und weniger (200, 100 ccm u. s. w.)

Fig. 33.

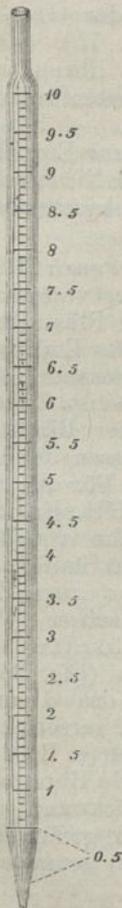
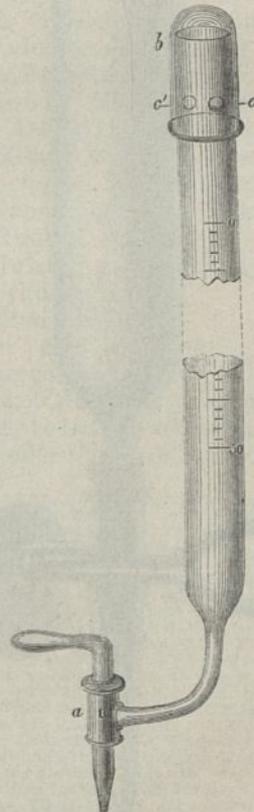


Fig. 34.



Fig. 35.



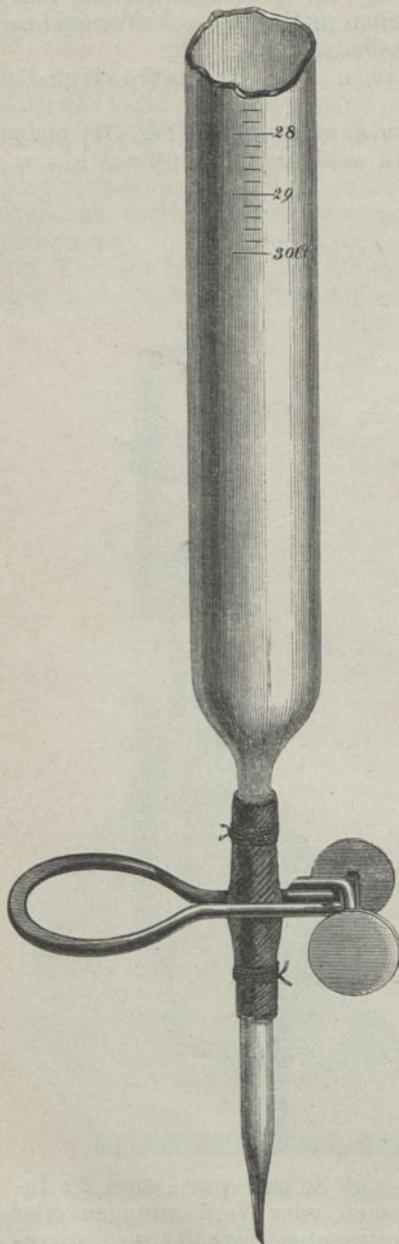
eingetheilt; Mischcylinder (Fig. 32) mit Stöpsel von 1 und 2 l Inhalt, in ccm eingetheilt, um Abmessungen oder Verdünnungen oder eine Mischung von Flüssigkeiten in bestimmten Verhältnissen vorzunehmen; Pipetten, und zwar Messpipetten (Fig. 33), in ganze und

1) Fresen. Ztschr. 1882, S. 167.

2) Stative, Büretten, Pipetten u. s. w. in Muencke's

illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 241.

Fig. 36.



Zehntel ccm getheilt, oder Vollpipetten (Fig. 34), bis zu einer Marke eine gewisse Anzahl ccm enthaltend, zur Ueberführung von bestimmten Mengen Probeflüssigkeit in ein Becherglas, einen Kolben u. s. w., wobei das untere Ende der Pipette entweder an die Gefäßwand gehalten wird (p. à l'écoulement), z. B. bei der Pipette für die Zehntellösungen der Gay-Lussac-Silberprobe (Fig. 75), oder frei ist (p. à l'écoulement libre), wie bei der Gay-Lussac'schen Hauptpipette (Fig. 73). — Stohmann's Heberpipette zur Entnahme klarer Flüssigkeiten über Niederschlägen weg oder giftiger, übelriechender u. s. w. Flüssigkeiten.

β) Beim Titriren: Büretten¹⁾, zum Abmessen der verbrauchten Anzahl ccm titrirter Flüssigkeit, welche bis zum Eintritt der Endreaction daraus in das abgemessene Volum Probeflüssigkeit entlassen ist. Zweckmässiges Einklemmen zweier Büretten in ein Stativ zum Abmessen der Probe- und Normallösungen. Für alle Zwecke geeignet ist die Glashahnbürette (Fig. 35) mit Hahn *a* und Glocke *b* zum Schutze gegen Staub, an letzterer die Oeffnungen *cc'* zum Zutritt von Luft. Die einfachere Mohr'sche Quetschhahnbürette mit Kautschukquetschhahn (Fig. 36) ist unbrauchbar, wenn das Gummi als organischer Körper zersetzend auf die titrirte Flüssigkeit (z. B. Chamäleon) wirkt. Muencke's Bürette²⁾ hat eine weiss belegte Rückwand mit einem schmalen, dunkel gefärbten Streifen in der Mitte zur genauen Ablesung des Meniscus.

1) Stender's Glasfabrik in Lampspringe (Han-nover) liefert graduirte Glasgefäße mit in den Theilstrichen eingebrannter rother Emaille. König's Ventillbürette in D'ingl. polyt. Journ. 217, 134; Kleinert's Chamäleonbürette in Fresen. Ztschr. 1878, S. 183; Bürettenstativ in D'ingl. polyt. Journ. 222, 465; 223, Bürettenstativ in Chem.-Ztg. 1888, S. 470. Krupa's Ventillbürette in Oesterr. Ztschr. 1888, S. 167. Kühnlenz' Messflaschen mit Bürette in Chem.-Ztg. 1888, S. 722. Wolff's Bürettenchwimmer in Chem.-Ztg. 1889, Nr. 25. Bezugsquellen für Büretten u. s. w.: Ch. F. Geissler & Sohn in Berlin, Mechaniker Taig ebend., Zimmerstr. 5. 2) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 85.

3. Colorimetrische Proben.¹⁾

Dieselben beruhen darauf, dass gleiche Volumina gleich stark gefärbter Lösungen auch gleiche Mengen färbender Substanz enthalten; durch Vergleichung gleich stark gefärbter Flüssigkeiten unter Berücksichtigung des Volums schliesst man auf den Gehalt an dem zu bestimmenden färbenden Körper. Es kommen hierbei ähnliche Operationen vor, wie bei gewichtsanalytischen Proben: Lösen, Fällern u. s. w., ausserdem Vergleichung der gefärbten Probeflüssigkeiten mit Musterflüssigkeiten in Röhren oder oblongen Gläsern von bestimmten Querdimensionen; Abmessen der Lösungen in calibrierten Cylindern oder Porzellanmessuren u. s. w.

Colorimetr.
Proben.

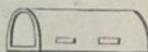
III. Probiröfen.

9. Allgemeines. Die Auswahl eines Probirofens²⁾ wird hauptsächlich bedingt durch die Höhe der zu erzielenden Temperatur und ob man darin eine oxydirende oder reducirende Wirkung oder nur ein Glühen, Schmelzen, Sublimiren oder Destilliren herbeiführen will, und unterscheidet man in dieser Hinsicht Muffel-, Zug- oder Wind-, Gebläse-, Sublimir- und Destilliröfen, deren Construction hauptsächlich durch das zu Gebote stehende Brennmaterial (festes flammendes oder glühendes, Leuchtgas, Benzindämpfe) variiert wird. Von Borchers³⁾ ist die Anwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben empfohlen. Ueber die Anordnung der Oefen und die Einrichtung von Probirlaboratorien⁴⁾ s. Kerl's Metallurg. Probirkunst S. 69.

10. Muffelöfen.⁵⁾ Dieselben enthalten als Haupttheil eine feuerfeste thönerne, seltener eine eiserne Muffel (Fig. 37), vorn offen, hinten geschlossen, der halbcylindrische Körper meist mit seitlichen Zuglöchern versehen, entweder fest mit Boden (Muffelblatt) verbunden oder lose darauf stehend, von aussen durch Glühe- oder Flammenfeuer erhitzt und

Classifica-
tion.Einrich-
tung.Anwend-
barkeit.

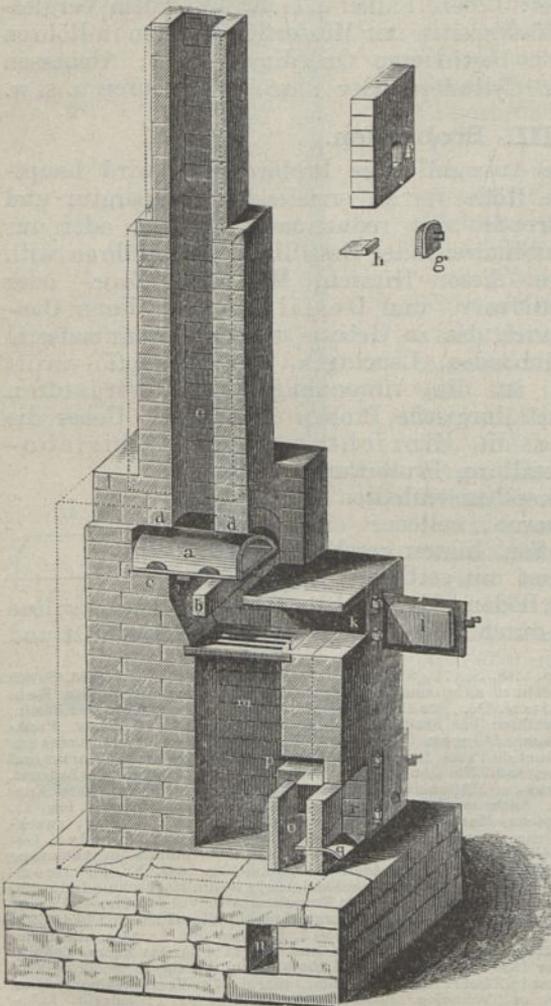
Fig. 37.



1) Colorimeter: Chem.-Ztg., Rep. 1888, S. 174 (Stockes); Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 365 (Jolles). 2) Probirofren, Muffeln u. s. w. sind u. A. zu beziehen von den Firmen Dr. Rob. Muencke, von Warmbrunn, Quilitz & Co., Rohrbeck und Wischeropp, sämmtl. in Berlin, Kgl. Sächs. Thonwarenfabrik Muldenhütten bei Freiberg in Sachsen (Muencke's illustr. Preisverzeichnis 1894, S. 272). 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1892, Heft 5. 4) Rivot, notes sur les laboratoires de l'école impér. des mines de Paris, Dupont. Münzwerkstätten, Probirlaboratorien und Münzwesen in den Ver. Staaten in Eng. and Min. Journ. 1870, Vol. 9, Nr. 20. Horowitz Laborat. in B. u. h. Ztg. 1871, S. 158. Bergwerks- u. Hüttenlaborat. des Massachusetts techn. Instit. in Eng. and Min. Journ. 1874, Vol. 17, Nr. 12. Aachener Probirlaborat. in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 21, 225. Die chemischen Laboratorien d. techn. Hochschule zu Aachen. Aachen 1879. Kolbe, zweckmässige Einrichtungen in Laborat. Leipzig, Barth, 1871 (Erdm. J. 1881, Nr. 1). Fresenius, Geschichte d. Wiesbadener Laborat. Wiesbaden 1873. Stork, des laborat. de chimie en Allemagne (de Bonn et de Berlin). Lyon 1876. Clausthaler Bergakademie in Chem.-Ztg. 1882, Nr. 48. Leonhardt, techn. Hochschule in Hannover (Hahn'sche Hofbuchhandlung); techn. Hochschule in Berlin, Berlin 1886; Missouri-Bergschule in Min. and scientif. Press, San Francisco 18-6, Vol. 53, Nr. 8; Pariser Bergschule in B. u. h. Ztg. 1882, S. 306, 329; 1892, S. 50; Laboratorium in Wiesbaden in Chem.-Ztg. 1884, S. 1539; Heidelberg in Chem.-Ztg. 1883, Nr. 48. Bluntschli, Lasius und Lunge, die chem. Laboratorien des Polytechnikums in Zürich. 1889. Breymann und Kirstein, das chem. Laboratorium d. Univers. Göttingen, Hannover 1890; metallurgisches Laboratorium der Royal School of Min. in Eng. 48, 733; Probiranstalt in Chester in Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 47; Versuchslaboratorium in Massachusetts in The Massach. Inst. of Technolog. Quarterly 1890, Vol. 3, Nr. 1; amerik. Laboratorien in: Egleston, Metallurgy of Silver, Gold and Mercury 1887, Vol. 1, p. 413; Abzugsvorrichtungen für Laboratorien in Chem.-Ztg. 1884, S. 1339; 1891, S. 1429. Stolberger elektrolyt. Labor. in Chem.-Ztg. 1893, Nr. 98. 5) J. Domeyko, Tratado de Ensayes tanto por la Via secca etc. 4. Edition. Paris 1889. S. 37. Muffel- und Windöfen der Plumbago Crucible Co. zu Battersea in Eng. and Min. Journ. 1878, Nr. 26, p. 443 (Vertreter C. F. Wischeropp in Berlin, Friedrichstr. 130). Silliman, Doppelmuffelöfen, ebend. 1876, Vol. 22, Nr. 17. Oefen in Leadville in B. u. h. Ztg. 1888, S. 313. Gas-, Tiegel- und Muffelöfen der Amerik. Gasofen-Comp. in New York in Iron 1890, Nr. 895. Ellis' Gebläsemuffelöfen in Chem.-Ztg., Rep. 1890, Nr. 3. Dessen Probirofren mit Benzinfeuerung in Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 155. Borchers' combinirter Ring- und Regenerativgasofen in Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 39. Dessen Muffelöfen mit Leuchtgasheizung und Regeneration in B. u. h. Ztg. 1893, S. 243. Hoskin's Benzinöfen von grosser Wirkung, zu beziehen von Kaehler & Martini in Berlin.

das Probirgut in Gefässen aufnehmend. Diese Oefen sind für Oxydationsprocesse (Rösten, Werkbleiabtreiben, Kupfergaarmachen u. s. w.) unbedingt erforderlich, eignen sich aber auch für Operationen, bei denen es nur auf Wärmeerzeugung ankommt (Glühen, reducirendes und solvirendes Schmelzen u. s. w.), insofern nur Temperaturen verlangt

Fig. 38.



werden, welche nicht viel über den Schmelzpunkt von Gold und Kupfer (etwa 1200°) hinausgehen (also nicht für Roheisenproben), nutzen jedoch in letzterem Falle das Brennmaterial weniger vollständig aus und sind lästiger zu bedienen, als Wind- und Gebläseofen, bei welchen die Probirgefässe direct in dem glühenden Brennmaterial stehen oder mit dessen Flamme in Berührung kommen. Probirgefässe ohne Fuss (Röst- und Ansiedescherben, Bleischerben, Kapellen) lassen die Hitze in Muffelöfen rascher zum Probirgut gelangen, als solche mit Fuss (Blei- und Kupfertuten). Die Oefen sind entweder fest gemauert (z. B. grössere Steinkohlenmuffelöfen) oder transportabel, indem die Muffel von Thonplatten oder einem mit feuerfester Masse ausgekleideten Eisenmantel umgeben ist (Münzöfen). Die Arbeiten bei Muffelöfen bestehen hauptsächlich: im Anheizen derselben, Leitung der Temperatur (stärkeres oder schwächeres Feuern, Regulirung des

Luftzutrittes, Oeffnen oder Schliessen der Muffelmündung mit Kohlen u. s. w.), in regelmässigen Schüren (wobei man das Brennmaterial hauptsächlich vorn auf dem Roste anhäuft und hinten nur eine dünne Brennmateriallage giebt), öfterem Lüften des Rostes (wobei durchfallende Asche zweckmässig in einen im Aschenfalle befindlichen Wagen gelangt, wie in der Berliner Bergakademie), Reparaturen (Auskleiden defect ge-

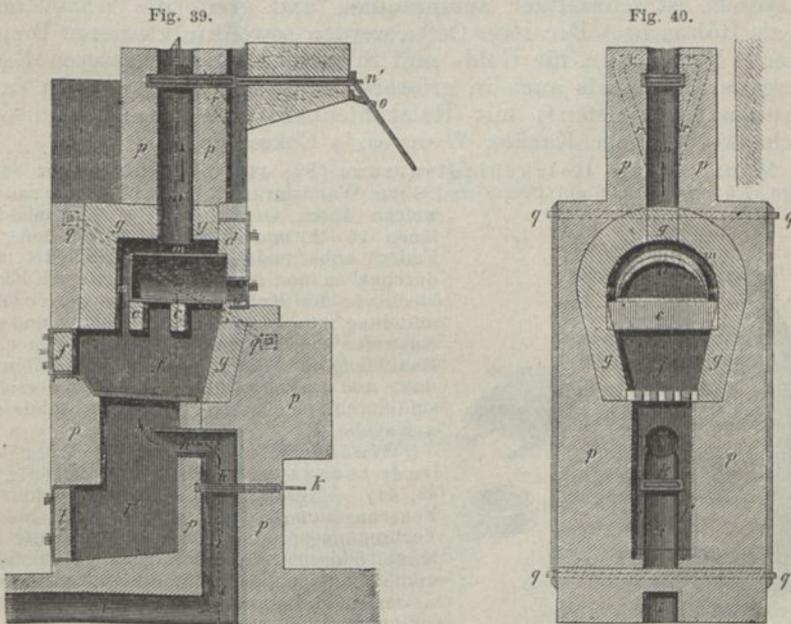
wordener Ofenwände, Verstreichen von Ritzen im Muffelblatt mit Thon, Reinigen oder Austhonen des unrein gewordenen Muffelblattes mittelst Kratze und aufgestreuten Pulvers von Thon, Kapellenasche, Kreide, gestossenen Probirscherben u. s. w.), Ein- und Austragen der Probirgefäße, Reinigen des Ofens nach beendigter Arbeit durch Ausziehen noch glühender Schlacken vom Roste und Offenlassen der Schürthür u. a.

Je nach der Befeuungsart lassen sich unterscheiden:

1. Oefen für festes flammendes Brennmaterial. Dieselben, gewöhnlich für Steinkohlenfeuerung mit Rost bei grösseren Dimensionen der Muffel angewandt, lassen eine bessere Regulirung der Hitze zu, als mit Glühfeuer geheizte Oefen, erfordern aber mehr Aufmerksamkeit in der Bedienung. Das Schüren geschieht entweder an der Vorderseite (Plattner's Ofen)¹⁾ oder an der Hinterseite (Schemnitz, Pübram)²⁾, bei welch' letzterer Einrichtung sich zwar der Arbeitsvorn Schürtraume abschliessen lässt und der vor dem Ofen Arbeitende weniger von der Hitze auszustehen hat, aber Letzterer, wenn es die Probe erfordert, nicht selbst momentan feuern kann.

Befeuungsart.

Steinkohlenöfen.



Plattner's Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Vorderseite (Fig. 38). *a* thönerne Muffel, 36,6 cm lang, 17,6 cm hoch und 34,2 cm weit mit 2,4 cm Ansteigen, auf dem Tragsteine *b* und 3 Füßen *c* ruhend; *d* Gewölbe bei 4,9 cm Zwischenraum zwischen diesem und den Ofenwänden von der Muffel. *e* Esse, 14,7 cm weit, 3—4 m hoch. *f* Muffelmündung, 12 cm weit und 14,6 cm hoch, durch einen mittelst eines Griffes (oder eines Thonpfropfens in einer Mittelöffnung) zu fassenden Vorsetzstein *g* verschliessbar. *h* Vorsetzstein für einen Schlitz (zum An-

Beispiele.

1) Freiburger Jahrb. 1842, S. 1. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1877, Taf. 12, Fig. 3—5.
2) Rittinger's Erfahr. 1857, S. 29. B. u. h. Ztg. 1876, S. 353; 1877, S. 61.

wärmen von Blechen u. s. w.) über der Muffel, meist aber fehlend. *i* Rost, 26,8 cm breit und 51,4 cm lang, 28,1 cm unter der Muffel. *k* Schürloch, 22 cm hoch und 26,8 cm weit. *l* Schürlochsthür. *m* Aschenfall, hinten 76,8 cm hoch und 26,8 cm weit. *n* ins Freie mündender Kanal von 22 cm Weite zur Luftzuführung unter den Rost durch den 9,8 cm weiten Zug *o* und *p* mit Schieber *q*. *r* Aschenfallthür, 26,8 cm breit und 34,2 cm hoch. — Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Hinterseite (Fig. 39, 40). *a* Muffel auf den Tragsteinen *c* und *c'* ruhend. *b* Muffelmündung. *d* Vorwand. *e* Rost. *f* Schürlochsthür. *f'* Feuerungsraum. *g* feuerfestes Futter. *h* *i* Luft aus dem Freien unter den Rost führender Kanal. *k* Register. *l* Aschenfallthür. *l'* Aschenfall. *m* die Muffel umgebender Flammenraum. *m'* Schlot (zweckmässig näher nach *d* hin zu legen, mit Register *n* *m'*, mit Hebel *o* zu stellen. *p* Schornsteinmauerwerk mit Zügen *r* zur Abführung des aus der Muffelmündung tretenden Rauches. *q* Verankerung. — Der Ofen der Pueblowerke in Colorado hat ebenfalls die Schüröffnung an der Hinterseite.¹⁾ — Waring's Muffelofen hat 2 Muffeln übereinander.²⁾ — Bei einem belgischen Muffelofen³⁾ liegt die Feuerung seitwärts unter der Muffel, die Flamme umgibt letztere in Zügen und entweicht nach unten in den Schornstein.

Holz-
kohlen- und
Cokesöfen.

2. Oefen für festes verkohltes Brennmaterial (Holzkohlen, Cokes). Cokes verlangen meist einen Rost unterhalb der Muffel und starken Zug, weniger die Holzkohlen, aber häufig ist auch für letztere ein Rost der gleichmässigeren Luftzuführung wegen vorhanden. Die Cokesasche ist schwieriger auszuräumen und greift die Wände mehr an, als Holzasche. Derartige Oefen werden sowohl in kleineren Dimensionen (Münzöfen für Gold- und Silberproben) zur besseren Regulirung der Hitze, als auch in grösseren in Anwendung gebracht (z. B. Schemnitzer Oefen⁴⁾ mit Holzkohlenbefeuerung von hinten oder durch zwei seitliche Kanäle, Weeren's Cokesöfen).

Beispiele.

Münzöfen für Holzkohlenbefeuerung (Fig. 41). *b* Thonmuffel von 14 cm Länge, 7,5 cm Höhe, 9 cm Breite und 8 mm Wandstärke, auf zwei Trallien ruhend, welche durch Oeffnungen des Eisenmantels, innen 15–20 mm dick mit feuerfestem, an Federn anhaftenden Thone ausgekleidet, hindurchgehen und an der Vorderseite ein Eisenblech vor der Muffelmündung tragen. *c* Oefenmündung zum Einwerfen der Kohlen und zum Austreten der Verbrennungsproducte in einen Rauchfang oder Blechschornstein. Muffelmündung und Luftzüge über und unter derselben sind durch Schieber oder Klappen zu schliessen. *a* Kapelle.

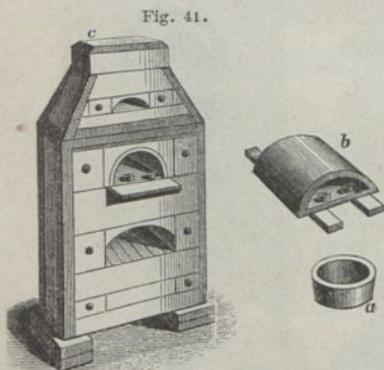


Fig. 41.

Weeren's Cokesmuffelofen der Berliner technischen Hochschule (Fig. 42, 43, 44). *A* grosser und *B* kleiner Ofen mit Feuerungsraum *a*, aus welchem die heissen Verbrennungsproducte nach Umspielung der Muffel *b* durch eine Oeffnung *c* im Muffelgewölbe aufsteigen, das Muffelgewölbe von aussen in dem Zwischenraum *d* erhitzen und durch Oeffnungen *e* des äusseren Gewölbes *f* in den Raum *g* und von da in die Esse *h* ziehen.

Gasöfen.

3. Oefen für Leuchtgasbefeuerung.⁵⁾ Gestatten bei reinlicher Arbeit eine sichere Regulirung der Temperatur; die Einführung des Gasmisches geschieht aus Brennern entweder an der Hinterwand (Perrot's Ofen) oder besser, zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze,

1) Eng. and Min. Journ. 1891, Vol. 52, Nr. 13.

2) Ebend. 1892, Vol. 54, Nr. 11.

3) Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1888, Nr. 16.

4) B. u. h. Ztg. 1876, S. 353; 1877, S. 61.

5) Ebend. 1870, S. 398; 1872, S. 335; 1889, S. 28.

Illustr. Verzeichniss chem. Apparate von Dr. R. Muencke in Berlin 1894, S. 230.

Fig. 42.

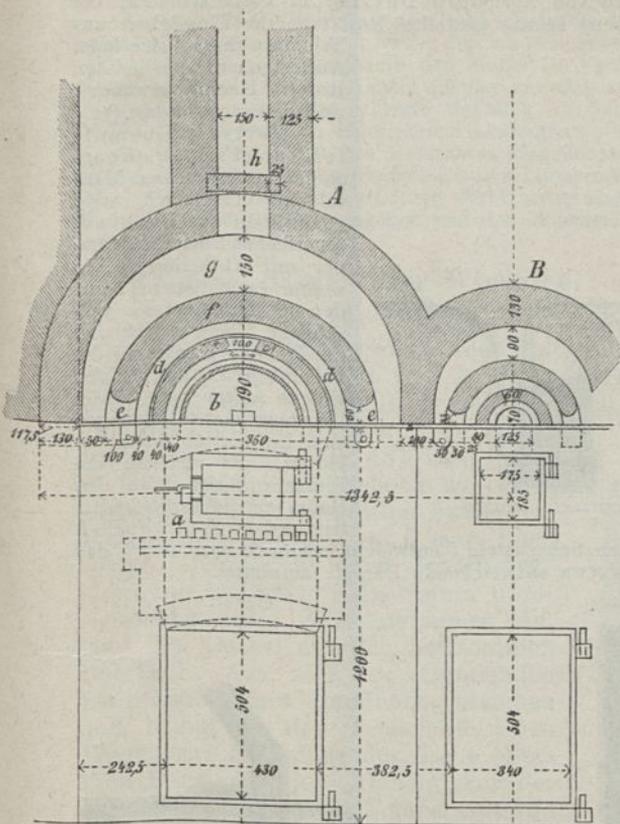


Fig. 44.

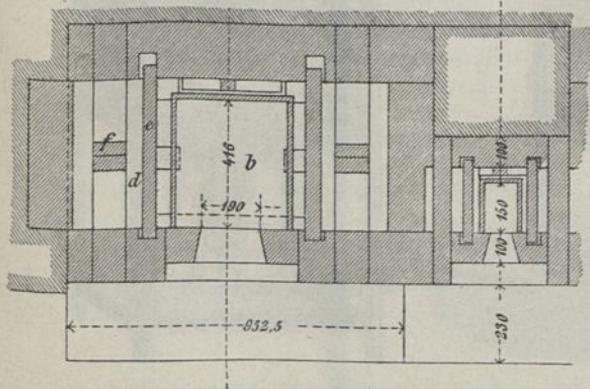
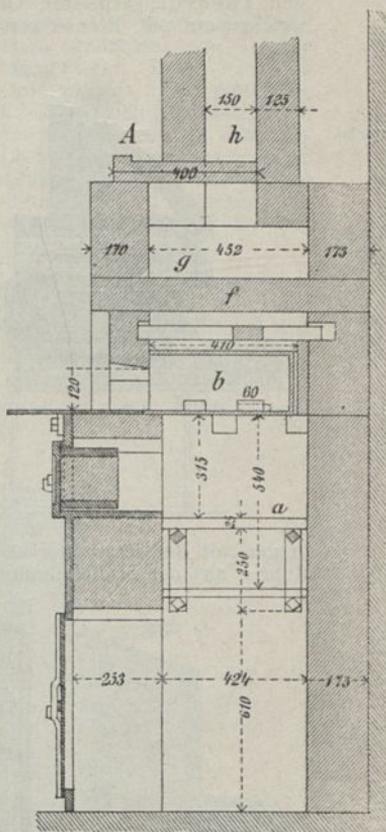


Fig. 43.

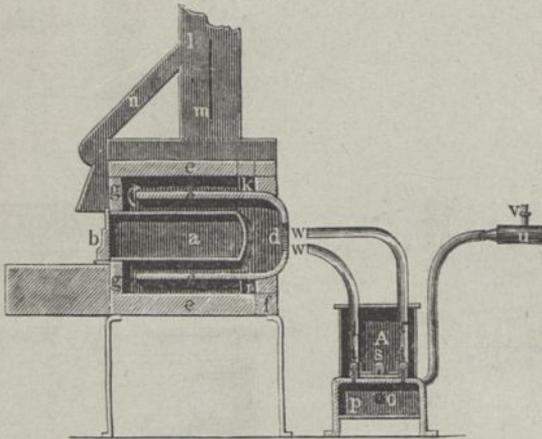


von unten, indem unter einem Schlitz im Boden mehrere Brenner nebeneinander stehen (Ofen von Lenoir und Forster in Wien, Ofen von Wiesnegg, Fletsher u. A.) oder gebogene Brennerrohre kreisförmig unter dem Ofen aufgestellt sind (Ofen der Sociéte genevoise pour la construction d'instruments de physique à Genève) oder zu dem von unten durch ein Rohr zuströmenden Gase durch eine Reibvorrichtung an

demselben Luft zugeführt wird (Ofen von Issem).

Billiger als solche Gasöfen sollen die mit Dämpfen von rohem Petroleum und Theeröl gespeisten Öfen von Andouin-Deville in Paris arbeiten, bei welchen auf mit Rinnen versehene schräg gestellte Roststäbe die Flüssigkeit aus

Fig. 45.



Beispiele.

Trichtern fließt, sich beim Auftreten auf den heissen Rost in Dampf verwandelt und dieser verbrennt.¹⁾

Perrot's Gasmuffelofen (Fig. 45). *a* Thonmuffel mit feuerfestem Mantel und Vorsetzer *b*. *efg* Ofenwände aus Blech mit feuerfestem Futter. *A* Brenner mit Abtheilung *p*, in welche Leuchtgas bei *o* aus der mit Manometer *v* versehenen Röhre *u* tritt und durch enge Kanäle in die Brennröhren *q* und *r* zieht, welche unten mit Schiebern *t* versehene Oeffnungen zum Luftzutritt haben. *w* Düsen, aus welchen die Flamme durch *d* in den Raum um die Muffel herum tritt und durch den Fuchs *k*

in den mit Register *m* versehenen Schornstein *l* entweicht, welcher auch durch das Rohr *n* aus der Muffelmündung etwa entweichende Dämpfe aufnimmt.

Fig. 46.

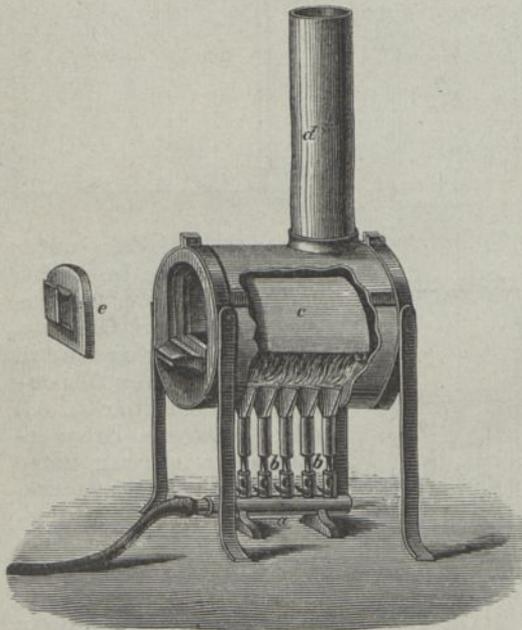
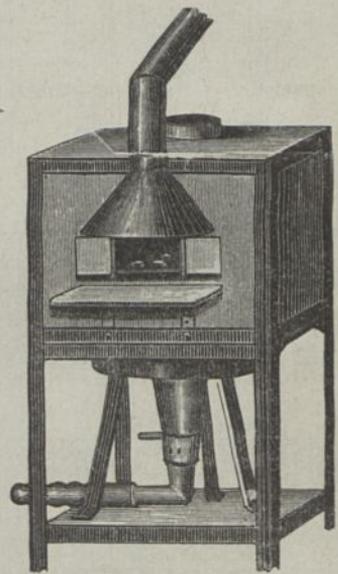


Fig. 47.



Wiesnegg's Ofen (Fig. 46): *a* Gaszuführungsrohr für 5 Brenner *b*, deren Hülsen sich zur Regulirung der Luftzuführung an Stiften drehen lassen. *c* Muffel,

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 21, 225. (Sonstige Literatur über Gas- und Benzinöfen S. 27.)

150 mm lang, 100 mm breit und 65 mm hoch. *d* Esse, 50 cm hoch. *e* Vorsetzer für die Muffelmündung.

Issem's Gasmuffelofen¹⁾ (Fig. 47). Das Leuchtgas tritt durch den horizontalen Arm eines Knierohres in den conisch erweiterten verticalen Arm, welcher mit einem Hohlringe unterhalb der Muffel in Verbindung steht. Innen aus dem Ringe strömt durch eine Anzahl Löcher das Gas aus und gelangt durch eine, der inneren Ringweite entsprechende Oeffnung im Boden des Muffelofens unter das Muffelblatt. Behufs zu regulirenden Luftzutrittes befinden sich unten in dem verticalen konischen Arme des Knierohres ringsherum Löcher, über welchen sich an einer Handhabe ein mit correspondirenden Löchern versehener Ring (Reiber) drehen lässt. Rainer²⁾ hat zur Verhütung der Wärmeausstrahlung in den Probirraum den Ofen mit einem Mantel umgeben und den Wärmeeffect durch Erwärmung der Verbrennungsluft erhöht.

11. Zug-, Tiegel- oder Windöfen. Dieselben können sein:

1. Windöfen für verkohltes Brennmaterial, bestehend aus einem runden, quadratischen oder oblongen Ofenschachte, an der Sohle durch einen Rost vom Aschenfalle getrennt, mit Deckel verschliessbar und unterhalb desselben durch einen engeren Seitenkanal

(Fuchs) mit der Esse in Verbindung, bald festgemauert (Fig. 48), bald transportabel und dann der Schacht aus einem Eisencylinder mit feuerfestem Futter versehen. Zweckmässig setzt man auch solche Cylinder in dann keiner Verankerung bedürftiges Mauerwerk unter Belassung eines Zwischenraumes ein, lässt den Deckel auf der horizontalen Oberfläche aus zwei zu trennenden Steintheilen mit Handhabe bestehen und bringt in den Aschenfall einen Wagen zur Aufnahme der Asche (Berliner Bergakademie). Abhängigkeit der Höhe der erreichbaren Temperatur von der Schachthöhe zwischen Rost und Fuchs, der Höhe des Schornsteins und der Qualität des Brennmaterials (bei Cokes höher als bei Holzkohlen), noch zu steigern durch einen vom Aschenfalle aus ins Freie mündenden Zugkanal oder durch Unterwind;

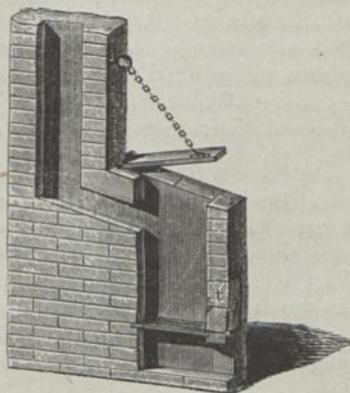
Regulirung der Temperatur durch einen Schieber im Fuchse oder in der Esse und der Aschenfallthür. Höchste Temperatur 4—6 cm über dem Roste, was beim Einsetzen von Tiegeln zu berücksichtigen. Soll während des Schmelzens im Ofenschacht im Fuchse Werkblei abgetrieben werden, so muss ein Loch im Deckel behufs des Luftzutrittes geöffnet werden.

Die Arbeiten in solchen Windöfen können sein:

a) Einsetzen der Probirgefässe mit Hand, und zwar je nachdem man während der Operation in dieselben hineinsehen will (Bleiprobe-

Holzkohlen-
und Cokes-
öfen.

Fig. 48



Manipulationen.

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 28, 317. (Die Oefen sind von Schlossermeister Issem in Berlin, Rügener Str. 33, oder von der Firma Dr. Rob. Muencke in Berlin zu beziehen.) 2) Oesterr. Ztschr. 1889, S. 269. B. u. h. Ztg. 1889, S. 317.

im eisernen Tiegel, cornische Kupfererzröstprobe) oder nicht (Proben auf Blei, Kupfer, Zinn, Eisen u. s. w. in Thontiegeln), bezw. in eine Höhlung des im Schachte aufgestampften Brennmaterials, meist Cokes, oder direct auf den Rost in gehörigen Zwischenräumen zur Aufnahme von Kohle so, dass der am stärksten zu erhaltende Theil des Probirgefässes sich in 4—6 cm Höhe über den Roststäben befindet (daher Stellen von Gefässen mit Fuss, sogenannten Tuten, direct auf den Rost, solche ohne Fuss auf einen Thonuntersatz oder Käse).

b) Anfeuern, und zwar, wie gewöhnlich, von unten, indem man zwischen die Probirgefässe glühende Kohlen thut, den Ofenschacht mit Brennmaterial füllt und den Ofendeckel allmählich schliesst, oder, wenn die Erhitzung sehr langsam geschehen muss, von oben, wobei auf die Oberfläche der den Ofen ausfüllenden Brennmaterialstücke glühende Kohlen gelegt werden, welche bei geschlossener Ofenmündung das Feuer allmählich nach unten bringen (im Schemnitzer Laboratorium liegt der Fuchs seitlich unter dem Roste und die Verbrennungsluft tritt von oben zu); oder Einbringen einer Lage glühender Cokes auf den Rost, Einsetzen des Tiegels, Umgeben desselben bis zum Rande mit kleinen gleichmässigen Cokesstücken, wo dann die entstehende reducirende Atmosphäre, z. B. bei Bleiprobe, vor Verlusten schützen kann; Regulirung der Temperatur auf die oben (S. 33) angegebene Weise, nöthigenfalls Nachgeben von Brennstoff unter vorherigem Durchstockeln des glühenden zur Verhütung leerer Räume.

c) Herausnehmen der Gefässe entweder oben aus den Cokes oder vom Roste, wenn das Brennmaterial niedergegangen, mittelst Tiegeln (Fig. 68), letzteren Falles entweder durch die Schachtmündung oder durch eine zum Roste führende, vermauert gewesene Seitenöffnung (*t* in Fig. 48); entweder Ausgiessen des Tiegelinhalts, Wiedereinsetzen des noch glühenden Tiegels und Beschicken desselben aus Mengkapseln (Fig. 11) mit langer offener Schnauze und Stiel (Bleiprobe im eisernen Tiegel) oder Erkaltenlassen des Thontiegels und Zerschlagen desselben.

Beispiele.

Ofen für 10 Bleiprobe: 35,4 cm hoch, 33,7 cm lang und 36,3 cm breit, 7 Traillen, Aschenfallthür 15,3 cm breit, 14,2 cm hoch und 14,2 cm unter dem Roste beginnend, Schornstein 1,75—2,34 m hoch bei 10—12 cm Durchmesser; oben abgechrägter Ofen für 1 Bleiprobe im eisernen Tiegel: 18 cm weit, 12—14 cm hoch, 6 mm Wandstärke, 12 cm Aschenfallhöhe und 14 cm Aschenfallweite. — Für Kupferproben: Ofenschacht einige cm und Esse 1—1,5 m höher als für Bleiprobe; cornischer Kupferprobenofen 40 cm hoch, 20—26 cm weit. — Für Eisenproben: 55 cm hoch, 33 cm weit, Höhe des Aschenfalls 20—30 cm, Länge des Fuchses 33 cm, Höhe desselben 11 cm, Weite der 10—12 m hohen Esse 20 cm. — Ofen der Berliner Bergakademie, und zwar Bleiprobeofen 20 cm hoch und 34 cm weit, Kupferprobenofen resp. 26 und 34, Eisenprobenofen resp. 35,5 und 34 bei 10 m Schornsteinhöhe, durch Register in der Wirkung zu beschränken. — Piat's transportabler Schmelzofen¹⁾ mit feststehendem Tiegel lässt sich kippen.

Steinkohlenöfen.

2. Windöfen für flammendes Brennmaterial. Die Probirgefässe stehen auf einer Thonplatte über dem Roste, wie im Plattner'schen Ofen (S. 28) nach weggenommener Muffel (Freiberg).

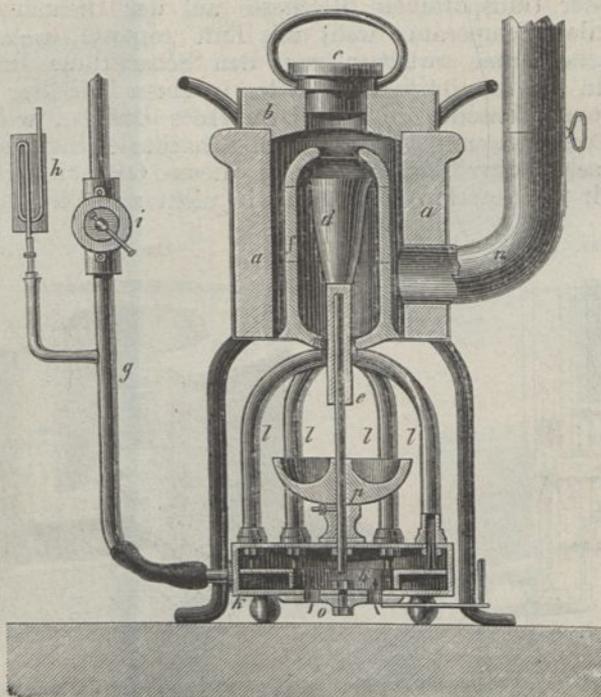
1) B. u. h. Ztg. 1878, S. 83.

3. Windöfen für Leuchtgasfeuerung¹⁾ Lassen bei einfacher Bedienung ein reinlicheres und sicheres Arbeiten zu, indem man während der Operation bequem in den Tiegel sehen kann.

Gasöfen.

Perrot's Ofen (Fig. 49). *a* äusserer Ofenmantel mit Deckel *b* und Schauloch *c*. *d* Tiegel mit einem verstellbaren Untersatze *e*. *f* innerer Mantel. *g* Rohr mit Manometer *h* und Hahn *i* zur Einführung des Leuchtgases in den ringförmigen Behälter *k*, aus diesem durch die Rohre *l* und die ringförmige Oeffnung *m* in den innern Raum, wobei die Flamme den Tiegel *a* umspielt, durch die obere Oeffnung des innern Mantels entweicht, hinter demselben nach unten zieht und durch das Rohr *n* in die Esse gelangt. *o* Oeffnungen zum Zutritte der Verbrennungsluft,

Fig. 49.



welche sich in den Rohren *l* mit dem Leuchtgase mischt und mittelst Schiebers zu reguliren ist. *p* Schale zur Aufnahme etwa aus dem Tiegel ausfliessenden Metalles. — In dem noch einfacher construirten Gasofen von Wiesnegg umspielt die Flamme bei weniger Gasverbrauch den Tiegel schraubenförmig, wobei sich Luft und Gas inniger mischen und höhere Temperaturen erzeugt werden, welche auch Schlösing's Ofen liefert. Volle Hitze des Perrotofens etwa 1560° C.

1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 284 (Perrot). Dingl. polyt. Journ. 206, 360 (Wiesnegg). Ebend. 180, 220; 189, 376. Oesterr. Jahrb. v. Hauer 1878, S. 123 (Schlösing). Mitchell, practical Assaying 1868, p. 81. (Dasselbst p. 73 auch Oellampenofen.) Hempel's Gasofen mit Oxydationsvorrichtung, z. B. zum Abtreiben, in Fresen. Ztschr. 16, 454; 18, 404 (von Desaga in Heidelberg zu beziehen). Rössler's Ofen in Dingl. polyt. Journ. 253, 79; 257, 153 u. B. u. h. Ztg. 1884, S. 449; 1885, S. 465; 1889, S. 317; 1892, S. 171. Ofen von Gowalowski in Dingl. polyt. Journ. 264, 82 u. B. u. h. Ztg. 1888, S. 93. Siemens' Ofen in D. R. P. Nr. 38532 u. B. u. h. Ztg. 1887, S. 230. Reichhelm's Ofen in B. u. h. Ztg. 1888, S. 71. Otto's Ofen in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 8, 29, 32. Verschiedene Oefen in B. u. h. Ztg. 1889, S. 169. Wolff's Ofen ebend. 1884, S. 449; 1885, S. 465; 1889, S. 317 u. Oesterr. Ztschr. 1891, Nr. 8. Seger's Gasofen mit Lufterwärmung ebend. 1889, S. 90. Muencke's illustr. Preisverzeichniss 1894, S. 273—276 (Fig. 1705, S. 276, Ofen mit Issem's Gasverbrennungsvorrichtung).

In Rössler's Gasofen mit Luftvorwärmung (Fig. 50), auch für Gasolin und Petroleum eingerichtet, lassen sich Platin-Goldschmelztemperaturen (1385° C.) hervorbringen. Gowalowski und Fr. Siemens haben Leuchtgasöfen construirt, Letzterer mit Wärmeregeneration. Reichhelm's Leuchtgasofen ist mit Gebläse versehen. Otto's Ofen mit Hochdruckgasfeuerung liefert sehr hohe Temperaturen. Die Issem'sche Gasverbrennungsvorrichtung (S. 33) hat man auch an Gas-Windöfen angebracht, desgleichen die Luftheritzung nach Rainer'schem Princip.¹⁾

Construction.

12. Gebläseöfen. Niedrige cylindrische Schachtöfchen, aus feuerfestem Materiale hergestellt (Probiresse) oder aus einem feuerfesten ausgefütterten Blechcylinder bestehend, mit einer oder mehreren symmetrisch vertheilten Düsen in einiger Entfernung über der Ofensohle und mit einer transportablen Blechhülle auf der Ofenmündung; zur Steigerung der Temperatur wohl mit Luft gespeist, welche sich in einem Zwischenraume zwischen zwei den Schachtraum umgebenden Eisenmänteln (Sefström's Ofen) oder in einem Behälter unter der durchlöchernten Ofensohle erhitzt (Deville's Ofen²⁾), welcher nach Welch's Construction³⁾ sich von dem Schachte leicht trennen lässt. Erzeugung sehr hoher Temperaturen in diesen Oefen in viel kürzerer Zeit und mit geringerem Aufwande an in nicht zu dicken, aber gleich

Fig. 50.

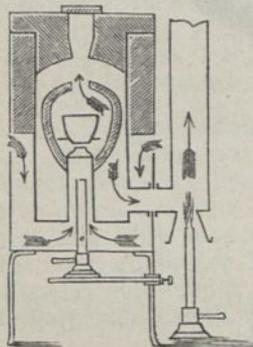


Fig. 51.



grossen Stücken (Wallnussgrösse) anzuwendendem verkohlten Brennmaterial als in Windöfen, aber Erforderniss von mehr Arbeitskraft zum Betriebe des Gebläses⁴⁾ (Blasbalg, Ventilator, Root'sches Gebläse⁵⁾) und öfterem Durchstockeln und Nachgeben von dem rasch verbrennenden Brennmaterial. Aufstellung eines Tiegels in der Ofenmitte, bei mehreren je einer in einiger Entfernung vor jeder Düse, und zwar, wenn kein Fuss am Probiergefässe vorhanden, auf einen Käse. Sehr hohe Temperaturen geben auch Raschette's Oefen mit oblongem Querschnitte und wechselständiger Formstellung, sowie Munscheid's Gasofen⁶⁾, in welchen mittelst Ventilators angesogene Luft und Gas, gut gemischt, eintreten.

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 318, Taf. VI, Fig. 13. 2) Kerl, Thonwaarenindustrie. 2. Aufl. S. 65. B. u. Ztg. 1882, S. 223; 1888, S. 470. 3) Dingl. polyt. Journ. 229, 159. 4) Beutell's Wassergebläse in Chem.-Ztg. 1887, Nr. 89. 5) Root's Trittgebläse, u. A. zu beziehen von Schenek, Mohr & Elsasser in Mannheim (zu 120 Mark). 6) B. u. h. Ztg. 1878, S. 361.

Sefström's Ofen (Fig. 51). *b* Zwischenraum zwischen zwei oben durch *a* geschlossenen Blechcylindern, der innere mit feuerfestem Futter (1 Thon und 3–4 Quarzsand) *c* und Düsenöffnungen *o* zur Einführung des bei *d* eintretenden Windes, nachdem sich derselbe in dem Zwischenraume erwärmt hat. Ofen für 6 kleine Eisentiegelchen von 18 cm äusserem Durchmesser bei 15 cm ganzer Höhe mit 7 cm hohem Aufsatzringe und Blechse auf. Weite und Höhe im Lichten 10,5 cm, Dicke des Futters 2,5 cm, Abstand zwischen den beiden Cylindern an den Seiten 1,2, am Boden 2,5 cm; Manometer seitlich am äussern Mantel. — Lang's Ofen¹⁾ für grössere Schmelzmassen mit ringförmiger Windzuführung. — Mit comprimirtem Sauerstoff gespeiste Ofen²⁾ geben sehr hohe Temperaturen, desgleichen der Gebläsegasofen von Lorenz.³⁾

Beispiel.

Fig. 52.

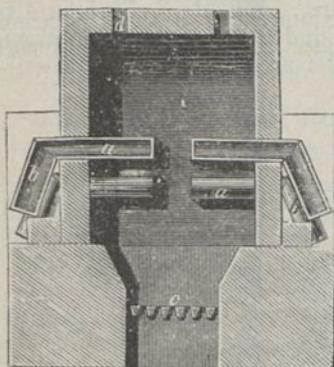


Fig. 53.

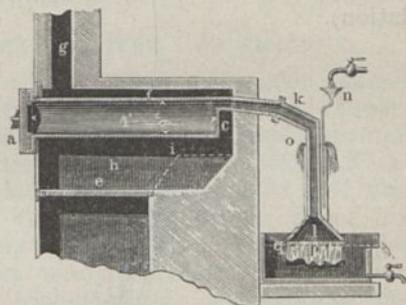
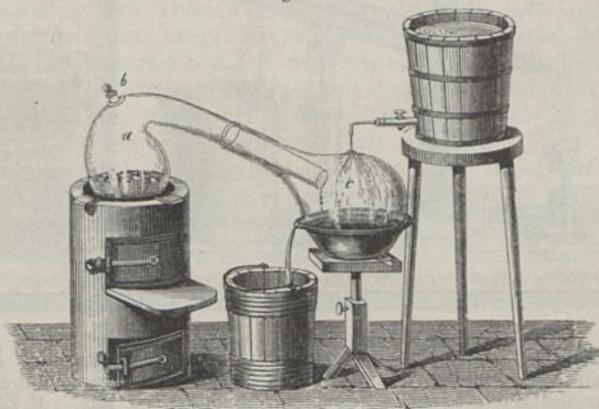


Fig. 54.



13. Elektrische Oefen. In dem Ofen von Borchers⁴⁾ wird der Strom durch Kohlenstifte in die Probirmasse geleitet und werden Schmelzproben in eisernen, Thon- und Graphittiegeln ausgeführt, wobei die Gefässwände nicht glühend werden. Eine 15–20 Min. dauernde Eisenprobe bedarf nur 0,25–0,3 kg Kohlenstift.

Con-
struction.

1) Kärnthn. Ztschr. 1879, Nr. 8, S. 287.

2) Iron 1888, Nr. 817. Chem.-Ztg. 1888, S. 395.

3) Ztschr. f. anorgan. Chem. 1893, S. 220.

4) Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 134.

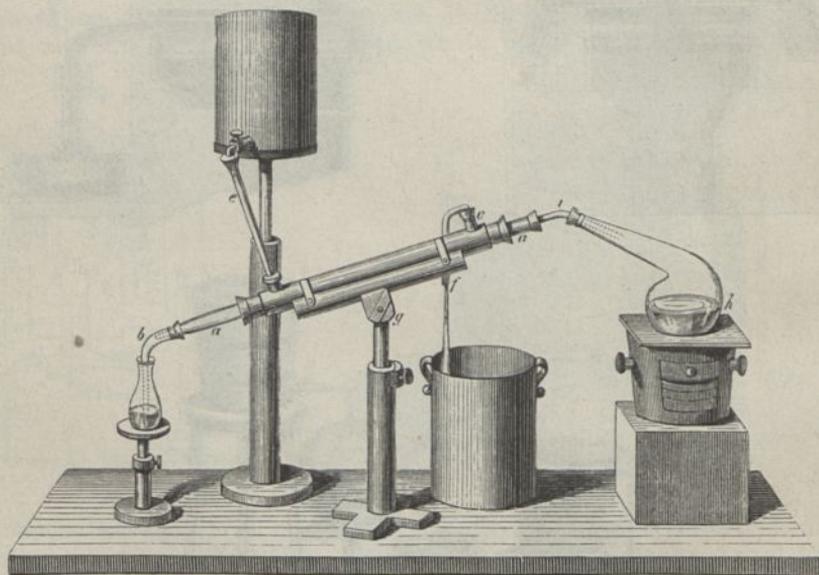
Construc-
tion.

14. Flammöfen.¹⁾ Brown's Gasprobirofen, ein kleiner Flammofen, hat einen Brenner unter dem einen Ende des Herdes und einen Schornstein am anderen. Die Decke ist aus beweglichen Steinen gebildet, und durch theilweise Entfernung desselben kann der Luftzutritt regulirt werden.

Construc-
tion.

15. Sublimir- und Destilliröfen. Bestehen aus einem zu erhitzenen Raume zur Aufnahme von verschieden gestalteten Gefäßen (Röhren, Retorten, Kessel u. s. w.) von Thon, Porzellan, Glas oder Eisen, in welchen die Substanz für sich (z. B. Arsenkies, Schwefelkies, Amalgam) oder mit Zuschlägen (Realgardarstellung, Quecksilberabscheidung aus Zinnober u. s. w.) erhitzt wird, und der nöthigenfalls noch besonders gekühlten Vorlage zur Condensation der flüchtigen Producte zu festen Körpern (Sublimation) oder zu Flüssigkeiten (Destillation).

Fig. 55.



Beispiele.

Sublimirofen (Fig. 52). *a* Thonröhren zur Aufnahme der Probesubstanz (z. B. Arsenkies oder Schwefel- und Arsenkies zur Realgardarstellung). *b* Vorlage zur Aufnahme des Sublimates (Fliegenstein, Realgar). *c* Rost. *d* Züge.

Destillirofen (Fig. 53). *a* Röhre zur Aufnahme des Probirgutes (z. B. Gold- oder Silberamalgam). *e* Rost. *h* Feuerungsraum. *g* Schornstein. *c* Rohr zur Abführung der Dämpfe (von Quecksilber) in die Condensationsröhre *k* mit am Rande mit Tuch *q* belegtem Trichter *l*, auf welchen Wasser aus *n* zu- und bei *o* überfließt. — Oder Fig. 54: *a* Retorte mit Tubulus *b*. *c* Vorlage mit Papier oder Tuch umhüllt, welches durch zutropfelndes Wasser feucht erhalten wird. — Oder zur kräftigeren Kühlung Fig. 55: *h* Retorte, aus welcher die Dämpfe durch *i* in

1) Chem.-Ztg. 1884, Nr. 30 (Brown). B. u. h. Ztg. 1887, S. 228 (Flechner).

das Kühlrohr *a* gelangen, umgeben von einem Blechcylinder in einiger Entfernung auf dem Stative *g*, in welchen durch *e* kaltes Wasser tritt und erwärmt durch *c f* abfließt, während die aus den condensirten Dämpfen entstehende Flüssigkeit durch *b* ausfließt.

Auch können organische Verbrennungsöfen¹⁾ (Fig. 76) zum Erhitzen von Röhren dienen.

IV. Probirgefäße.

16. Allgemeines. Die Probirgefäße²⁾ weichen je nach dem Zwecke ihrer Verwendung sowohl hinsichtlich ihrer Gestalt, als auch des Materials dafür ab und unterscheiden sich zunächst in solche für den trockenen und für den nassen Weg.

Arten.

17. Probirgefäße für den trockenen Weg. Es giebt:

A) Gefäße aus Thon.³⁾ Dieselben müssen mehr oder weniger feuerbeständig sein, je nach der Hitze, der sie auszusetzen (Feuerbeständigkeit abhängig von dem Verhältnisse zwischen Kieselsäure und Thonerde und der Quantität anwesender Flussmittel: Eisenoxyd, Kalkerde, Alkalien, Magnesia), dürfen kalt in Hitze gebracht und umgekehrt nicht reißen (Versetzen zu fetter, schwindender Thone mit Magerungsmitteln, als: Quarz, Chamotte, Graphit), dürfen von den darin erhitzten Substanzen möglichst wenig corrodirt werden, was meist nicht ganz zu verhüten ist (Schutzmittel: Verstärkung der Tiegelwände, feineres Korn der möglichst dicht herzustellenden Tiegelmasse, Versetzung des Thones mit Chamotte statt mit Quarz, Glattmachen im Innern und möglichst starkes Brennen), und müssen möglichst dicht sein (passendes Korn der Massen, Vorsicht beim Formen, starkes Brennen; Prüfung auf Dichtigkeit durch wiederholtes Schmelzen von Schwefelmetallen, wie Schwefelblei und Schwefeleisen, in dem Gefäße). Rainer⁴⁾ hat ein Verfahren zur Reinigung von hessischen, englischen und Passauer Tiegeln angegeben. — Herstellung der Gefäße entweder mittelst Mönches und Nonne (Röst- und Ansiedescherben, Oberharzer Bleischerben) oder durch Drehen auf der Töpferscheibe (Tuten und grössere Schmelztiegel). Niedrige Gefäße ohne Fuss nennt man Scherben, wenn höher Tiegel, solche mit Fuss Tuten oder Tutten.

Thon-
gefäße.

Die hauptsächlichsten Gefäße u. s. w. sind:

1. Gefäße ohne Fuss.

a) Röstscherben (Fig. 12), flach, innen glatt, dünn, nicht sehr feuerbeständig, 8—10 mm tief und 50—80 mm weit, in der S. 13 angegebenen Weise zu benutzen.

Scherben u.
Tiegel.

1) Chem.-Ztg. 1891, S. 1639. 2) Bezugsquellen für Probirgefäße und Probirutensilien überhaupt u. A. die Firmen: Dr. Rob. Muencke, Warmbrunn, Quilitz & Co., Rohrbeck und Wischer opp, sämtlich in Berlin; Probirscherben u. s. w. von der Kgl. Sächs. Thonwarenfabrik Muldenhütten bei Freiberg und Gebr. Mathes, Töpferei, Einzelne Gebäude 19b bei Freiberg, Sachsen. 3) Kerl, Thonwarenindustrie. 2. Aufl. S. 491. Percy, Metallurg. Vol. I, 1875, p. 111. Thonindustr.-Ztg. 1893, Nr. 12, 13, 15, 17 u. B. u. h. Ztg. 1893, S. 199 (Segger). 4) Oesterr. Ztschr. 1889, Nr. 23. B. u. h. Ztg. 1889, Lät.-Bl. S. 59.

b) Eintränk-, Verschlackungs- oder Ansiedescherben (Fig. 56) mit dickem Boden und dicker Seitenwand, innen recht glatt, dicht und mit Chamotte als Magerungsmittel (wegen starker Corrosion durch Bleioxyd), 40—50 mm im Lichten, 15—20 mm tief bei 10 mm Bodenstärke oder auch grösser.

Fig. 56.



c) Gaar- oder Spleisscherben, entweder in Gestalt von flachen Röstscherben, aber feuerfest, mit an einer Seite etwas abgeschliffenem Rande, oder von Bruchstücken (Fig. 57) einer Bleitute (Fig. 61) und dann 70—80 mm lang, oder in Gestalt einer flachen Schale von 30 mm Weite mit Fuss, im Ganzen 25 mm hoch (Ungarn) und dann mit dem um den Fuss gelegten Spleisshaken von 30 cm Länge mit 10 cm langer Handhabe leicht zu neigen.

Fig. 57.



Fig. 58.



Fig. 59.

Fig. 60.



d) Tiegel in Gestalt von kleinen und grossen (Oberharzer) Bleischerben (Fig. 58) von resp. 32 und 45 mm lichter und 39—52 mm ganzer Höhe, 33 und 43 mm lichter Weite, nicht sehr feuerfest; cornische Kupferprobentiegel (Fig. 59), grössere und kleinere von resp. 80 und 68 mm Durchmesser oben, 84 und 60 mm ganzer Höhe, sehr feuerbeständig; Eisenprobentiegel *a* (Fig. 60) mit Kohlenstaub *b* (nach Anfeuchtung mit etwas Lehm oder Kleisterwasser) mittelst Holzmonches ausgefüllt und getrocknet, oder mit einem Gemische von 90—95 Proc. Retortengraphit und 5 Proc. brai sec nebst etwas Petroleum ausgefüllt (S. 42) und bei Luftabschluss gebrannt, mit durchlochtem Deckel *c* zu schliessen, z. B. 37 mm hoch und 25 mm weit, nach der Ausfüllung resp. 22 und 10 mm, sehr feuerbeständig (z. B. hessische Tiegel von Gebr. Gundlach in Grossalmerode, Batterseatiegel). Französische Tiegel zeichnen sich durch Feuerbeständigkeit und innere Glätte aus. Graphittiegel aus mit Graphit versetztem Thone, sehr feuerbeständig, innen sehr glatt, für Zinnproben in Cornwall z. B. 80 mm oben und 50 mm unten weit, bei 74 mm lichter und 90 mm ganzer Höhe (Gebr. Bessel in Dresden-Neustadt, Passauer oder Ypser Tiegel), englische Tiegel von Juleff in Redruth, Tiegel der Patent Plumbago Crucible Comp. in London, Graphittiegel von Hainsberg¹⁾, zur Verhütung einer reducirenden Wirkung mit einer Masse aus 2 Magnesit, 2 feuerfestem Thon und 1 Quarz ausgefüllt; Tiegel von Waterhouse²⁾ in Wakefield aus 3 feuerfestem Thon, 2 1/2 Graphit, 2 Asbest, 1/4 Magnesia und 1/2 Quarz. Specksteintiegel (von Göpfersgrün) eignen sich allmählich erhitzt zu allen Schmelzarbeiten, sind unschmelzbar, werden von Alkalien nicht angegriffen und brennen sich härter.

1) D. R. P. Nr. 15 557 v. s. März 1881.

2) Thonindustr.-Ztg. 1885, Nr. 26.

2. Gefäße mit Fuss (Tuten, Tutten). Blei- und Kupfertuten *a* (Fig. 61), letztere feuerbeständiger als erstere, oben 25 bis 32 mm, im Bauche 40—50 mm weit, im Lichten 83—85, im Ganzen 110—120 mm hoch, im Boden zuweilen mit einer Vertiefung (Tutenspur) zur Aufnahme des Regulus versehen und der abgeschlagene Fuss als Deckel *b* zu benutzen; Eisen- oder Kelchtuten (Fig. 62) mit Kohlenpulver *r* (s. S. 40) ausgefüllt; lichte Weite 45 mm, lichte Höhe 55, ganze Höhe 90 mm.

Fig. 61.



Tuten.

Schmiedeeiserne Gefäße.

3. Sonstige Thongefäße. Hierher gehören noch Muffeln (S. 27), Retorten und Röhren.

B) Gefäße aus Schmiedeeisen. Bleiprobentiegel¹⁾ mit und ohne Ausguss, von 8—12 cm Höhe, 5 bis 8 cm Weite, 10—12 mm Wandstärke und 2—3 cm dickem Boden; Röhren und Retorten, gusseiserne Muffeln.

C) Gefäße aus Knochenasche oder Seifensiederäsche (Aescher). Kapellen *a* (Fig. 63) aus Knochenmehl (Weissbrennen von Knochen, Pulvern, Schlämmen, Anwendung des getrockneten Schlammes bei einer Korngrösse wie

grobes Weizenmehl zur Hauptmasse und von feinerem (Kläre) als Deckmittel für sich oder unter Zusatz von Seifensiederäsche, welche die Wärmeleitungsfähigkeit vermindert), in Messingformen, bestehend aus Mönch *A* und Nonne *B* (Fig. 64), mittelst hölzernen Klöppels geschlagen oder unter einer Presse²⁾ (Kapellenpresse) gepresst. Gewöhnliche Freiburger Erzkapellen aus 3 Volumen Aescher und 1 Volumen Knochenmehl haben 35 mm äusseren und 24—25 mm lichten Durchmesser bei 18 mm ganzer und 10 bis

Fig. 62.

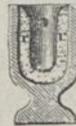
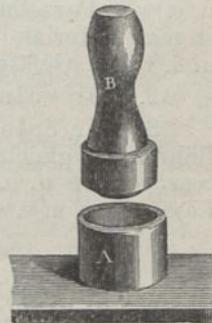


Fig. 63.



Fig. 64.



Kapellen.

12 mm lichter Höhe, Fein- oder Münzkapellen, aus 2 Volumen Aescher und 3 Volumen Knochenmehl, bei 26 mm ganzem und 18 mm lichtem Durchmesser 14 mm ganze Höhe. Gute Kapellen, sehr langsam auszutrocknen und vor dem Gebrauche stark auszuglühen (abzuäthmen), müssen bei weisser Farbe neben hinreichender Festigkeit die erforderliche Porosität besitzen (dürfen in der Kluft nicht zerbröckeln, müssen sich aber mit den Fingern zerdrücken lassen), um Bleioxyd einzusaugen, verändern sich in angehender Weissgluth nicht merklich, werden nicht rissig, entwickeln keine Gase und geben keine chemischen Verbindungen mit den darin geschmolzenen Substanzen. Zu dichte Kapellen reissen leicht, saugen zu langsam Bleioxyd ein und verlängern dadurch das mit grösseren Silberverlusten verbundene Treiben;

1) Eiserner Tiegel sind u. A. zu beziehen von Pellenz in Köln, Reuleaux in Ehrenfeld b. Köln, Joh. F. Tiefenbach in Stolberg b. Aachen, Rhein.-Nassauische Bergwerks- und Hütten-gesellschaft in Blankenberg-Stolberg, Schlossermeister Triebel in Clausthal. 2) B. u. h. Ztg. 1868, S. 154; 1887, S. 265. Oesterr. Ztschr. 1887, S. 259.

zu lockere Kapellen saugen mehr Silber und Gold mit dem Bleioxyd ein (Metallverlust durch Kapellenzug, nicht völlig zu umgehen).

Lyte¹⁾ fertigt Kapellen aus gebrannter Magnesia, Knochenmehl und Thon an.

Sonstiges
Material.

D) Gefässe aus sonstigem Materiale. Kohlenkapellen in Gestalt eines etwa 2,5 cm hohen und 4 cm starken Prismas aus Holzkohle geschnitten, mit etwa 1,2 cm tiefer Aushöhlung, oder aus hartem Holze gedreht, getrocknet und dann verkohlt; Cokeskapellen aus gesiebttem Cokespulver, angeknetet mit flüssigem Pech, die steife Masse nach dem Kaltwerden zerrieben, noch Cokespulver (im Ganzen 1 Theil Pech auf 4 Theile Cokes) zugemengt, Alles mehrmals durch ein Haarsieb gelassen, die Masse erwärmt, in einer Kapellenform von etwa 2,5 cm Höhe, 3,7 cm oberem und 3 cm unterem Durchmesser geschlagen und die Kapellen bei Luftabschluss ausgeglüht. — Tiegel aus steyrischem Magnesit sind sehr feuerbeständig.

18. Probirgefässe für den nassen Weg.²⁾

Gewichts-
analytische
Proben

1. Für gewichtsanalytische Proben. Gegenstände aus Glas (Digerirgläser oder Kolben, Bechergläser, Trichter, Uhrgläser, Spritzflaschen, Rührstäbe, Retorten, Röhren, Schwefelwasserstoffapparate u. s. w.), Porzellan (Tiegel, Abdampfschalen, Röhren u. s. w.), aus sonstigem Materiale (Klemmen, Tiegelzangen, Drahtdreiecke, Drahtnetze u. s. w.³⁾), Gefässe u. s. w. für elektrolytische Proben s. S. 20.

Maassana-
lytische
Proben.

2. Für volumetrische Proben s. S. 23.

Colori-
metrische
Proben.

3. Für colorimetrische Proben (S. 27). Oblonge Gläser oder Röhren mit gleichmässigem Durchmesser zur Farbenvergleichung; nach ccm, Unzen u. s. w. graduirte Messgefässe aus Glas oder Porzellan, Lösegefässe u. s. w.

V. Waagen und Gewichte.⁴⁾

19. Waagen. Es bedarf:

Verschie-
dene Arten.

1. Einer Einwiege-, Vor-, Schlieg- oder Erzwaage zum Einwägen der Erze und zum Auswägen der Könige von unedlen Metallen, welche bei 5 g Belastung auf jeder Waagschale noch 1 mg deutlich anzeigt und eine Belastung von 30–50 g verträgt.

2. Einer Kornwaage im Gehäuse zum Auswägen von Gold- und Silberkörnern und zum Einwägen der Legirungen edler Metalle (Münzwaage) mit höchstens 5 g Tragkraft und bei 1 g Belastung auf jedem Schälchen noch $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ mg deutlich angehend.

1) Chem.-Ztg. 1887, Nr. 2. 2) Bezugsquellen u. A.: Ch. F. Geissler & Sohn in Berlin, sowie die S. 16 bezeichneten Firmen. 3) Muencke's Klemmvorrichtung in Dingl. polyt. Journ. 225, 387; Dreiecke und Tiegelzangen mit Porzellanarmirung in Fresen. Ztschr. 1879, S. 259; Doppelaspirator in Dingl. polyt. Journ. 225, 619. 4) Bezugsquellen u. A.: Oertling und L. Reimann in Berlin, A. Lingke & Co. in Freiberg (Sachsen), H. Hoffmann in Clausthal (Oberharz), sowie die S. 16 bezeichneten Firmen (Dr. Rob. Muencke's illust. Verzeichniss chem. Apparate v. 1894, S. 404). Amerikanische Waagen in B. u. h. Ztg. 1888, S. 313. Eng. and Min. Journ. 1890, Vol. 50, Nr. 20. Waagen von Bunge (Fresen. Ztschr. 22, 66; Chem.-Ztg. 1887, S. 559), von Geiger mit Dämpfung (Chem.-Ztg. 1891, Nr. 28), von Nemetz (B. u. h. Ztg. 1892, S. 220), von Betting (ebend. 1: 93, S. 314), von Richter (ebend. 1894, S. 37) u. A. Erschütterungsfreie Aufstellung von Waagen in Ztschr. f. Instrumentenkunde 1889, S. 175 u. B. u. h. Ztg. 1889, S. 291. Bau und Gebrauch wissenschaftl. Waagen in Fresen. Ztschr. 1888, S. 488.

Bei Münzwaagen¹⁾ Aufhängen des Schälchens an einem Metallbügel, ersteres mit Vertiefung zur Aufnahme des das Probirgut enthaltenden grösseren Schälchens, um das Anhaften von Staub möglichst zu vermeiden und das Liegenbleiben von aus letzterem etwa herausfallender Substanz auf der Bügelschale zu verhüten. Die Bunge'schen Waagen mit kurzem Waagbalken gestatten bei grosser Genauigkeit ein rasches Wägen.

3. Einer Bügel- oder Apothekerwaage zum Abwägen grösserer Mengen, z. B. auch in Gläsern, auf etwa 5 mg genau.

4. Einer Krämerwaage zum ungefähren Abwägen grösserer Mengen, z. B. Flussmittel.

20. Gewichte.²⁾ Man verwendet:

1. Das Grammgewicht, von 50 bis 0,001 g; für Silbermünzproben von 1 g = 1000 Theilen bis zu 1 Tausendtheil; bei Goldproben $\frac{1}{2}$ g als Einheit = 1000 Theile bis zu 1 Tausendtheil.

2. Centnergewicht. 1 Probircentner = 5 g (Oberharz) oder 3,75 g (Freiberg) = 100 Pfund à 100 Pfundtheile oder Quint, kleinstes Gewicht $\frac{1}{2}$ Pfundtheil.

Auf österreichischen Hütten³⁾ u. s. w.: 1 Ctr. = 10 g = 100 Pfund à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär, kleinstes Gewicht 1 Denär. Gewichte der Gold- und Silberkörner aus Erzproben werden in Tausendtheilen eines Münzpfundes (Zollpfundes) ausgedrückt, indem 1 Ctr. = 100 Münzpfund à 1000 Pfundtheile. — Englisches Graingewicht: Einheit gewöhnlich 1000 Grain (gr) = 64,8 Gramm (g), kleinstes Gewicht für Gold- und Silberkörner 0,001 gr; gewöhnliche Einwaage für Erzproben 400 gr (etwa 26 g) in 100 Cents eingetheilt oder 1 Unze (oz) = 480 gr (31,1 g) = 20 Pennyweights (dwts) à 24 gr; 1 Grain = 0,0648 g = 15 Millionstel einer Tonne = 1000 kg. 1 Unze Silber in der Tonne entspricht fast genau 0,003 Proc. — Amerikanisches Probirgewicht: 1 Probirtonne = 29,166 Gramm; 1 Pfund avoirdupois (Handelsgewicht) = 7000 Troygrains (Apothekergewicht); 1 Tonne = 2000 Pfund av.; 2000 × 7000 = 14 000 000 Troygrains in 1 Tonne av.; 480 Troygrains = 1 Unze (oz) Troy; 14 000 000: 480 = 29,166 Troy ozs in 2000 Pfund av., daher 29,166 Milligr. in 1 Tonne Probirgewicht, und es verhalten sich 2000 Pfund zu 1 Probirtonne wie 1 Unze Troygewicht zu 1 Milligr. Giebt z. B. 1 Probirtonne Erz 1 Milligr. Silber oder Gold, so hat man 1 Unze Troy in 2000 Pfund av. — Die deutschen Münzen⁴⁾ können als Gewichte dienen: 1 Pf. = 2 g, 5 M. in Gold = 2 g, 10 M. = 4 g, 10 Pf. = 4 g, zwei 5 Pf. = 15 g, 20 Pf. = 8 g, drei 2 Pf. = 10 g, drei 20 Pf. = 10 g, neun 50 Pf. = 25 g, 9 M. = 50 g, neun 2 M. = 100 g, neun 5 M. = 250 g.

Zur Verhütung von Streitigkeiten sind für das Probiren und die Werthschätzung der Erze u. A. in Leadville bestimmte Vorschriften gegeben⁵⁾, und über den Ankauf und die Werthschätzung der Erze im Westen der Ver. Staaten berichtet Keyes.⁶⁾ Bei Einlösung der Kupfererze⁷⁾ auf den Märkten Englands ist als Basis der Calculation 1 t metallisches Kupfer im Erze zuzüglich der schätzungsweise erhobenen Kosten mit Einschluss des Hüttengewinnes festgesetzt und wird Standard (Normalpreis) genannt.

Verschiedene Arten.

1) Dingl. polyt. Journ. 174, 35. Kerl, Met. 4, 554.

2) Aluminiumgewichte: Dingl.

polyt. Journ. 198, 540; Fresen. Ztschr. 1870, S. 481. Gewichte aus Berzkrystall von Stern in Oberstein 50—0,1 g zu 135 Mark u. aus Glas in Chem.-Ztg. 1880, Nr. 30. Luftdämpfung an analytischen Waagen in Dingl. polyt. Journ. 222, 537. Veränderlichkeit der Gewichte in Fresen. Ztschr. 1887, S. 618. Gestattete Differenzen für Handelsgewichte in Glaser's Ann. 1887, Nr. 234. Reduction von englischen, amerikanischen und metrischen Gewichten in B. u. h. Ztg. 1881, S. 308; 1882, S. 532; 1884, S. 236; 1887, S. 265; 1888, S. 313. Oesterr. Ztschr. 1887, S. 259. Eng. and Min. Journ. 1890, Vol. 49, Nr. 12. Neue amerikanische Probirtonne ebend. 1888, Vol. 45, Nr. 3. Brown, Manual of Assaying. 4. Edit. Chicago 1892. 3) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254. 4) Thonindustr.-Ztg. 1887, Nr. 34. 5) B. u. h. Ztg. 1884, S. 236; 1888, S. 313. 6) Ebend. 1889, S. 308. 7) Oesterr. Ztschr. 1887, Vereinsmitthlg. Nr. 2. B. u. h. Ztg. 1887, S. 181 (Ernst).

VI. Werkzeuge und Geräthschaften.

Trockene
und nasse
Proben.

21. Allgemeines. Es sollen nur die Werkzeuge und Geräthschaften für trockene Proben berücksichtigt werden, da sich die für nasse Proben¹⁾ von den in der analytischen Chemie angewandten (Stative, Klemmen, Tiegelzangen, Korkbohrer u. s. w.) nicht unterscheiden.

Ofengezäh.

22. Ofengezäh. Zur Bedienung der Oefen verwendet man: Schaufeln, wohl rostartig durchbrochen, zum Aufgeben des Brennmaterials; Eisenkrücken, grosse und kleine, zur Reinigung von Rost und Muffel; eiserne Haken zum Rostlüften, Nachstockeln der Kohlen u. s. w.; Kohlen- und Aschensiebe mit resp. 1 cm und 3 mm weiten Maschen; Eisenkasten mit Wasser gefüllt zum Abkühlen des Gezähes.

Zur Vor-
bereitung
des Probir-
gutes.

23. Geräthschaften.²⁾ Dieselben können dienen:

A) Zur Vorbereitung des Probirgutes, und zwar:

1. zum Probenehmen (S. 2): Eisenlöffel von 4 cm Durchmesser; Schaufeln, Tröge, Holzkästen u. s. w. zur Aufnahme der Proben; Meissel, Hohlmeissel, Bohrer, Granulirkessel, blecherne Hohlcyylinder für Schliege (S. 4); blanker Eisenstab mit abgerundetem Ende für Spanproben; Loupe³⁾ u. s. w.;

2. zum Trocknen des Probirgutes (S. 8): Trockenpfannen von Eisenblech oder Kupfer (S. 8), Trockengestelle, eiserne Rührspatel, Trockenscheibe (Fig. 5, S. 8); Wasserbäder (Fig. 4, S. 8); Luftbäder, Exsiccatoren (Fig. 24 u. 25, S. 20) u. s. w.;

3. zum Zerkleinern des Probirgutes (S. 9): Reibplatten und Reibschalen, Mörser, Hämmer, Ambosse, Walzwerke, gewöhnliche und Stockscheeren, Feilen, Raspeln, Kneifzangen, Schraubstock u. s. w.;

4. zum Sieben (S. 9): gröbere und feinere cylindrische Haar- und Messingdrahtsiebe mit hölzernem Untersatze und Lederboden oder nur concav aufgebozene Drahtgewebe;

5. zum Schlämmen (S. 9): Spitz- oder Bechergläser, Glascyylinder, hölzerne Sichertröge u. s. w. (Fig. 7, S. 10);

6. zum Einwägen (S. 10): Messingpincetten, wohl mit feinen Elfenbeinspitzen zum Fassen auch feinerer Gewichte, kleiner Metallkörnchen u. s. w., solche mit stumpferen oder ausgeplatteten Enden zum Fassen größerer Gewichte und grösserer Könige edler und unedler Metalle; messingene Probirlöffel mit 12 mm breitem Rührspatel an einem Ende, 180 mm lang und 20 mm weit; Haar- und Borstenpinsel; zum Abwägen: Uhrgläser, Messing- und Porzellanschiffchen, Glasröhren, an einem Ende zugeschmolzen, am andern mit Kork oder Glasstöpsel geschlossen; Glanzpapier, Skarnitzel (kunstgerecht geschlossene Tütchen von feinem, wohl verschieden ge-

1) Neuere Geräthschaften in Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem., Chem.-Ztg. u. A. Verzeichniss chem. Apparate von Dr. Rob Muencke in Berlin 1894, S. 299. 2) Illustr. Mikroskope u. s. w. von Schmidt & Haensch in Berlin. Muencke's Verzeichniss u. s. w. 1894, S. 239. 3) Loupen.

färbtem Briefpapiere zur Aufnahme der Schnitzel, Granalien u. s. w. von Legirungen) u. s. w.;

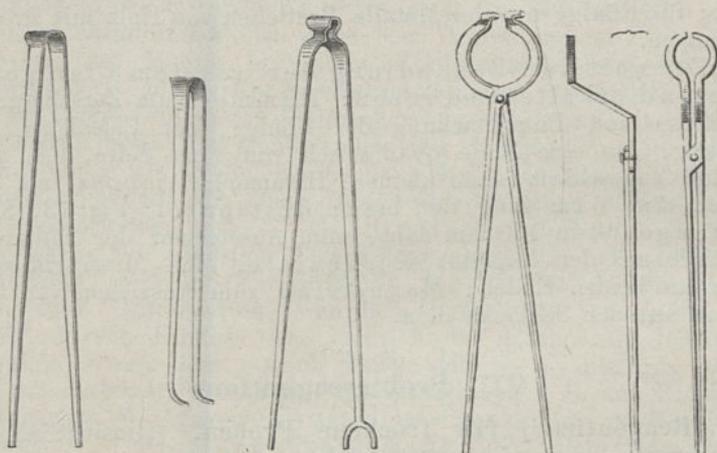
7. zum Beschicken: Mengkapseln (Fig. 10 u. 11, S. 13), Mengspatel von Messing oder Horn, Borstenpinsel, Messlöffel für Kornblei (S. 10), Salzbrenner, Probirsteine und Probirnadeln, Messingtrichter mit Stiel zum Füllen der Tuten u. s. w.

Fig. 65.

Fig. 66.

Fig. 67.

Fig. 68.



B) Zum Transport der Probirgefässe und zum Manipuliren im Ofen: eiserne Klüfte (Fig. 65) zum Fassen der Gefässe, für grössere Muffelöfen 80—100 cm, für Münzöfen 50—60 cm lang, wohl mit Holzfutter am oberen Theile zum Anfassen; Gabelklüfte (Fig. 67), die eine Backe vorn mit einer etwa 60 mm langen und 45 mm weiten hufeisenförmigen Gabel versehen, zum Fassen der Ansiedescherben (Fig. 56); Tiegelzangen (Fig. 68) für Wind- und Gebläseöfen; Probenbretter mit Griff, z. B. 40 cm lang, 26 cm breit und 2 cm dick, zum Transport der kalten Gefässe; kleine eiserne Probenbleche mit Griff, z. B. 14 cm lang und breit, mit neun 28 mm weiten Vertiefungen (Buckeln) zur Aufnahme von Skarnitzeln, Bleischweren u. s. w. Beim Manipuliren im Ofen während des Röstens, Schmelzens u. s. w.: eiserne Rührhaken und Rührspatel; eiserner Löffel; Eintrage- oder Backenkluft (Fig. 66) mit nach abwärts gekrümmten Enden zum Fassen von Skarnitzeln, Königen u. s. w.; Kühlleisen (Fig. 69) beim Abtreiben, bei grossen Muffelöfen 9 cm lange, 7 cm breite und 1 cm dicke Eisenplatte mit 85 cm langem Stiele, bei Münzöfen resp. 5, 4, 0,7 und 70 cm.

Transport-
geräthe.

Fig. 69.



C) Zur Aufnahme und weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen glühenden Proben.

1. Zur Aufnahme der glühenden Gefässe dienen: eiserne Probenbleche mit Stiel, eben und wohl durch sich kreuzende Blech-

Geräthe zur
Aufnahme
u. s. w. der
Proben

streifen in Quarrés getheilt, oder solche mit etwa 4 cm weiten halbkugeligen Vertiefungen, sogen. Buckelbleche, letztere auch nach dem Ausreiben mit Kreide oder Röthel und Anwärmen zur Aufnahme ausgegossener Ansiedeproben bestimmt; Eingüsse aus Schmiedeisen, Gusseisen oder Bronze mit oben etwa 50 cm weiten conischen Vertiefungen für Bleiprobe n u. s. w.; kleine eiserne oder bleierne Bleche (Kornbleche), z. B. 10 cm lang und 60 mm breit, mit 3 mm weiten Vertiefungen zur Aufnahme der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; für Könige unedler Metalle Brettchen von Holz mit grösseren Vertiefungen.

2. Zur weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen und erkalteten Proben: Hämmer zum Zerschlagen der Thongefässe und Entschlackung der Könige, der Eisenkörper etwa 9 cm lang, das eine Ende quadratisch von 3 cm Seite, das andere horizontal zugeshärft (auch kleinere Hämmer); Amboss mit Teller darunter, etwa 6 cm lang und breit; Röstspatel (Fig. 13, S. 14); Kornzange, etwa 160 mm lang, zum Ausstechen der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; Kornbürste, eine Messinghülse mit Borsten an beiden Enden; Magnetstab zum Ausziehen von Eisentheilchen aus der Schlacke u. a.

VII. Probirreagentien.

24. Reagentien¹⁾ für trockene Proben. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise lassen sich unterscheiden:

1. Reductionsmittel. Holzkohle als Pulver (Röstproben S. 14), als kleine Stückchen auf die Beschickung gelegt (Blei-, Kupferproben u. s. w.), als Ausfütterung von Tiegeln (Eisenproben) und meist Solvirungsmitteln (Pottasche, Soda u. s. w.) zugemengt, weil bei Schmelzprocessen ein grösserer Kohlegehalt für sich die Strengflüssigkeit zu sehr erhöht. — Cokes-, Anthracit- und Graphitpulver²⁾ statt Kohlenpulver, aber schwerer verbrennlich, früher statt Holzkohle auch Kolophonium, fette Oele, Talg, Zucker u. s. w. — Weinstein³⁾, im rohen und gereinigten Zustande ($KC_4H_5O_6$); scheidet beim Verkohlen reichlich Kohlenstoff aus, wirkt infolge dessen kräftig reducirend, veranlasst aber Strengflüssigkeit, weshalb man dessen Kohlenstoffgehalt, wenn nöthig, vermindert durch Mengen in verschiedenen Verhältnissen mit Salpeter und Eintragen des Gemenges unter einer gut ziehenden Esse in einen glühend gemachten Tiegel, wobei unter Verpuffen und Entwickelung brenzlicher Dämpfe durch theilweise Oxydation des Kohlenstoffs Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle entstehen unter dem Namen schwarzer Fluss (für kräftige Reduction aus 1 Salpeter und 3 Weinstein, für mindere resp. 1 und $2\frac{1}{2}$ oder 1 und 2), grauer Fluss (3 Weinstein und 2 Salpeter),

1) Ueber Prüfung und Reinigung der Reagentien u. A. Muspratt's techn. Chemie. 4. Aufl. Bolley-Stahlschmidt, Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen. Krauch, Prüfung der chem. Reagentien auf ihre Reinheit. 2. Aufl. Darmstadt 1891. Blochmann, Concentration der Reagentien in Chem.-Ztg. 1890, Nr. 45. Domeyko, Tratado de Ensayes etc. 5. Edit. Paris 1889. S. 48. 2) Werthbestimmung in Fresen. Ztschr. 1875, S. 394. 3) Werthbestimmung ebend. 7, 149. Mit Gyps und Aluminiumphosphat verfälscht in Industr.-Bl. 1889, Nr. 48.

weisser Fluss (1—2 Salpeter und 1 Weinstein, enthaltend Kaliumcarbonat ohne Kohle, meist mit unzersetztem Salpeter). Ein unverpufftes Gemenge von Weinstein und Salpeter heisst roher Fluss. Wegen hygroskopischer Eigenschaft des schwarzen Flusses und der dadurch erforderlichen öfteren frischen, von Entwicklung übler Gerüche begleiteten Bereitung zieht man häufig ein auch billigeres Gemenge von Pottasche (Soda) und Weizenmehl (Stärkemehl = $C_6H_{10}O_5$) vor, gewöhnlich mit 20—25 Proc. von letzterem, für kräftigere Reductionen mit 30—35 Proc. (z. B. bei Kupferproben), selbst bis 50 Proc. (Zinnproben), wo dann beim Schmelzen der Proben durch Verkohlung des Mehles eine feine Kohlenausscheidung unter Entwicklung einer gelben Kohlenwasserstoffflamme stattfindet, nicht zu verwechseln mit den blauen Flämmchen von Kohlenoxydgas. Gemenge von Pottasche (Soda) und Kohlenstaub sind weniger innig und deshalb minder wirksam als solche, bei denen sich der Kohlenstoff in sehr fein zertheiltem Zustande aus einer organischen Substanz (Weinsteinsäure, Mehl) ausgeschieden hat. — Cyankalium, KCN mit 64,1 K und 35,9 Cy, schon bei niedriger Temperatur energisch reducirend (auch entschwefelnd) wirkend (Zinnproben). Das Cyankalium des Handels enthält meist Cyannatrium, was bei Herstellung von galvanischen Silberbädern von Einfluss ist, da sich das Kaliumsalz leicht, das Natriumsalz schwer löst. Auch findet sich im Cyankalium Aetzkali und Kaliumcarbonat, welche auf das Ausbringen z. B. aus Zinnproben störend wirken.¹⁾ Wegen Giftigkeit des Cyankaliums ist Vorsicht zu beobachten.²⁾ — Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Kohleneisen, Eisenoxyduloxyd, freie Kohle und wenig Cyankalium und wirkt gleichzeitig stark entschwefelnd. — Ameisensaures Natrium, $Na_2CHO_2 + H_2O$, ein kräftiges Reductionsmittel.

Die reducirende Kraft wird an der Bleimenge erkannt, welche beim Schmelzen von 1—2 g Reagens mit etwa 60 g Bleiglätte und 15 g Soda oder Pottasche erfolgt. Nach Berthier reducirt: 1 Theil Wasserstoff 104, reiner Kohlenstoff 34,31, ausgeglühte Holzkohle 31,81, gewöhnliche Holzkohle 28,00, Talg 15, Zucker 14,5, gedörtes Stärkemehl 13, gewöhnliches Stärkemehl 11, Weinsteinsäure 6, Oxalsäure 0,90, schwarzer Fluss mit 2 Theilen Weinstein 1,40, desgleichen mit $2\frac{1}{2}$ Weinstein 1,90, mit 3 Weinstein 3,80; 94 Soda mit 6 Holzkohle 1,80, 88 Soda mit 12 Kohle 3,60, 90 Soda mit 10 Zucker 1,40, 90 Soda mit 10 Stärke 1,15, 80 Soda mit 20 Stärke 2,30; roher Weinstein 5,60, gereinigter Weinstein 4,50, verkohlter reiner Weinstein 3,10; Kaliumbioxalat 0,90; weisse Sodaseife 16 Theile Blei. — Nach Brown³⁾ reducirt aus Glätte 1 Theil gewöhnliche Holzkohle 22—30, gepulverte Cokes 24, gepulverte harte Kohle 25, gepulverte weiche Kohle 22, Weizenmehl 15, Kornstärke $11\frac{1}{2}$ —13, Waschstärke $11\frac{1}{2}$ —13, gepulverter weisser Zucker $14\frac{1}{2}$, gepulvertes Gummi arabicum 11, roher Weinstein $5\frac{1}{2}$ — $8\frac{1}{2}$, gereinigter Weinstein $4\frac{1}{2}$ — $6\frac{1}{2}$ Theile Blei. Man beschickt z. B. 2—3 g Weinstein mit 15 g Natriumbicarbonat, $7\frac{1}{2}$ Pottasche, 45 g Glätte bei Salzdecke; 1 g Holzkohlenpulver mit 60 g Natriumbicarbonat, $7\frac{1}{2}$ g Pottasche, 60 g Glätte bei Kochsalzdecke.

2. Oxydationsmittel. Salpeter⁴⁾, KNO_3 , mit 46,56 K_2O und 53,44 N_2O_5 (Silbererztiegelprobe, Chromprobe), möglichst frei von Sulfaten. (1 Theil Schwefelkies wird von 2,5 Theilen und 1 Theil Bleiglanz von $\frac{2}{3}$ Theilen Salpeter oxydirt.) — Natriumsuperoxyd⁵⁾,

Oxydirende
Reagentien.

1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 352.

2) Ebend. 1890, S. 350; 1892, S. 467.

3) Ebend. 1892,

S. 457. 4) Ebend. 1892, S. 457 (oxydirende Wirkung).

5) Krüss' Ztschr. f. anorgan. Chem.

3, 193 (Hempel). Chem.-Ztg. 1893, Nr. 70 (Spüller und Kalman). Das Präparat ist zu 4 Mark

pro kg aus der chem. Fabrik von de Haën in Hannover zu beziehen.

mit 60—70 Proc. Na_2O_2 neben Na_2O , ist ein sehr kräftiges Oxydations- und Aufschliessungsmittel, z. B. für Titan- und Chromeisenseine. — Bleiglätte, PbO mit 92,83 Pb und 7,17 O, wirkt oxydierend auf Metalle und Schwefelmetalle (Ansiedeprobe), sowie auch auf organische Substanzen (Brennmaterialprobe), meist in Gestalt rother gesiebter, in Essigsäure völlig löslicher und nöthigenfalls nahezu gold- und silberfreier Glätte, frei von Bleitheilchen¹⁾, und zuweilen, wenn silberhaltig, zu ersetzen durch reines, mit Sulfaten (Schwerspath) nicht vermengtes Bleiweiss, $2(\text{PbCO}_3) + \text{Pb}(\text{HO})_2$ mit 86,27 PbO , am besten auf nassem Wege dargestelltes (z. B. von Dietel in Eisenach, welches frei von Gold, Silber, Antimon und Kupfer ist).

1 Theil verschiedener Schwefelmetalle erfordert nach Berthier zur Zersetzung folgende Bleiglättemengen: Pb S 1,87, Hg S 10—12, Bi S 20, Sb₂ S₃ 25, Zn S 25, Fe S 30, Sn S₂ 25—30, Kupferkies 30—35, FeS₂ 50, As₂ S₃ 50—60 Theile. — Nach Brown²⁾ reducirt aus Glätte 1 Theil Zinkblende 6,5, Manganblende 6,7, Schwefelkies 8,6, Arsenkies 7,3, Kupferkies 7,2, Kupferglanz 3,8, Fahlerz 6, Antimonfahlerz 5,7, Bleiglanz 2,8 Theile metallisches Blei. — Herstellung silberfreier Glätte durch Oxydiren des reinsten Pattinson'schen oder Villacher Bleies durch Abtreiben oder Eintragen solchen granulirten Bleies in geschmolzenen Salpeter, oder durch allmähliches Aufstreuen von Kohlenpulver auf in einem feuerfesten Tiegel geschmolzene Glätte, wobei sich etwas Blei reducirt, welches beim Niedersinken der Glätte den Silbergehalt entzieht.

Solvirende
Reagentien.

3. Solvirungsmittel, und zwar:

a) Saure, als: Quarzpulver; arsen- und bleifreies Glaspulver³⁾ mit 60—70 Proc. und mehr SiO_2 , 5—22 Proc. Alkalien, 6—25 Proc. Kalkerde, 0,5—5 Proc. Thonerde, Schmelzpunkt zwischen dem des Boraxes und des Flussspathes, etwa bei 1200°C .; Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mit 16,37 Na_2O , 36,53 BO_3 und 47,10 H_2O , im entwässerten Zustande (Boraxglas, durch Schmelzen von Borax in einem Thontiegel und Ausgießen in einen blanken Metallmörser erzeugt), leichtschmelziger als Glas und die Borsäure verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Kieselsäure; Phosphorsalz, $\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$ mit 14,90 Na_2O , 12,46 NH_4O , 4,29 basischem und 34,32 Krystallwasser und 34,03 P_2O_5 , nach dem Entwässern energischeres Lösungsmittel als Borax (kupferhaltige Nickelproben); Thon, als Kaolin, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 46,40 SiO_2 , 39,68 Al_2O_3 , 6,96 H_2O und 6,96 aq; gebrannter Chinathon enthält 53 SiO_2 und 47 Al_2O_3 , die meisten Thonsorten haben über 50 Proc. Kieselsäure.

b) Basische, als: Pottasche, K_2CO_3 mit 68,09 K_2O und 31,91 CO_2 , möglichst frei von Sulfaten. (Pottasche der chemischen Fabrik Buckau enthält 97,30 Kaliumcarbonat, 0,29 Natriumcarbonat, 0,49 Kaliumsulfat, 1,25 Kaliumchlorid, 0,47 Wasser, 0,22 Verlust; doppelt gereinigte Pottasche von de Haën in Hannover enthält an 90 Proc. Kaliumcarbonat.⁴⁾) Im Gemenge mit Kohle dient Pottasche als schwarzer Fluss (S. 46) und mit Mehl (S. 47) als ein kräftiges Reductions-, Fluss- und Entschwefelungsmittel. — Calcinierte Soda⁵⁾, Na_2CO_3 mit 58,58 Na_2O und 41,42 CO_2 , verliert bei starkem Roth-

1) Dingl. polyt. Journ. 194, 84. 2) B. u. h. Ztg. 1892, S. 457. 3) Analysen von Glas in Poggend. Ann. 1879, Bd. 6, S. 431; Dingl. polyt. Journ. 232, 348 (Weber). 4) Amerikan. Pottasche in Chem.-Ztg., Rep. 1892, S. 269. 5) Prüfung von Pottasche und Soda unter Anwendung von Phenolphthalein, Dimethylanilinorange und Phenacetolin als Indicatoren in: Chem. Industr. 1881, S. 369; Chem.-Ztg. 1881, Nr. 51 (Lunge); Fresen. Ztschr. 32, 105 (Grete); Chem. Ztschr. 1884, Nr. 18 (Gintl); Dingl. polyt. Journ. 243, 423.

glühen bis 3,22 Proc. Kohlensäure, wirkt etwas weniger energisch als Pottasche, daher in grösserer Menge anzuwenden, ist weniger zerfliesslich, leichtschmelziger und billiger (Ammoniak soda enthält an 96,75 Proc. Natriumcarbonat); ein sehr leichtschmelziges Flussmittel giebt ein Gemenge von 13 Theilen trockener Pottasche und 10 Theilen calcinirter Soda. — Natriumbicarbonat, meist reiner als Soda, und vorzugsweise von amerikanischen Probirern angewandt, namentlich auch im Gemenge mit Weinstein (Argol) statt schwarzen Flusses oder Pottasche mit Mehl. Das Natron mit dem Kali des Weinstains giebt ein leichtschmelzigeres Gemisch. — Aetzalkalien wirken kräftiger als kohlen saure, greifen aber die Schmelztiegel stark an. — Calciumcarbonat, CaCO_3 mit 56,29 CaO , in Gestalt von Kreide oder Kalkspath, bei Schmelzungen in höheren Temperaturen (z. B. bei Eisenproben, cornischen Kupferproben). — Flussspath, CaF_2 mit 51,54 Ca , leichtschmelziger als Kalk und besonders wirksam zur Entfernung von Kieselsäure; mit Calciumphosphat, Schwerspath und Gyps leicht zusammenschmelzend. — Bleioxyd (Glätte, Mennige, Bleiweiss) schmilzt mit Kieselsäure, den Alkalien, den meisten schweren Metalloxyden leicht zusammen, weniger mit Erden und alkalischen Erden. — Eisenoxyd, Fe_2O_3 mit 69,3 Fe (z. B. bei Kupferproben).

4. Präcipitations- oder Entschwefelungsmittel: Eisen als Eisenfeile (Zinkblende-, Antimon-, Quecksilberproben) und in 4—5 mm dicken und 6—9 mm langen Drahtstücken von 0,5—2 g Gewicht (Blei- und Wismuthproben). — Cyankalium (S. 47) und Blutlaugensalz (S. 47). — Aetzende und kohlen saure Alkalien (S. 48) zersetzen Schwefelmetalle unter Abscheidung des Metalles und Bildung von schwefligsaurem, unterschwefligsaurem, schwefelsaurem Alkali und Schwefelalkali, welches mit einem Theile des Schwefelmetalles ein Schwefelsalz (z. B. mit FeS , PbS und Cu_2S) bildet, durch Eisen meist zerlegbar; Kohle befördert die entschwefelnde Wirkung (schwarzer Fluss, Pottasche und Mehl, S. 46). — Bleioxyd (S. 48). — Salpeter (S. 47) oxydirt Schwefelmetalle unter Abscheidung der Metalle (Silber, Kupfer, Blei).

Präcipitir-Reagentien

5. Schwefelungsmittel. Schwefel als Schwefelblumen (Kupfersulfürprobe), Schwefelkies (cornische Kupferprobe).

6. Concentrirende Zuschläge. Blei im granulirten Zustande (Probir- oder Kornblei), durch Schwenken von teigartig flüssigem Blei auf einem mit Kreide ausgestrichenen Troge und Sieben der Masse hergestellt, und in Stangenform zur Aufnahme von Gold und Silber, als reinstes Pattinson'sches Blei oder Blei von der Zinkentsilberung mit 0,00015—0,00016 Proc. Silber (Probirblei) (in 100 Probircentnern höchstens 0,5 Pfundtheile Silber), hinreichend silberarm, um bei An siedeproben gemessen zu werden (S. 11). Aus essigsäurem Blei dargestelltes Blei enthielt 0,00005 Proc. Silber. — Silber¹⁾ zur Aufnahme

Concentr. Reagentien.

1) Darstellung von reinem Silber: Auflösen von kupferhaltigem Silber oder Brandsilber in reiner Salpetersäure, Verdünnen mit destillirtem Wasser, Filtriren nach einiger Zeit, starkes Verdünnen des Filtrates, Füllen von Chlorsilber durch reine Salzsäure, Decantiren, mehrmaliges Auskochen des Chlorsilbers mit verdünnter Salzsäure, jedesmal Auswaschen mit destillirtem Wasser, Mengen des feuchten Chlorsilbers (3 Theile) mit trockener Soda ($1\frac{1}{2}$ Theil) und $\frac{1}{4}$ des Gemenges reinem Salpeter, Trocknen des Gemenges in einer Porzellanschale und Schmelzen im Porzellantiegel; oder Schmelzen von 100 Chlorsilber mit 70 Kreide und 4 Holzkohle (Mohr, Titrimeth. 1886. Fresen. Ztschr. 13, 197).

von Gold (Quartationsprobe). — Cadmium bei der Quartationsprobe, sowie zur Fällung von Blei und Kupfer, wenn ein Bleigehalt des Zinks störend ist. — Gold zur Ansammlung von Kupfer (Nickel-, Kobaltprobe). — Antimon (Antimonoxyd) und Arsen für Kupfer (Gaarmachen auf dem Scherben). — Kupferoxyd für Zinn. — Schwefelkies als Ansammlungsmittel für Kupfer (Steinprobe).

Verflüchtig.
Reagentien.

7. Zersetzend verflüchtigende Zuschläge. Kohle und Graphit zur Zerlegung von Sulfaten, Arseniaten und Antimoniaten beim Rösten (S. 14). — Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, zur Zerlegung von Sulfaten, namentlich Kupfersulfat in Glühhitze (S. 14), nicht vollständig von Blei- und Wismuthsulfat. — Kochsalz, NaCl mit 39,66 Na und 60,34 Cl, beim Schwarzkupfergaarmachen nach der cornischen Methode zur Verflüchtigung von Antimon und Arsen.

Deckmittel.

8. Luftabschliessende Zuschläge (Deckmittel). Verknistertes, möglichst sulfatfreies Kochsalz, schmilzt leicht und dünn ein und spült an den Gefässtheilchen haften bleibende Metalltheilchen ab, verdampft in Rothglühhitze. — Glas (S. 48) bei der Berthier'schen Brennmaterial- und der Lechprobe. — Gaare Eisenhochofenschlacke vom Holzkohlenofenbetriebe (bei Zinkproben).

Schmelzpunkte einiger Reagentien.¹⁾ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ bei 197, AgNO_3 224, NaNO_3 310, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 592, KCl 740, CaCl_2 755, NaCl 772—960, BaCO_3 795, Na_2CO_3 810, SnCl_2 840, BaCl_2 847, Na_2SO_4 867, K_2CO_3 885, $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 957, K_2CrO_4 975, K_2SO_4 1015°C. — Zersetzungstemperaturen: MgCO_3 680, FeSO_4 700, CaCO_3 790, MnSO_4 990, MgSO_4 1160°C. MgCl_2 giebt bei 117°C. bereits Chlor ab, CaCl_2 noch nicht.

Nasse
Reagentien.

25. Reagentien für nasse Proben. Es kommen hauptsächlich zur Verwendung:

1. Bei gewichtsanalytischen und colorimetrischen Proben: Säuren (Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essigsäure, Königswasser), Basen und Salze (Aetzkalkalien, Alkalicarbonate, Kaliumchlorat, Eisensulfat, Schwefelnatrium u. s. w.); Metalle zum Fälln (Eisen für Kupfer in 30—35 mm langen und 2—3 mm dicken Drahtstiften oder als Pulver; Zink²⁾ in Gestalt von solchen Stiften und von Granalien, sowie in Pulverform³⁾ als Reductionsmittel für Eisenlösungen u. s. w. Darstellung von reinem Zink: Schmelzen von 50 g bei niedriger Temperatur in einem Porzellantiegel oder einem mit Borax überzogenen Thontiegel, Polen mit einem Holzspan und Ausgießen der Hälfte in dünnem Strahl auf eine unter 25—30° geneigte glasierte Porzellan- oder polirte Zink- oder Steinplatte zu 0,2—0,5 mm dicken, leicht zerbrechlichen Bändern⁴⁾, unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium aufzubewahren; arsenfreies Zink durch Eintauchen von 5 cm dicken Kugeln aus einem Brei von gebranntem Gyps, $\frac{1}{4}$ Schwefelpulver und Wasser nach dem Trocknen an einem Holzstabe mit diesem in flüssiges Zink, nach aufgehörendem Sprudeln Beseitigung der oberen Kruste der Kugel und Wiederholung der Operation⁵⁾; Entfernung von Antimon und Arsen durch Eintragen von 1—1 $\frac{1}{2}$ Proc. wasserfreiem Magnesiumchlorid ins Zink, Umrühren und Ausgießen

1) *Bullet. Soc. Chem.* 1887, 47, 300 (Le Chatelier).

3) *Dingl. polyt. Journ.* 228, 378.

4) *Fresen. Ztschr.* 20, 519.

2) *Krauch, c. l. S.* 236, 237.

5) *B. u. h. Ztg.* 1884, S. 227.

in kaltes Wasser.¹⁾ Sehr rein ist das amerikanische Passaiczink, das oberschlesische enthält stets Blei.) Kupfer, am reinsten galvanisches; Brom²⁾ zum Aufschliessen von Sulfureten, Goldverbindungen u. A. Wasserstoffsuperoxyd³⁾ zur Bestimmung von Chrom, Mangan, Eisen u. s. w.

2. Bei volumetrischen Proben: Kaliumpermanganat (Chamäleon), KMnO_4 mit 29,8 K_2O und 70,2 Mn_2O_7 (lichtempfindlich und veränderlich in Lösung⁴⁾). Schwefelnatrium (erfolgt durch Theilung einer Lösung von durch Alkohol gereinigtem Natronhydrat von etwa 1,35 spec. Gew., Sättigen des einen Theils bei Luftabschluss durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Zusatz der anderen Hälfte Flüssigkeit, Einleiten von Schwefelwasserstoff bis wieder zur Sättigung, Filtriren, rasches Eindampfen in einer Porzellan- oder Platinschale bis zur dünnen Salzhaut, Eingiessen der noch heissen Masse in eine kleine, mit Paraffin vergossenen Glasstopfen versehene Flasche). Cyankalium, Chlorbarium, Jodkalium⁵⁾, frei und mit aufgelöstem Jod, Natriumhyposulfit (Thiosulfat), Zinnchlorür⁶⁾, Eisenchlorid, Chlornatrium, Rhodankalium u. s. w. — Als Indicatoren: Lackmustinctur, Rothholztinctur u. s. w. (S. 23) für Säuren und Alkalien; für Schwefel Eisen-, Nickel-, Bleisalze und Nitroprussidnatrium; für Jod Stärkekleister (Jodstärke = $(\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{20})_6\text{J}_7$); für Eisenoxyd Rhodankalium u. s. w.

1) Compt. rend. 98, 1491. 2) Dingl. polyt. Journ. 219, 544. 3) Chem.-Ztg., Rep. 1889, S. 7 (Carnot). Chem.-Ztg. 1891, Nr. 62 (Donath). 4) Oesterr. Ztschr. 1883, Nr. 39 (Jüptner). Chem.-Ztg. 1883, Nr. 93. Winkler, Maassanalyse 1883, S. 49. Verbesserungen bei der Titerstellung des Chamäleons in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 87. 5) Fresen. Ztschr. 1883, S. 391; 1889, S. 750. Winkler, Maassanalyse 1883, S. 57, 58. 6) Quecksilberschluss an Zinnchlorürflaschen in Dingl. polyt. Journ. 264, 83. Bestimmung der freien Salzsäure in Zinnchlorür in Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 25. 7) Fresen. Ztschr. 1886, S. 37. Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 15.

Temperature Messung
Lager kegel
Le. Ullrich

Spezieller Theil.

I. Blei.

Bleierz. **26. Erze.**¹⁾ Bleiglanz, PbS mit 86,6 Pb, Weissbleierz, PbCO₃ mit 77,6 Pb, Bleivitriol, PbSO₄ mit 68,3 Pb, Pyromorphit, 3 Pb₃P₂O₈ + PbCl₂ mit 76,3 Pb, Rothbleierz, PbCrO₄ mit 63,2 Pb, Gelbbleierz, PbMoO₄ mit 57 Pb.

Werth. **27. Trockene Proben.** Die Resultate derselben sind ungenau wegen Verschlackbarkeit und Flüchtigkeit des Bleies, begünstigt durch die Anwesenheit anderer flüchtiger Substanzen (Arsen, Zink, Antimon), sowie wegen möglicher Verunreinigung des Bleies durch andere Metalle (Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth). Grösstes Ausbringen z. B. aus reinem Bleiglanz 85,25 Proc., bei unreinerem Verluste bis 5 Proc. und mehr. Auswägen der Könige meist von 1 zu 1 Proc., Angabe nur ganzer Procente oder nur Gehalte von 5 zu 5 Proc. (S. 11).

Auswahl. Die Auswahl der Probirmethode hängt davon ab, ob das Blei geschwefelt oder oxydirt und ob die Substanz rein ist oder mehr oder weniger Erden und fremde Schwefelmetalle enthält.

I. Geschwefelte Substanzen.

Niederschlagsprobe. A) Bleiglanz u. s. w. ohne fremde Schwefelmetalle (ZnS, FeS, Cu₂S, Sb₂S₃, As₂S₃). Niederschlagsprobe: Zerlegung durch Alkalien allein (Oberharzer Pottaschenprobe, Cyankaliumprobe) oder gleichzeitig durch Eisen (Proben im eisernen Tiegel oder in Thontiegeln) bei folgenden Reactionen:

Reactionen. Schon in niedrigerer Temperatur Zerlegung des Schwefelbleies durch Alkalien ($7 \text{PbS} + 4 \text{K}_2\text{CO}_3 = 4 \text{Pb} + 3 (\text{K}_2\text{PbS}_2) + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{CO}_2$), Zersetzung des sonst in die Schlacke gehenden Schwefelsalzes, K₂PbS₂, entweder durch Eisen bei höherer Temperatur [$3 (\text{K}_2\text{PbS}_2) + 3 \text{Fe} = 3 \text{Pb} + 3 (\text{K}_2\text{FeS}_2)$] oder wie bei der Oberharzer Pottaschenprobe durch passenden Luftzutritt in niedrigerer Temperatur (Kaltthun), wobei das K₂S des Schwefelsalzes vollständig in K₂SO₄, das PbS aber nur theilweise in PbSO₄ übergehen soll, um dann bei Steigerung der Hitze (Heissthun) das noch rückständige PbS durch das PbSO₄ zu zersetzen ($\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$). In ersterem Falle begünstigt ein Kohlengehalt (schwarzer Fluss, Mehl, Weinstein) die Entschwefelung.

1. Reicher Bleiglanz mit wenig Erden.

Werth. a) Probe im eisernen Tiegel (belgische Probe). Die beste Bleiprobe mit 84,25–85,25 Proc. Bleiausbringen (also etwa 1–2, bis-

1) Domeyko, Tratado de Ensayes etc. Paris 1889. S. 228.

weilen nur 0,5 Proc. Bleiverlust) aus reinem Bleiglanz mit 86,6 Pb wegen Anwendbarkeit einer grösseren Einwaage (25—50 Probircentner und mehr) und schnellerer Ausführbarkeit bei niedrigerer Temperatur infolge guter Wärmeleitung des Eisentiegels; Zunahme der Bleiverluste bei grösserer Erdenmenge (nach Percy¹) bei 10—90 Proc. kohlen-saurem Kalk 1,80—7,90, bei 10—90 Proc. Kieselsäure 1,18—35,10 Proc.) wegen Bildung grösserer Schlackenmengen. Seltener Schmelzen ohne alle Zuschläge (Flintshire) als mit alkalischen Zuschlägen. Ein Kohle-zusatz (schwarzer Fluss, Mehl, Weinstein) wirkt der Bleioxydation ent-gegen, trägt zur Reduction anwesenden Bleicarbonates und Bleisulfates bei und verhütet die Oxydation des Schwefeleisens zu oxydirtem Eisen, welches die Tiegelwände stark angreift und beim Ausgiessen leicht Bleitheilchen zurückhält. Für Schwerspath ist Flusspath ein gutes Schmelzmittel. Silber und Gold gehen ins Blei, Zink und Eisen gelangen nur in Spuren ins Blei, meist in die Schlacke, Kupfer theilt sich zwischen Blei und Schlacke, Antimon geht reichlich ins Blei, Arsen verflüchtigt sich theils, geht wenig ins Blei und bildet mit Eisen grossentheils Speise.

Eintragen von 50 g (10 Centner) Erz in den zwischen Cokes im Windofen (S. 33) oder im Gasofen (S. 35) erhitzten dunkelrothglühenden Eisentiegel (S. 41), nachdem derselbe aus dem Ofen genommen, Zusatz von 50—100 g (10—20 Centner) schwarzem Flusse oder Pottasche mit 15—20 Proc. Mehl, darauf 2—3 g (40—60 Pfund) Borax, dann 5 mm starke Kochsalzdecke. Einsetzen des beschickten Tiegels in den Wind- ofen zwischen die dunkelrothglühenden Cokes, Bedecken des letzteren, allmähliche Steigerung der Temperatur bis zur völligen Rothgluth während etwa 5 Minuten, Erhalten dieser Temperatur bis zum ruhigen Flusse ohne Aufschäumen (3—5 Minuten), Untertauchen etwa noch obenauf schwimmender Bleikörnchen u. s. w. mit einem Eisenspatel oder Holzstab, Schliessen des Ofens noch ein paar Minuten, Heraus- nehmen des Tiegels, etwas Abkühlenlassen, Ausgiessen seines Inhaltes in einen angewärmten, mit Graphit ausgeriebenen Einguss (zu heiss gegossen, bleibt leicht eine dünne Bleihaut am Eisen sitzen, zu kalt ausgegossen oder bei zu kaltem Eingusse verbreitet sich das Blei theil- weise über die Schlacke ohne Entstehung eines gut geformten Königs), Abkühlen und Umkehren des Eingusses, rasches Abschlagen der harten, schwarzen und matten Schlacke, damit sie nicht feucht wird und sich nicht minder gut abscheidet, vom Bleikönige, Abbürsten desselben mit heissem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Wägen; nochmaliges Schmelzen der Schlacke mit etwas Pottasche und Mehl oder schwarzem Flusse während 10—12 Minuten, dann Ausgiessen. Dauer der Charge vom Eintragen des Erzes in den Tiegel an bis zum ersten Ausgiessen 10—15 Minuten. Die eisernen Tiegel halten 40 bis 50 Schmelzungen aus. Auf manchen Hütten probirt man nach diesem Verfahren auch kupferfreie Bleisteine, ärmere Erze und Schlacken. — Zu dem möglichst genauen Resultate führt auch folgendes Verfahren: Einbringen von etwas Fluss (Gemisch von 1 Weinstein, 4 Borax und 7 Soda) in den rothglühenden Tiegel, darauf 25 g Erz oder Schlacke,

Be-
schickung.Schmelz-
verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 61.

dann Fluss an die Wandungen des Tiegels und über das Erz, Einsetzen des Tiegels auf eine Lage glühender Cokes im Windofen, Umgeben des Tiegels mit kleineren gleichmässigen Cokes bis zum Rande, nach beendigtem Aufschäumen Zusatz von etwas Fluss zum Abspülen der Tiegelwände von Bleikörnchen, Ausgiessen der ruhig schmelzenden Masse nach dem Aufstossen des Tiegels in einen angewärmten gusseisernen Einguss, Aufstossen des umgekippten entleerten Tiegels auf eine Eisenplatte zur Gewinnung noch darin befindlicher Bleikörnchen, Ausreiben des Tiegels mit einem Messer, Erkaltenlassen desselben so lange, dass der untere Theil noch glüht, und Einbringen einer neuen Probe. Auswägen der Könige auf $\frac{1}{10}$ Proc., gestattete Differenz zwischen Probe und Gegenprobe 1 Proc.

Beispiele.

England¹⁾ (Flintshire): 500 Grain (32,4 g) reicher Bleiglanz, 500 Grain Soda und 50 Grain Weinstein; ärmere Erze 350 Grain Soda, 150 Grain Borax und 50 Grain Weinstein; Mengen des Erzes mit $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ der Flussmenge in der langschraubigen Mengkapsel (Fig. 11, S. 12), Schieben des Gemenges in den vorderen Theil derselben, den Rest des Flusses dahinter, dahinter den Borax, vorsichtiges Einschütten des Ganzen in den aus dem Ofen genommenen dunkelrothglühenden Tiegel und Schmelzverfahren, wie oben angegeben; Schmelzen der Schlacke mit 20—30 Grain Soda und 5—10 Grain Weinstein, nachdem dieselbe wohl beim Ausgiessen mittelst eines Holzstabes im Tiegel zurückgehalten; Ausbringen von reinem Bleiglanze 84,25 bis 85,25 Proc., Differenz zwischen den Proberesultaten nahe dieselbe bei Erzen vom höchsten bis zu 50 Proc. Gehalt, bei ärmeren grösser. — Ausbringen beim Schmelzen von 10 Unzen Troy (311 g) in eisernen bedeckten Schalen in einer Schmiedesse ohne Flussmittel in Wales und Flintshire 75—82 Proc. Pb aus reinem Bleiglanze. — Bleiberg in Kärnten: 50 g Erz, 2 Esslöffel voll Fluss (3 Weinstein, 2 Salpeter, 1 Borax), Decke von gestossenem Glase oder Kochsalz, Schmelzen 12—15 Minuten u. s. w. — Belgien: 10 g Bleiglanz mit 28 g Soda und 5 g Borax oder 10 g Soda und 10 g Weinstein. — Tarnowitz: Schmelzen von 50 g Bleiglanz mit 20 g eines Gemenges aus 8 Theilen Pottasche und 1 Theil Mehl und 10 g Boraxglas, Auswägen des Königs bis auf Centigramme, Differenz nicht über 1,5 Proc., Abtreiben des Bleikönigs und Wägen des Silberkornes bis auf $\frac{1}{10}$ mg bei 1 mg höchster Differenz. — Mechernich: 25 g Erz mit 150 g Borax und 100 g Soda und Weinstein zu gleichen Theilen; bei Schlacken mehr Borax, bei kupferfreien Bleisteinen mehr Soda. — Auf rheinisch-westfälischen Hütten: Mengen von 20 g Bleiglanz im Tiegel von 12 cm Höhe mit $\frac{2}{3}$ eines Flussmittels aus 20 Proc. Soda, 20 Proc. Weinstein und 60 Proc. Borax, $\frac{1}{3}$ des Flussmittels als Decke und Schmelzen im achteckigen Windofen mit Cokes. — Auf Oberharzger Hütten: Schmelzen des Bleiglanzes mit Pottasche und Mehl bei Kochsalzdecke im eisernen Tiegel im Muffelofen. — Lowe²⁾ empfiehlt, statt 10—15 Minuten nur 5 Minuten bei grösserer Hitze zu schmelzen, wo man dann aus Bleiglanz 83—83,7 Proc. Blei ausbringt gegen sonst 82,5 Proc.

Werth.

b) Cyankaliumprobe³⁾ im Thontiegel. Lässt sich bei niedrigerer Temperatur (anfangs Dunkelrothgluth, zuletzt etwas höhere Temperatur bei etwa 20 Minuten Gesamtdauer) in kleinen oder hohen, möglichst dichten Bleischerben (Fig. 58, S. 40) ausführen und giebt ein gutes Ausbringen, namentlich bei armen Erzen, ist aber kostspieliger als die vorige, das Cyankalium (S. 47) ist giftig und hängt sich leicht an die poröse Tiegelmasse, so dass bei nicht hinreichendem Cyankalium der blank werdende König sich oxydiren kann. Fremde Metalle werden auch leicht reducirt und verunreinigen den Bleikönig.

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 242; 1871, S. 61. 2) Oesterr. Ztschr. 1892, Nr. 21. 3) B. u. h. Ztg. 1856, S. 319 (Levol); 1861, S. 170 (Kupferschläger); 1891, S. 101 (Warwick), S. 220 (Cooper). Bullet. de la soc. de l'Industr. minérale, tome 10, Hvr. 4, p. 506 (Radisson).

Beschickung nach Levol: 100 Theile Bleiglanz, 100 wasserfreies Blutlaugensalz, 50 Cyankalium; nach Radisson: 10 g Erz, 15 g eines Gemenges von 100 Blutlaugensalz und 50 Cyankalium nebst etwas Soda; nach Ricketts: 10 g Erz, 20 bis 25 g Cyankalium und Kochsalzdecke, oder 10 g Erz, 20 g Blutlaugensalz, 10 g Cyankalium und Kochsalzdecke, 12—15 Minuten Schmelzen bei niedrigerer Temperatur, Ausbringen 78,5—79,1 Proc.; nach Brown 10 g Erz und 30 g Cyankalium oder 5 g Erz und 15 g Cyankalium, oxydische Producte 5 g mit 30 g Cyankalium.

Beispiele.

2. Bleiglanz mit mehr Erden.

a) Proben mit reducirendem Flussmittel und Eisen im Thontiegel. Während auf deutschen Hütten gewöhnlich als reducirendes Flussmittel ein Gemenge von Pottasche mit etwa 20 Mehl (seltener schwarzer Fluss) bei Zusatz von Eisen in Gestalt eines Stückchen dicken Eisendrahtes angewandt wird, von welchem demnächst nach dem Erkalten und Aufschlagen der Probe das Blei abgehämmert wird, wenden amerikanische (auch englische) Probirer als Flussmittel ein Gemenge von Natriumbicarbonat und Weinstein an, stecken als Entschwefelungsmittel einen Nagel in die Beschickung, ziehen nach eingetretenem dünnen Flusse denselben unter Abschleudern daran sitzenden Bleies heraus und giessen den Inhalt des Tiegels aus. Während bei dem ersteren Verfahren durch die allmähliche Abkühlung die Absonderung des Bleies aus der Schlacke begünstigt werden soll, dagegen hierdurch Zeitverlust stattfindet und das Abtrennen des Bleies vom Eisendraht umständlich ist, so erhält man bei dem amerikanischen Verfahren einen von der Schlacke leicht zu trennenden König und das Flussmittel wird sehr dünnflüssig, so dass der eiserne Nagel gut zur Wirkung kommt und an Zeit gespart wird. Das Natriumbicarbonat ist reiner als Pottasche und sein Natrongehalt giebt mit dem Kali des Weinstens eine leicht- und dünnschmelzige Masse.

Modifica-
tionen.

α) Deutsche Probe mit Pottasche und Mehl (schwarzem Fluss) und Eisendrahtabschnitt. Bei dem grösseren Erdengehalte entstehen mehr Schlacken (S. 54), welche beim Ausgiessen mehr Bleikörnchen im Tiegel zurückhalten können, die sich beim Abkühlen der Massen im Thontiegel besser absetzen. Bleiverlust 2—3 Proc. Anwendung von hohen Bleischerben (Fig. 58, S. 40) und dann Schmelzen im Muffelofen oder von Bleituten (Fig. 61, S. 41) und Schmelzen im Muffel- oder Windofen, in letzterem mit Ersparung an Brennmaterial bei bequemerer Arbeit. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelmetallen wohl etwas Abrösten des Erzes (S. 13) oder Glühen in einer bedeckten Tute zur Verflüchtigung von Schwefelarsen oder Schwefel aus Schwefelkies u. s. w. Bei solchen unreinen Erzen zieht man die Thontiegelprobe der Probe im eisernen Tiegel vor. Beschickung: 5 g (1 Ctr.) Bleiglanz zu unterst, darauf ein 4—5 mm dickes und bis 9 mm langes Stück Eisendraht (je nach dem Bleigehalte kürzer oder länger, etwa 25—30 Proc. vom Erzgewichte), darauf 15 g (3 Ctr.) schwarzer Fluss (oder Pottasche mit 20—25 Proc. Mehl), bei basischen Gangarten noch 2—3 g (40—60 Pfd.) Borax (ein Probirlöffel voll), etwa 6 Pfd. Colophonium, 5 mm starke Kochsalzdecke und zu oberst ein haselnussgrosses Stückchen Kohle zur Erhaltung einer reducirenden Atmosphäre. Langsames Erhitzen im Muffelofen bis zum Aufhören der bei Verkohlung des Mehls entstehenden gelben Flamme, stärkeres

Wesen
der Probe.Be-
schickung.Schmelz-
verfahren.

Erhitzen, wobei zuckende Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen (das Flammen), ohne dass ein zu starkes Aufschäumen stattfindet (daher sehr vorsichtiges Feuern, namentlich bei den niedrigen Bleischerben), nach Aufhören des Flammens und Schäumens $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ -stündige Hitze behufs Zersetzung des Schwefelsalzes (S. 52) durch Eisen. Schmelzzeit im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme (S. 33) 25–30 Minuten bei bedeckter Tute. Herausnehmen der von Kochsalzdämpfen stark rauchenden Proben, Abkühlenlassen, Entschlacken, Breithämmern des Bleies, wobei das daran haftende Eisen abspringt, Abbürsten des mit Schwefeleisen überzogenen Bleies und Wägen. Kennzeichen für gut gerathene Proben: noch vorhandenes Eisen am Blei, ohne dass sich letzteres darumgelegt hat (deshalb nicht zu feiner Eisendraht), gut geschmolzene Schlacke, geschmeidiges, nicht sprödes, schwefelhaltiges Bleikorn, Uebereinstimmen der Proben auf etwa 1–3 Proc., je nach der Reichhaltigkeit.

Beispiele.

Freiberg: 1 Ctr. (3,75 g) Erz, 20–40 Pfd. (0,75–1,5 g) Eisendraht, 2–2 $\frac{1}{2}$ Ctr. (7,5–9,4 g) schwarzer Fluss oder Pottasche und Mehl, 45 Pfd. (1,7 g) Borax, etwa 6 Pfd. (0,22 g) Colophonium und bei basischen Gangarten 60–70 Pfd. (2,25–2,63 g) Glas, 5 mm Kochsalzdecke. Erhitzen der Bleituten im Muffelofen. — Příbram: 0,5 g roher Weinstein unten in der Tute, darauf Eisendraht, dann 5 g Bleiglantz, 12 g schwarzer Fluss und Kochsalzdecke, Erhitzen 20–25 Minuten im schwachglühenden Steinkohlenwindofen (S. 34) bis zum Niedergehen der Schmelzmasse, Nachschüren, wobei die Proben während 20–25 Minuten stark Gas entwickeln (kochen), dann noch 5 Minuten Feuern; Ausgleichdifferenzen bei Erzen mit 0 bis 50 Proc. Pb = 2 Proc., bei über 50 Proc. Pb 3 Proc. — Oberharz wie Freiberg; auch Proben im Eisentiegel unter der Muffel.

Wesen der Probe.

β) Amerikanische Probe mit Natriumbicarbonat, Weinstein und Eisennägeln. Das Schmelzen geschieht meist mit grösseren Mengen Erz in glatten französischen oder englischen Tiegel, im Windofen oder Muffelofen und Entleeren der flüssigen Proben in angewärmte Eingüsse (S. 46).

Beispiele.

Leadville¹⁾: Schmelzen von 5 g Erz mit 15 g Fluss (4 Natriumbicarbonat, 1 Borax, 1 Weinstein, $\frac{1}{2}$ Mehl) und eisernem Nagel im Muffel- oder Tiegelofen, Auswägen des Königs in Gramm und dessen Bruchtheilen, Multipliciren des Gewichtes mit 20 zur Berechnung der Procente. — Dacota: Mengen von 10 g Bleierz im Mörser oder französischen Tiegel mit 30–35 g (einem guten Esslöffel voll) Soda, 2 $\frac{1}{2}$ –3 g Weinstein und 7 g (einem Theelöffel gut halb voll) Boraxglas, Einstecken eines eisernen Nagels, Kochsalzdecke, Schmelzen im Muffel- oder Windofen und Ausgiessen nach Entfernung des Nagels mit einer Zange. Bei arsenhaltigem Erz sitzt Speise fast rein über dem Bleikönig. Bei geringem Antimonengehalt wendet man zur Verschlackung desselben besser Pottasche und Mehl an, bei grösserem dagegen obige Beschickung und bestimmt dann das Blei analytisch in dem Hartblei. — Nach Brown²⁾: 10 g Erz, 25 g Natriumbicarbonat, 10 g Pottasche, Eisennägel, Kochsalzdecke oder 10 g Erz, 35 g schwarzer Fluss, Eisennägel, Kochsalzdecke und Schmelzen im Windofen; Schmelzen im Muffelofen: 10 g Erz, 15 g Natriumbicarbonat, 10 g Pottasche, 7 g Weinstein, 3 g Boraxglas, 5 g Mehl, 2 Nägel, Kochsalzdecke. — Nach Hofman³⁾: 10 g Bleiglantz, 15 g Natriumbicarbonat, 10 g Pottasche, 3 g Boraxglas, 7 g Weinstein, 5 g Mehl, 2 Nägel; unreiner Bleiglantz 5 g, 15 g Natriumbicarbonat, 5–10 g Pottasche, 5 g Boraxglas, 4 g Weinstein, 1–3 Nägel, Kochsalzdecke. — England⁴⁾: Erz- und Flussmengen wie bei Proben im eisernen Tiegel (S. 54), Erz mit $\frac{3}{4}$ – $\frac{4}{5}$ Flussmittel in einen hessischen Tiegel gethan, Rest des Flusses darauf, Einstecken eines hufeisenförmigen Streifens Schmiedeeisen, allmähliches Er-

1) B. u. h. Ztg. 1888, S. 313.

2) Brown, Manual of Assaying. 4. Edit. 1892 (B. u. h. Ztg. 1892, S. 457).

3) Hofman, the Metallurgy of Lead etc. New York 1892 (B. u. h. Ztg. 1893, S. 20).

4) B. u. h. Ztg. 1871, S. 62.

hitzen während 20—25 Minuten, mehrmaliges Herumbewegen des Eisens, nach Eintritt dünnen Flusses Herausnehmen des Tiegels, Entfernen des von Bleikörnchen freien Eisens, Erkaltenlassen, Ausgiessen und Entschlacken des Königs, welcher bei zu gering gewesener Hitze hart ist, ähnlich wie Bleiglanz glänzt und wobei die Schlacke unten mit einer glänzenden Haut überzogen ist. Ausbringen 82—83 Proc. Pb. — New York: 10 g Erz, 25 g schwarzer Fluss, 3 Schleifen Eisendraht zum Herausnehmen nach dem Schmelzen, Kochsalzdecke. Ausbringen 78,4—78,6 Proc. von reinem Bleiglanz, Differenz der Proben 1—2 Proc.

b) Ilsemann'sche (Oberharzer) Pottaschenprobe. Dieselbe beruht auf den S. 52 angegebenen Reactionen und erfordert einen Muffelofen, gestattet wegen Fehlens von Kohle in der Beschickung die Anwendung kleiner Bleischerben (Fig. 58, S. 40), von denen eine grössere Zahl in der Muffel Platz findet; die Resultate sind aber unsicherer und das Ausbringen etwas geringer als bei den vorherigen Proben, weil der Erfolg von der Zeit des Kaltgehens abhängt, für die kein anderes Anhalten als die Erfahrung vorhanden (Ausprobiren, bei welcher Zeit des Kaltgehens das meiste Blei erfolgt), deshalb besonders nur anwendbar bei sich immer gleichbleibenden, einmal gekannten Erzen. Probe meist verlassen. Beschickung: $2\frac{1}{2}$ —3 Probircentner (12,5—15 g) Pottasche in einen kleinen Bleischerben (Fig. 58, S. 40) gethan, 1 Ctr. (5 g) Bleiglanz zugefügt, mit dem Mengspatel gut umgerührt, bei basischen Erden 1 Probirlöffel voll Boraxglas darauf, 5 mm dicke Kochsalzdecke. Einsetzen in den stark glühenden Muffelofen, starkes Erhitzen (25—35 Minuten) bei geschlossener Muffelöffnung bis zum eintretenden Fluss (wenn keine Ansätze am Rande mehr wahrnehmbar, wobei die Reaction $7 \text{ Pb S} + 4 \text{ KCO}_3 = 4 \text{ Pb} + 3 (\text{K}_2\text{S} + \text{Pb S}) + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ CO}_2$ stattgefunden hat), Oeffnen der Muffel bei nachgelassener Feuerung (Kaltthun) etwa 10—15 Minuten, bis die Scherben dunkel aussehen und von verdampfendem Kochsalze nur noch schwach rauchen, um das Schwefelsalz (S. 52) durch Oxydation zu zersetzen (Umwandlung des K_2S in K_2SO_4 und eines Theiles des Pb S in Pb SO_4), dann 10—15 Minuten Heiss thun bei geschlossener Muffel zur Zersetzung des noch geschwefelten Bleies durch das gebildete Sulfat ($\text{Pb S} + \text{Pb SO}_4 = 2 \text{ Pb} + 2 \text{ SO}_2$), Herausnehmen der Scherben, Erkaltenlassen und Entschlacken. Gut gerathene Proben zeigen vollständig geschmolzene Schlacke und einen bleigrauen, nicht sehr blanken König, weil bei glänzendem die Hitze zu gross war. — Bei einem Antimongehalte: 10 g Erz, 35 g Pottasche, 1 g Salpeter und Kochsalzdecke, 30 Minuten Schmelzen, 10 Minuten Kaltgehen, 10 Minuten Heissgehen.

3. Bleiglanz mit sehr viel Erden (z. B. Fluthafter). Ausföhrung der englischen Probe (S. 56) mit hufeisenförmigem Eisenblechstreifen, nur Anwendung kräftigerer, den Tiegel allerdings stärker angreifender Solvirungsmittel (Aetzalkalien) und grösserer Einwaagen, als: 100 g Probirgut, 100—150 g Aetznatron, 150—250 g calcinirte Soda oder Pottasche, Kochsalzdecke, Blechhufeisen 25 mm breit und 4 mm dick; Schmelzzeit 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden bis zum völligen Flusse und bis das Eisen frei von Bleikügelchen.

B) Schwefelblei mit fremden Schwefelmetallen (Bleiglanz mit Zinkblende, Schwefelkies u. s. w., Bleistein u. s. w.).

Werth.

Beschickung.

Ausführung.

Verfahren.

Werth.

1. Röstreductionsprobe. Ungenau wegen leichter Verschlackung von Bleioxyd und Reduction fremder Metalloxyde, deren Metalle das Blei verunreinigen; deshalb vielfach der Schwefelsäureprobe gewichen (Rammelsberger Hütten am Unterharz).

Verfahren.

Rösten von 1 Ctr. Erz (5 g) auf dem Röstscherb (S. 16), reducirend-solvirendes Schmelzen des Oxyde und Bleisulfat, auch wohl Erden enthaltenden Röstgutes bei nicht zu hoher Temperatur zur Reduction des Bleioxydes und zum Verschlacken der fremden Metalloxyde und Erden (bei zu hoher Temperatur reduciren sich auch viel andere Metalloxyde), entweder im hohen Bleischerben (Fig. 58, S. 40) im Muffelofen oder in der Bleitute (Fig. 61, S. 41) im Muffel- oder Windofen mit $2\frac{1}{2}$ —3 Ctr. (7,5—15 g) Pottasche und Mehl oder schwarzem Flusse, im Probirgefässe gemengt, darauf 25—30 Pfund (1,25—1,5 g) Glas (1 Probirlöffel voll), 5—10 Pfund (0,25—0,5 g) dicker Eisendraht, 25—30 Pfund (1,25—1,5 g) Borax (1 Probirlöffel voll), Kochsalzdecke mit aufgelegtem Kohlenstückchen; vorsichtiges Erhitzen wegen starken Aufblähens, Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—30 Minuten, im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme 15—20 Minuten. Nöthigenfalls Abschneiden geringer Mengen Blei von dem damit gewogenen Eisen, Wiederwägen des Eisens und Bestimmung des Bleies durch die Differenz.

Ungarn: 100 Pfund (10 g) geröstetes Erz beschickt mit 115 Pfund (11,5 g) schwarzem Flusse und darauf 150—200 Pfund (15—20 g) Kochsalz als Decke, bei scharfem Feuer $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel geschmolzen; Erfolg von 10—12 Proc. Pb weniger als nach der Probe mit Eisen; grösseres Ausbringen bei Zusatz von Kohlenstaub beim Rösten, dann aber unreineres Korn. In Schemnitz werden nach Balling bei der Röstreductionsprobe nachstehende ausgleichbare Differenzen gestattet: Bei einem Bleigehalt bis 30, bis 40 und über 40 Proc. bezw. 2, 4 und 6 Proc.; im Klausenburger Bergdistrict bei Gehalten bis 25 Proc., bei 25,25—50 Proc. und darüber bezw. 2, 4 und 6 Proc.

Werth.

2. Schwefelsäureprobe (combinirte trockene und nasse Probe). Giebt genauere Resultate als die vorige Probe wegen Beseitigung der fremden Metalle vor dem Schmelzen, bei welch' letzterem aber immer ein Bleiverlust stattfindet (S. 52).

Verfahren.

Zersetzen von 1—2 Ctr. (5—10 g) des möglichst fein geriebenen Erzes im Glaskolben mit geraden Wänden (Fig. 21, S. 18) unter Erwärmen durch wenig Königswasser, Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne, Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Auswaschen, Entwässern des Filters zwischen Fließpapier, Trocknen des Filters nebst Rückstand (Bleisulfat und unlösliche Erden, Thon u. s. w.) auf dem Röstscherb unter der Muffel, wobei in möglichst niedriger Temperatur zuletzt das Filter verascht wird, Aufreiben der Masse, Beschicken mit 3 Ctr. (15 g) schwarzem Flusse (1 Salpeter und 3 Weinstein) oder Pottasche und Mehl, dann 20—30 Pfund (1—1,5 g) Eisen im hohen Bleischerben (Fig. 58, S. 40), langsames Erhitzen unter der Muffel und darauf folgendes Schmelzen (15 bis 20 Minuten lang) nach dem Abflammen (S. 15) oder auch Schmelzen im eisernen Tiegel mit Soda, Borax und Weinstein. — Bei einem Antimongehalte des Probirgutes, welcher als antimonsaures Bleioxyd theilweise beim Bleisulfat bleibt: Aufschliessen mit starker Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure, Neutralisiren von Soda,

Ausziehen des Antimons durch Digestion mit schwefelhaltiger Schwefelnatriumlösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang, Filtriren, Auswaschen und Behandeln des Rückstandes nach Art der gewöhnlichen Schwefelsäureprobe.

II. Oxydirte Substanzen.

A) Bleioxyd ohne Erden (Glätte, Mennige, Abstrich u. s. w.). Schmelzen bei nicht zu hoher Temperatur von 1 Ctr. (5 g) Probirgut mit $2\frac{1}{2}$ —3 Ctr. (12,5—15 g) Pottasche mit 30—35 Proc. Mehl oder schwarzem Flusse (bei einem etwaigen Schwefelgehalte noch mit 5—10 Pfund [0,25—0,5 g] Eisendraht), mit Kochsalzdecke und Kohlenstückchen obenauf wie bei der Röstreductionsprobe (S. 58); Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—25 Minuten, nach dem Durchschlagen der Flamme im Windofen 13—15 Minuten. Verfahren.

B) Bleioxyd mit Erden (bleiischer Herd). Beschickung wie II. A), nur Zusatz von 25—30 Proc. und mehr Borax und Schmelzzeit 5—10 Minuten länger. Verfahren

Für Oxyde und Carbonate empfiehlt Brown: 10 g Substanz, 15 g Natriumbicarbonat, 5 g Pottasche, 5 g Weinstein oder 5 g Substanz, 10 g Natriumbicarbonat, 10 g Weinstein, 5 g Boraxglas, 5 g Mehl (nöthigenfalls Eisennagel), bei kalkigen oder barytischen Erzen auf 1 Theil Erz $1\frac{1}{2}$ Theil Borax und $\frac{3}{4}$ Mehl, bei manganhaltigen etwas mehr Borax und Mehl.

C) Bleioxydsalze, und zwar:

1. Weiss-, Roth-, Grün- und Gelbbleierz. Beschickung wie II. A), je nach Anwesenheit mehr oder weniger Erden Zusatz von 20—30 Proc. Borax und bei arsenhaltigem Grünbleierz von 5—10 Proc. Eisen zur Abscheidung von Arseneisen. Schmelzzeit wie bei II. B). Verfahren.

Beschickungen nach Percy für oxydische Erze: 500 Grains (gr) Erz, 350 gr Soda, 150 gr oder weniger Borax und 50 gr Weinstein, Schmelzen im eisernen Tiegel (S. 54); Weissbleierz: 500 gr Erz, 500 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax, Schmelzen im Windofen im Thontiegel während etwa 20 Minuten und Ausgiessen; Grünbleierz: 300 gr Erz, 400 gr Soda, 20 gr Kohlenpulver, 30 gr Borax; oder 350 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax, etwas Eisen; Schmelzdauer vom Einbringen der Charge bis zum Ausgiessen 25—30 Minuten. — Nach Hofman: 10 g Bleicarbonat, 15 g Natriumbicarbonat, 5 g Pottasche, 5 g Weinstein oder 10 g Erz, 20 g Natriumbicarbonat und 5 g Weinstein oder 5 g Erz, 10—15 g Natriumbicarbonat, 4 g Boraxglas und 6 g Weinstein. Beispiele.

2. Bleisulfat (Bleivitriol, Flugstaub, Geschur und Gekrätz, Flammofenrückstände, Abzug u. s. w.). Beschickung wie bei der Schwefelsäureprobe (S. 58), nöthigenfalls Verringerung der Eisenmenge bei wenig Schwefelsäure (z. B. bei Flugstaub und Abzug nur 10 Proc.) und Zusatz von 20—30 Proc. Borax bei anwesenden Erden. Verfahren.

3. Bleisilicate (Schlacken). Mengen von 2 Ctr. (10 g) Schlacke, möglichst fein gerieben, und 3 Ctr. (15 g) Pottasche mit 30—35 Proc. Mehl im Probirgefässe, darüber bei sauren Schlacken 20—40 Pfund (1—2 g) Borax, bei basischen 50—100 Pfund (2,5—5 g) Borax oder zur Hälfte Glas und Borax, 5—10 Pfund (0,25—0,5 g) Eisen bei schwefelhaltigen, vorher nicht etwa gerösteten Schlacken, Kochsalzdecke und Kohlenstück; Schmelzen wie bei der Röstreductionsprobe im hohen Bleischerben Verfahren.

(Fig. 58, S. 40) oder in der Bleitute (Fig. 61, S. 41) im Muffelofen nach dem Abflammen bei sauren Schlacken 1—1½ Stunde, bei basischen $\frac{3}{4}$ —1 Stunde, im Windofen in der Bleitute nach durchgeschlagener Flamme resp. $\frac{3}{4}$ —1 und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Erforderniss ist völlige Dünflüssigkeit der Schmelze (daher die längere Schmelzdauer), damit sich die Bleikügelchen vereinigen können. — Durch Ansammlung eines geringen Bleigehaltes in einer abgewogenen Menge zugesetzten Silbers erhöht sich das Bleiausbringen, wenn nicht Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls ins Silber gehen.

Beispiele.

Mengen von 5—10 g Schlacke mit 1—2 g aus Chlorsilber abgeschiedenem pulverförmigen Silber, der dreifachen Menge eines Gemisches aus 1 Theil Soda, 1 Theil Pottasche mit 20—30 Proc. Mehl nebst Borax in solcher Menge, wie die vorhandenen Erden zum Verschlacken nöthig machen, und einer Kochsalzdecke, allmähliches Erhitzen im Muffelofen, Schmelzen nach dem Abflammen noch 45 bis 60 Minuten, Ermittlung des Bleigehaltes durch das Mehrgewicht des Silbers.¹⁾ — Auf amerikanischen Hütten²⁾ mengt man 10 g Schlackenpulver mit 500 mg Feinsilberschnitzeln und 1 Theelöffel voll Flussmittel (16 Pottasche, 16 Natriumbicarbonat, 6 Weinstein und 4 Boraxglas) und giebt eine Decke von 1½ g Boraxglas im 5 g-Batterseatiegel; oder Mengen von 10 g feingepulverter Schlacke mit einem Theelöffel voll Flussmittel (aus 16 Pottasche, 16 Natriumbicarbonat, 6 Weinstein, 4 Boraxglas) und 500 mg Feinsilber in einem 5 g (A₂)-Batterseatiegel, Bedecken mit 1½ g Borax und Schmelzen in der Muffel; bei basischen Schlacken Zusatz von pulverisirtem bleifreiem Glase, bei sehr sauren von mehr Natriumbicarbonat; Leadville: 5 g Erz oder Schlacke mit 15 g Fluss (1 Borax, 4 Natriumbicarbonat, 1 Weinstein, ½ Mehl) und einem Eisennagel im Muffel- oder Tiegelofen geschmolzen und ausgegossen. — Aus Bleischlacken bringt man auf Harzer Hütten bei Silberzusatz $\frac{1}{4}$ Proc. Blei mehr aus. — Auf Eifeler Hütten werden beim Schmelzen von Schlacken mit $\frac{2}{3}$ Soda und $\frac{1}{3}$ Borax im eisernen Tiegel bei heller Rothgluth im Windofen 0,4—0,6 Proc. ausgebracht, wobei ein Verlust von 1—1¼ Proc. Blei stattfindet, welchen man zu dem Gehalt des Proberesultates hinzurechnet. — Nach Hofman: 5 g Schlacke, 15 g Natriumbicarbonat, 0—5 g Pottasche, 6 g Boraxglas, 6 g Weinstein, 1 Nagel, 1 g Silber, Kochsalzdecke. — Schmelzen von 2 Ctr. mit der 5fachen Menge weissem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter), etwas Borax und 50 Pfd. Glätte oder 25 Pfd. Feinsilber im Thontiegel; Gegenprobe mit gleicher Menge Glätte oder Feinsilber und weissem Fluss (Rothenbacher Hütte).

III. Bleilegirungen.

Dieselben müssen auf nassem Wege probirt werden.³⁾

Hartblei.

Aus Hartblei lässt sich die Abscheidung des Bleies aus einer Lösung von Blei und Antimon in Salpetersäure und Weinsäure durch Schwefelsäure vollziehen, wenn eine genügende Menge von Weinsäure vorhanden ist. Die genaueste Bestimmung des Antimons ist die als antimonsaures Antimonoxyd. Bleisulfid, mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt, hält mehr Schwefel als der Formel Pb S entspricht, und aus salzsaurer Lösung gefälltes Schwefelblei enthält stets Chlorblei, bei starkem Glühen im Wasserstoffstrom zu verflüchtigen.

Verfahren.

28. Nasse Proben.⁴⁾ Dieselben sind, wenn sie genaue Resultate geben sollen, umständlicher, erfordern viel Zeit, bedingen die Abwesenheit gewisser Substanzen und nähern sich in ihrer Ausführung

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 237 (Stahl). 2) Ebend. 1888, S. 313; 1889, S. 336. 3) Analysirmethoden für Blei: Fresen. Ztschr. 8, 118 (Fresenius). Preuss. Ztschr. 10, 125 (Hampe). Zinnbleilegirungen in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 4 (Schwartz). Erkennung geringer Bleimengen in B. u. h. Ztg. 1890, S. 235 (Brenstein); Chem.-Ztg. 1890, S. 52 (Classen); 1892, S. 372 (Teed). Sauerstoffbestimmung in Blei in Ztschr. f. anorgan. Chem. 1892, S. 451 (Lunge und Schmid). Bestimmung des Bleies in Zinnbleilegirungen nach dem spec. Gewichte in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 75 (Winkler) und 1889, S. 762 (Schlegel). Classen, quant. Analyse 1891, S. 54, 56, 57, 63, 212, 218. 4) Ders. 1891, S. 198, 201, 202, 203.

den bei chemischen Analysen vorkommenden Manipulationen, weshalb hier nur leichter auszuführende Methoden angeführt werden sollen.

A) Gewichtsanalytische Proben.

1) Rössler's Probe¹⁾: Erhitzen von 1 g antimon-, arsen- und kupferfreiem Bleiglanze (in solcher Menge, dass das darin enthaltene Blei nicht viel über 0,5 g beträgt) in einer etwa 30 mm weiten und 200 mm langen Proberöhre bei aufgesetztem Trichter mit der 30fachen Menge Salzsäure von 1,10 spec. Gew. im Wasserbade auf etwa 70° C., Zusatz von 1 g bleifreien Zinkgranalien nach stattgehabter Zersetzung des Erzes behufs Abscheidung von möglicherweise Erden einschliessendem Bleischwamm. Prüfung auf die vollständige Ausfällung des Bleies durch Zusatz eines Stückchens Magnesiumband von etwa 4 qmm Grösse, welches beim Umschwenken zum Zeichen der vollständigen Bleiausfällung vollständig verschwinden muss, wenn dagegen ein schwarzes Bällchen von Bleischwamm sich oberflächlich ausscheidet, noch Zusatz von Magnesium, welches erst Zink und dieses dann Blei ausfällt; jedenfalls aber Erhitzen bis zum Aufhören einer Gasentwicklung durch noch nicht völlig gelöstes Zink unter öfterem Durchstechen des Bleischwammes mittelst eines durch den Trichter eingebrachten Glasstäbchens; Zusammendrücken des Bleischwammes mittelst letzteren, Abgiessen der Flüssigkeit, Zusatz von etwas Wasser, Abstumpfen der Flüssigkeit bis zur schwachsauren Reaction mit Natrium- oder frisch gefälltem Calciumcarbonat, Zusatz von genau abgewogenen 2 g Wood'schen Metalles (20 Bi, 10 Pb, 5 Cd, 5 Sn), Andrücken des Bleischwammes mittelst Glasstäbchen an dasselbe, Erhitzen des Glasröhrchens über einer kleinen Spiritusflamme, Umschwenken zum Zusammenfliessen der Metalle unter Ausscheidung der im Bleischwamm enthaltenen Erden, Eintauchen der Proberöhre in kaltes Wasser, Ausspülen derselben, Trocknen und Wägen der herausgenommenen Legirung und zur Bestimmung des Bleigehaltes Abziehen des Gewichtes des zugesetzten Woodmetalles. — Bei einem Kupfergehalt des Erzes: Ausscheiden des Bleies zuvor als Sulfat, dann Umwandlung desselben in Bleischwamm mittelst Salzsäure und Zinks; bei einem Antimongehalt Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf etwa 250° C. zur Verflüchtigung von Antimonchlorid, Auflösen des rückständigen Chlorbleies in heisser Salzsäure und Zersetzung durch Zink. Schulz und Lowe²⁾ fällen das in Lösung gebrachte Blei durch Aluminiumblech, pressen den ausgewaschenen Schwamm und trocknen denselben.

Verfahren.

2) Proben zu Bleiberg in Kärnthen³⁾ und anderwärts. Erhitzen von 2 g feingepulvertem Bleiglanz mit Salpetersäure, Eindampfen nach Aufhören der rothen Dämpfe mit ein paar Tropfen Schwefelsäure bis nahe zur Trockne (bei viel Kalk Verdünnen mit $\frac{1}{8}$ l Wasser vor Zusatz der Schwefelsäure bei nicht zu weit getriebenem Abdampfen mit Salpetersäure, um den Kalk möglichst in Lösung zu erhalten), Verdünnen nach dem Abkühlen, Filtriren, Auswaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction des Waschwassers, Abspülen des Filterinhalts (Bleisulfat und unlösliche Erden, Schwefel u. s. w.) in ein Becherglas, Digeriren mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natroncarbonat zur Umwandlung des Bleisulfates in Carbonat, Filtriren, Auswaschen, bis das Waschwasser durch Chlorbarium nicht mehr getrübt wird, Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salpeter- oder Essigsäure zur Ausziehung des Bleies, Filtriren, Auswaschen mit heissem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, Ausfällen des Bleies aus dem Filtrat mit möglichst wenig Schwefelsäure, damit nicht Kalk mitfällt, Abfiltriren des Bleisulfats, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen, Ablösen vom Filter, Erhitzen bis zur Rothgluth und Wägen, wo dann bei Probe und Gegenprobe höchstens 0,1 Proc. Differenz vor-

Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 24, 1. B. u. h. Ztg. 1885, S. 172, 179.

2) Ebend. 1892, S. 473.

3) Ebend. 1871, S. 62.

kommt. — Oder: Auflösen des Erzes im Königswasser, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Chlorbleies (nebst Chloreisen, Chlorkupfer u. s. w.) durch kochendes Wasser, Filtriren, Neutralisiren des Filtrates mit Ammoniak bis zum eben eintretenden Niederschlage, Fällen des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure, Stehenlassen während etwa 6 Stunden, Filtriren des Bleisulfates, Auswaschen, Trocknen und Verbrennen des Filters, Erhitzen und Wägen des Sulfates.

Sonstige
Proben.

Zersetzen des Kupfer u. s. w. enthaltenden Erzes durch Königswasser, Eindampfen, Aufnehmen in Salzsäure und Wasser, Filtriren, Abstumpfen der Säure mit Ammoniak, Zusatz von Essigsäure, Fällen des Bleies mit Kaliumbichromat, Filtriren nach 12 Stunden auf ein gewogenes Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen, Wägen. — Nach Mohr: Kochen von 1 g feingepulvertem Bleiglanz mit gewöhnlicher reiner Salzsäure in einem Glas- oder Porzellengefäße. Zusatz eines Stückchens Zink, gelindes Erwärmen bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, Auswaschen des gefällten Bleies durch Decantiren, Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure, Abfiltriren adhärennder unlöslicher Substanzen (Quarz, Schwerspath u. s. w.), starkes Verdünnen des Filtrates mit Wasser und Fällen des Bleies mit Schwefelsäure als Sulfat, wie bei 2. — Storer¹⁾ wägt das durch Zink gefällte Blei direct oder löst es, wenn unlösliche Beimengungen daran, in Salpetersäure, wägt den Rückstand und erhält das Blei aus der Differenz. — Mascazzini²⁾ schmilzt das unreine getrocknete Blei mit dem $1\frac{1}{2}$ –2fachen Natronkali (S. 49), 5 Theilen Borax und 5 Theilen Stärke. Löwe³⁾ löst das Bleisulfat aus dessen Gemenge mit Erden durch unterschwefligsaures Natrium, fällt durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung Schwefelblei und führt dasselbe in Sulfat über. Riche⁴⁾ bestimmt das Blei elektrolytisch als Superoxyd. — Auflösen von Bleiglanz in Salzsäure, Filtriren der klaren Lösung in verdünnte Schwefelsäure und Bestimmung des Bleies als Sulfat, welches aber nicht zu stark gegläht werden darf, damit sich anwesende geringe Mengen Chlorblei, welche aber das Resultat nur wenig ungenau machen, nicht verflüchtigen. — Nach Medicus⁵⁾: Lösen des Bleiglanzes in Salzsäure, Trennung des Bleies als Bleioxydkali, Einleiten von Kohlensäure, Abfiltriren des Bleicarbonates, Lösen in Salpetersäure und elektrolytische Fällung als Superoxyd oder Behandeln der alkalischen Bleilösung mit Brom und Filtriren des Bleisuperoxyds auf bei 120° getrockneten Asbest. — Benedict⁶⁾ zersetzt den Bleiglanz durch Jodwasserstoffsäure und bestimmt das Blei schliesslich als Sulfat. — Beuff⁷⁾ bestimmt das Blei als phosphormolybdänsaures Salz. — Schulz und Lowe⁸⁾ lösen Bleisulfat in weinsäurem Kaliumnatrium und fällen das Blei durch Aluminiumblech.

Verfahren.

3. Elektrolytische Probe.⁹⁾ Dieselbe gestattet aus freie Salpetersäure (wenigstens 10 Proc.) enthaltender Lösung eine Abscheidung des Bleies als braunes wasserhaltiges Super- oder Dioxyd auf der positiven Elektrode (Kathode) bei sehr schwachem Strom (einige Zehntel ccm Knallgas pro Minute), welches durch Erhitzen der Schale u. s. w. (S. 21), worauf sich dasselbe abgesetzt hat, bei 200–250° C. im Luftbade bis zum constanten Gewicht wasserfrei gemacht oder durch vorsichtiges Erhitzen in Oxyd verwandelt wird. Man trocknet auch wohl nur im Luftbade bei 100° und multiplicirt das Gewicht des PbO_2 mit 0,866 zur Bestimmung der Bleimenge. Das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Alkohol muss ohne Unterbrechung des

1) Storer in Fresen. Ztschr. 9, 514. B. u. h. Ztg. 1870, S. 208; 1873, S. 91. 2) Mascazzini in Dingl. 207, 46; B. u. h. Ztg. 1873, S. 207. 3) Ebend. 1874, S. 322. 4) Ebend. 1878, S. 392. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 2490. 6) Chem.-Ztg. 1892, Nr. 4. 7) B. u. h. Ztg. 1890, S. 311. 8) Ebend. 1892, S. 473. 9) Ebend. 1882, S. 55 (Riche), S. 86 (Luckow); 1883, S. 252, 401 (Kilian); 1884, S. 18 (Deros), S. 134 (Tenny); 1888, S. 157 (Classen); 1892, S. 273 (Rüdorff). Fresen. Ztschr. 14, 347 (May); 19, 1 (Luckow); 22, 487 (Schucht). Chem.-Ztg. 1882, Nr. 2 u. 3 und Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 345 (Luckow). Kerl, Fortsch. d. Probirk. 1887, S. 24. Classen, Elektrolyse 1892, S. 88. Journ. f. pr. Chem. N. F. 40, 121 (Rüdorff).

Stromes geschehen und kann man ersteren nach dem Wägen durch Erhitzen mit Salpetersäure unter Zusatz von Oxalsäure auflösen. Bei Anwesenheit von anderen Metallen (Kupfer, Quecksilber u. s. w.) bedarf es keines so grossen Salpetersäurezusatzes, wie bei Abwesenheit derselben.

Luckow elektrolysiert eine Bleisilberlösung bei Zusatz von 15 Proc. Salpetersäure (in 1 ccm etwa 0,15 g) unter Zufügung einiger Tropfen Oxalsäure mit einem Strom von nur einigen Zehnteln Knallgas pro Minute. — Nach Classen versetzt man etwa 175 ccm chlorfreie Lösung mit 30 ccm Salpetersäure von 1,38 spec. Gew., wendet anfangs einen sehr schwachen Strom, dann einen solchen von 0,1 ccm Knallgas pro Minute (2 Meidinger Elemente) an und trocknet den mit Wasser und Alkohol ausgewaschenen Niederschlag (bis 0,2 g und mehr) bei 120—130°. Die Menge des Salpetersäurezusatzes richtet sich nach der Temperatur der Flüssigkeit und der Stromstärke, welch' letztere wieder abhängig ist von der Oberflächenbeschaffenheit der positiven Elektrode.

Beispiele.

B) Maassanalytische Methoden.¹⁾ Dieselben sind mehrfach vorgeschlagen, ohne jedoch besonderen praktischen Erfolg gehabt zu haben.

Werth.

C) Colorimetrische Proben.²⁾ Mehrseitig ist ein Verfahren zur Bestimmung geringer Bleimengen angegeben, welches auf der Bräunung einer Blei enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff beruht.

Verfahren.

II. Kupfer.

29. Erze.³⁾ Gediiegen Kupfer. Geschwefelte Erze: Kupferglanz Cu_2S mit 79,7 Cu; Buntkupfererz Cu_3FeS_3 mit 55,9 Cu; Kupferkies CuFeS_2 mit 34,6 Cu. Antimon- oder arsenhaltige Erze: Fahlerze $\text{R}_4\text{Q}_2\text{S}_7$, worin $\text{R} = \text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Hg}$ u. s. w., $\text{Q} = \text{Sb}, \text{As}$, mit 15—48 Cu, bis 30 Proc. und mehr Ag und 0—18 Proc. Hg; Bournonit PbCuSbS_3 mit 13,03 Cu und 42,54 Pb; Enargit Cu_3AsS_4 mit 48,6 Cu. Oxydische Kupfererze: Rothkupfererz Cu_2O mit 88,8 Cu; Malachit $\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mit 58 Cu; Lasur $\text{Cu}_3\text{C}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ mit 55,2 Cu; Kieselmalachit $\text{CuSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit 35,7 Cu; Atakamit mit $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit 59,4 Cu; Kupferphosphate mit 30—56 Cu; Kupferarseniate mit 25—50 Cu; Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ mit 25,3 Cu.

Kupfererze.

30. Trockene Proben.⁴⁾ Zeitraubend und kostspielig erfordern sie viel Uebung und sind minder genau als die zur Zeit auf Hüttenwerken für Erzankäufe vielfach angewandten nassen Proben. Man unterscheidet die deutsche und cornische Probe, beide darauf basirt, dass das Kupfer zum Schwefel verwandter und zum Sauerstoffe minder verwandt ist, als die das Erz u. s. w. verunreinigenden fremden Metalle (Eisen, Zink, Antimon, Blei, Arsen u. s. w.), so dass, wenn dieselben im oxydischen Zustande vorhanden oder durch Rösten in denselben versetzt sind, in einer gewissen niedrigen Temperatur beim Schmelzen (Schwarzmachen) mit Reductionsmitteln (schwefelfreier

Werth.

Theorie.

1) Mohr, Lehrb. d. Titrimethode 1886, S. 228, 321. Fleischer, Titrimethode. 2. Aufl. Mitchell, pract. Assaying 1868, S. 397. Chem.-Ztg., Rep. 1893, Nr. 27, S. 305; 1894, Nr. 1, S. 4. B. u. h. Ztg. 1893, S. 59, 201. 2) Fresen. Ztschr. 1879, S. 43; 1888, S. 137. B. u. h. Ztg. 1879, S. 187; 1886, S. 337; 1887, S. 390; 1889, S. 91; 1893, S. 59, 107, 201. Chem.-Ztg., Rep. 1889, S. 16. Chem.-Ztg. 1882, Nr. 45 (Buisson); 1893, Nr. 78. 3) Domeyko, Tratado de Ensayes etc. Paris 1889. S. 126. 4) B. u. h. Ztg. 1867, S. 105.

schwarzer Fluss, Pottasche und Mehl) und Solvirungsmitteln (Borax, Glas) sich die fremden Metalle meistens verschlacken und nur zum geringern Theile in das reducirte Kupfer (Schwarzkupfer) gehen, welches dann beim oxydirenden Schmelzen (Gaarmachen) die fremden Metalle im oxydirten Zustande entlässt und in Gaarkupfer übergeht, indem die gebildeten Metalloxyde entweder durch Solvirungsmittel (Borax) verschlackt oder durch Bleioxyd in die Kapelle geführt werden. Wegen Strengflüssigkeit des Kupfers fügt man wohl beim Schwarzmachen Ansammlungs- und Verflüssigungsmittel dafür (Antimon, Arsen, weniger gut zu mehr Verlusten beim Gaarmachen führendes Blei) hinzu. Es sind die obigen beiden den Hüttenprocessen in den betreffenden Ländern nachgebildeten Proben wohl als Betriebsproben noch in Ausführung, die deutsche und die cornische oder englische, welche Modificationen erleiden, je nachdem das Kupfer durch Schwefel, Antimon oder Arsen vererzt oder oxydirt oder legirt ist.

A) Deutsche Kupferprobe.

Geschwe-
felte u. s. w.
Substanzen.

1. Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsengehalt.

Rösten.

a) Rösten. Todtrösten von 5 g (1 Ctr.) oder so viel Erz, dass demnächst das auf dem Scherben auszubringende Gaarkupferkorn nicht viel über 0,5 g (10 Pfd.) wiegt (zum Gaarmachen auf der Kapelle kann das Korn grösser sein), bei wiederholtem Aufreiben und Behandeln mit Kohle, zuletzt mit kohlensaurem Ammonium zur vollständigen Entfernung des Schwefels (S. 13), welcher sonst beim Schwarzmachen Verluste bedingendes Schwefelkupfer erzeugt; gutes Röstgut ist alsdann erdig (ohne Metallglanz), bräunlich oder schwarz gefärbt, nicht gesintert, dampft und riecht nicht.

Beispiele.

Bei Kiesen 2—3maliges Aufreiben und einmalige Behandlung mit Kohlenpulver; bei Fahlerzen (Ungarn) 10—12maliges Aufreiben bei sehr niedriger Rösttemperatur von 10 g Erz, indem man die Post jedesmal herausnimmt, wenn sie zu rauchen anfängt, dann noch $\frac{3}{4}$ —1stündiges Rösten bei nicht über Rothgluth ohne Kohle, Aufreiben, noch einständiges Rösten bei bis zur Weissgluth gesteigerter Hitze.

Schwarz-
machen.

b) Reducirend-solvirendes Schmelzen auf Schwarzkupfer. Zusammenreiben des Röstgutes in der eisernen Reibschale mit $\frac{1}{3}$ des erforderlichen schwarzen Flusses (aus 2—2 $\frac{1}{2}$ Weinstein und 1 Salpeter oder 3 Pottasche und 1 Mehl), einem Ansammlungsmittel (am besten Antimon) und bei fehlendem Eisengehalte mit etwas Eisenfeile zur Verminderung einer Kupferverschlackung beim Gaarmachen auf dem Scherben, Einschütten des Gemenges mittelst Mengkapsel (Fig. 10, S. 12) in eine Kupfertute (Fig. 61, S. 41) aus feuerfestem Thone, Zusatz der übrigen $\frac{2}{3}$ schwarzen Fluss, darüber Borax und Glas, Kochsalzdecke und ein Kohlenstückchen.

Beschik-
kungen.

Beispiele für Beschickungen:

	Schwarz. Fl.	Borax	Glas	Antimon (Arsen)	Eisenfeile
Kupferkies	300 Proc.	50 Proc.	40 Proc.	10 Proc.	—
Buntkupfererz	300 „	40 „	40 „	10 „	—
Fahlerz	300 „	30 „	20 „	3 „	8
Eisenreiche Leche . . .	300 „	40—50 „	40 „	10 „	—
Kupferreiche Leche . .	300 „	— „	50—100 „	5 „	—

Für viele Fälle geeignete Beschickung: 5 g (1 Ctr.) Erz, 12,5–15 g ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Ctr.) schwarzer Fluss, 0,3 g (6 Pfd.) Antimon, 1,25 g (25 Pfd. = 1 Probirlöffelehen voll) Borax, 1,5–2,5 g (30–50 Pfd. = zwei Löffelchen voll) Glas und 10–15 g (2–3 Ctr.) Kochsalz; oder 5 g Röstgut mit 5 g schwarzem Flusse gemengt und in die Tute gethan, darauf 8–10 g schwarzer Fluss, 1 g Borax, 2,5 g Glas und 6 mm hohe Kochsalzdecke. Ungarische Fahlerze: Halbe Röstpost = 5 g mit 7–8 g schwarzem Flusse gemengt, auf ebensoviele schwarzen Fluss in die Tute gethan und mit Kochsalz bedeckt. — Amerikanische Beschickung: 10 g Erz geröstet, gemengt mit 20 g schwarzem Flusse, 3 g Boraxglas, 10–20 g Hämatit, darauf 10 g schwarzer Fluss, 3 g Holzkohle, Kochsalzdecke. — Beschicken Schwerspath oder Gyps enthaltender roher Erze, und zwar 5 g mit 5 g Boraxglas, 5 g Glaspulver und 10 Proc. Colophonium, bei armen Erzen noch mit 25 Proc. kupferfreiem Schwefelkiese, wenn solcher nicht schon im Erze vorhanden, in der Kupfertute, Schmelzen unter Kochsalzdecke auf Stein (Lech), Rösten desselben und Behandeln wie oben. — Brown¹⁾ empfiehlt folgende Beschickungen:

	a.	b.	c.	d.
	g	g	g	g
Erz	10	10	10–30	30
Doppeltkohlen-saures Kalium	20	—	—	—
Pottasche	5	—	—	—
Boraxglas	1	5	24	15
Glas	—	—	—	7,5
Weinstein	—	2	—	—
Schwarzer Fluss	—	30	—	90
Schwefelkies	—	—	6	—
Eisenoxyd	—	—	—	3
Kochsalz- und Kohlendecke.				

a. für gediegen Kupfer; b. für oxydische Kupfererze; c. für Kupfersulfide mit Arsen, Antimon, Blei, Quecksilber, Zink u. s. w. zum Schmelzen auf Stein; d. für den todterösteten Stein.

Schmelzzeit: im Muffel- (Fig. 38, S. 28) oder Windofen (Fig. 48, S. 33) nach dem Abflammen resp. Durchschlagen der Flamme $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Stunde bei Gelbrothglühhitze, in der Muffel bei hoch vor die Tuten gelegten Kohlen. Kennzeichen für gut gerathene Proben: völlig geflossener (wegen Sprödigkeit vorsichtig zu entschlackender) Regulus ohne schwarze Umhüllung von sprödem, abspringendem kupferhaltigen Lech, gut geflossene schwarze oder grüne, nicht rothe Schlacke ohne eingemengte Metallkörner.

c) Gaarmachen. Oxydirendes Schmelzen, wobei die fremden Oxyde sich früher oxydiren als das Kupfer und entweder, aber seltener, als leichtflüssige Massen sich ohne Weiteres abscheiden (Ungarische Spleissprobe ohne Borax und Blei) oder durch Zuschläge (Borax, Bleioxyd) aufgelöst werden müssen und mit diesen sich als Schlacke abscheiden (Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben) oder in die poröse Kapelle ziehen (Gaarmachen mit Blei).

Blei wird vorwaltend oxydirt, das Bleioxyd giebt Sauerstoff an die fremden Metalle ab, wirkt somit als kräftiges Oxydationsmittel und erzeugt damit leichtschmelzige Verbindungen, trägt aber zur Kupferverschlackung bei, weshalb die Gaarungsmethode mit Blei weniger genau als die mit Borax ohne solches. Eisenoxydul, Antimon und Arsen schützen das Kupfer vor Verschlackung. Nickel und Kobalt lassen sich nur schwierig vom Kupfer trennen und dann nur bei starker Verschlackung desselben (s. Nickelproben). Zinn und Zink geben strengflüssige Oxyde und solche Schlacken und erfordern, in grösserer Menge vorhanden, die Anwendung des nassen Weges. Gold und Silber bleiben im Gaarkupfer.

1) B. u. h. Ztg. 1892, S. 458.

Scherben-
proben.

α) Gaarmachen (Spleissen) auf dem Scherben. α) Mit Borax. Das genaueste Verfahren (auf $1\frac{1}{2}$ Proc.), hauptsächlich für bleifreie, eisen-, arsen- oder antimonhaltige Schwarzkupfer. Einschmelzen von 1,25–2,5 g (25–50 Pfd.) Boraxglas, je nach Grösse und Unreinheit des Königs — mittelst eines Eisenlöffels oder in einem Skarnitzel auf einen in der weissglühenden Muffel (Fig. 38, S. 28) stehenden, rings von Kohlen umgeben zu erhaltenden Gaarscherben (Fig. 57, S. 40) gethan — bei geschlossener Muffel, Oeffnen derselben, Aufsetzen des 10–12 Pfd. (0,5–0,6 g) schweren Königs mit der gekrümmten Backenkluft (Fig. 66, S. 45), Schliessen der Muffelmündung mit einer Kohle oder dem Vorsetzstein, rasches Einschmelzen des Königs bei sehr hoher Temperatur, Oeffnen der mit einer niedrigen Vorlegkohle zu versehenden Muffelmündung behufs des Luftzutrittes, wobei der König anfangs wegen Oxydation fremder Metalle (Eisen, Zink u. s. w.) oberflächlich trübe erscheint, dann nach Entfernung derselben (ausser Antimon und Arsen) blank geht und von dem ursprünglich vorhandenen oder als Ansammlungsmittel zugesetzten Antimon oder Arsen raucht (ersteres raucht stärker als letzteres und giebt dadurch das Ende des Processes deutlicher an). Kennzeichen der Gaare: Aufhören des blank bleibenden Königs zu rauchen (bei weiter fortgesetztem Prozesse wird der König durch einen Ueberzug von Kupferoxydul blind) und Untersinken in die Schlacke (wenn das Korn nicht zu gross, nicht viel über 10 Pfd., etwa 0,4–0,5 g); Herausnehmen des Scherbens mit der gekrümmten Backenkluft (Fig. 66, S. 45), vorsichtiges Abkühlen desselben bis zum Aufhören des Glühens auf Wasser, dann im Wasser und Entschlacken. Kennzeichen gut gerathener Proben: Farbe des beim Ausplatten sich bis zu einem gewissen Grade geschmeidig zeigenden Königs, oberflächlich fleischroth (ein geringer Antimon- oder Arsenrückhalt macht den König nicht vollständig geschmeidig bei graulicher Farbe auf dem Bruche und gleicht geringe Verschlackungsverluste aus), Schlacke nicht oder kaum merklich roth bis auf einen rothen Fleck da, wo der König gelegen hat (rothe Schlacke deutet auf zu weit fortgesetzten Oxydationsprocess oder Mangel an Eisen, welches sowohl beim Schwarz- als Gaarmachen das Kupfer vor Verschlackung schützt). Auswägen der Könige meist auf ganze Pfund (0,05 g) durch alle Gehalte, seltener auf $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{4}$ Pfd.

Nach Balling¹⁾ gelten folgende Ausgleichungs-differenzen in Schemnitz und Klausenburg in Siebenbürgen:

Schemnitz		Klausenburg	
Kupfergehalt	Ausgleichbare Differenz	Kupfergehalt	Ausgleichbare Differenz
1–4 Proc.	0,5 Proc.	0,– 3,0 Proc.	0,50 Proc.
4–10 „	0,7 „	3,25– 5,0 „	0,75 „
10–20 „	1,0 „	5,25– 8,0 „	1,00 „
20–40 „	2,0 „	8,25–12,0 „	1,25 „
40–70 „	4,0 „	12,25–20,0 „	2,00 „
70 und mehr	6,0 „	20,25–40,0 „	3,00 „
		40,25–70,0 „	4,00 „
		70,25 und darüber	6,00 „

¹⁾ Balling, Fortschr. im Probirwesen 1887, S. 91. Wagner's Jahresbericht 1885, S. 161 (Zalathna). Kerl-Brannt-Garrison, the Assayer's Manual 1889, S. 88.

b) Für sich ohne Borax und Blei. (Ungarische Spleissprobe¹⁾ für antimonreichere oder bleihaltige Könige.) Eintragen des Königs auf den weissglühenden ungarischen Gaarscherben mit Fuss (S. 40) in der Muffel, Einschmelzen bei hoher Temperatur und geschlossener Muffelmündung, Oeffnen derselben nach dem Einschmelzen, Sperren des Registers, Drehen und Heben des Scherbens mit dem Spleisshaken (S. 40), wobei die aus fremden Oxyden gebildete Schlacke zurückbleibt und der König auf eine andere schlackenlose Stelle rollt, Fortsetzen des Treibens auf diese Weise bis zum Aufhören des Rauchens und Eintritt einer meergrünen Farbe des nunmehr gaaren Königs, langsames Vorrücken des Scherbens gegen die Mündung, Herausnehmen, sobald das Korn blank wird (blickt), Eintauchen des Scherbens in heisses Wasser, wo dann das Korn sich ohne Kantenrisse aushämmern lassen und kupferrothe Farbe zeigen muss; Wägen desselben, Bestimmung der Differenz (Schwärze) gegen das Schwarzkupfer und Ermittlung danach des dem Kupfer zu gute zu rechnenden Kupferverlustes, indem man bei bleihaltigen Kupfern auf 10 Pfd. Schwärzeverlust 1 Pfd. und bei antimon- und arsenhaltigen Kupfern auf 10 Pfd. 2 Pfd. Kupferverlust rechnet; z. B. Schwarzkupferkorn wiegt 15 Pfd., Schwärze durch verschlacktes Blei 10 Pfd., wonach den 5 Pfd. Gaarkupfer noch 2 Pfd. als durch Blei verschlackt zugerechnet werden.

Bei fehlendem Blei-, Antimon- und Arsengehalte Zusatz von etwas Borax, und wenn das Kupfer sehr strengflüssig (z. B. bei viel Eisen oder Kobalt und Nickel) auch etwas Blei beim Einschmelzen.

c) Mit Blei und Borax (Müsener Probe). Einschmelzen des von 1 Probircentner Erz erhaltenen Schwarzkupfers mit 50 Pfd. Kornblei und einigen Pfund Borax, Luftzutritt bei fast geschlossener Muffel bis zum Blicken des Kupfers in der fortwährend sich vermehrenden bräunlichen Schlacke, Abkühlen des Scherbens in Wasser; Gegenprobe mit Gaarkupfer und Zurechnen des Kupferverlustes dabei zur Hauptprobe. 10 Pfd. Blei verschlacken etwa 1 Pfd. Kupfer. — In Mansfeld früher: Gaarmachen von $\frac{1}{2}$ Ctr. Schwarzkupfer mit 8 Pfd. Blei.

β) Gaarmachen auf der Kapelle mit Blei. Verfahren besonders geeignet für bleihaltiges Schwarzkupfer, meist, wenn es auf rasche Bestimmung eines ungefähren Kupfergehaltes, z. B. in Schwarzkupfern ankommt; bedarf einer Correction (Gegenprobe) zur Ermittlung der Kupferverschlackung durch Blei, welches beim oxydierenden Schmelzen sich oxydirt und dann nicht blos Sauerstoff an die fremden Metalle abgibt und sich damit in die Kapelle zieht, sondern auch einen Theil des Kupfers verschlackt. — Abwägen einer dem Gewichte des Schwarzkupferkornes gleichen Menge Gaarkupfer (z. B. 1—1,25 g [etwa 25 Pfd.]) zur Gegenprobe, Einwickeln von Probe und Gegenprobe in je ein Skarnitzel, doppeltes Abwägen des 2—2 $\frac{1}{2}$ fachen vom Kupfer Kornblei, Einsetzen der beiden Bleiposten in Skarnitzeln auf je eine der beiden mitten in der stark geheizten Muffel nebeneinander stehenden, an einer Seite etwas abgeschliffenen, stark glühenden

Kapellen-
probe.

1) B. u. h. Ztg. 1866, Nr. 28; 1868, Nr. 12; 1871, S. 255.

grösseren Kapellen (Fig. 63, S. 41), Schliessen der Muffelmündung bis zum Antreiben des Bleies (bis zum Verschwinden der dunkeln Bleihaut und Hervortreten einer weissen, stark rauchenden Oberfläche), Oeffnen der Muffel, Einsatz von Gaar- und Schwarzkupfer auf je eine Kapelle, Schliessen der Muffel, rasches Wiederantreiben bei hoher Temperatur und geschlossener Muffel, Oeffnen der mit einer niedrigen Kohle zu versehenden Muffelmündung bis nach Oxydation des Bleies und der fremden Metalle, deren Oxyde dann von der Kapelle aufgenommen werden, bis zum Blicken der Könige, sofortiges Aufstreuen von Kohlenstaub mit einem Löffel zur Verhütung der Kupferverschlackung, Einwerfen der herausgenommenen Kapellen in Wasser, Wägen beider Könige und Zurechnung des Gewichtsverlustes des Gaarkupfers zu dem Gewichte des gegaarten Königs vom Schwarzkupfer.

Löthrohrprobe.

γ) Gaarmachen mittelst Löthrohres. Rösten von $\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) Erz, Arseniciren und Schmelzen nach Art einer Nickelprobe (s. diese) auf eine Speise, Wägen des Kornes, Entnehmen von 1—2 Pfd. (0,05—0,1 g), Einschmelzen mit Boraxglas auf Kohle in der innern Löthrohrflamme, dann Anwendung der Oxydationsflamme, bis das trübe gehende Korn blank geworden ist, weitere Behandlung desselben in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre auf Kohle ohne Borax, bis dasselbe nicht mehr raucht, Wägen des blanken Kupferkornes und Berechnung des Gewichtes auf die angewandte Erzmengung (Rothenbacher Hütte bei Müsen). In ähnlicher Weise behandelt Kleinschmidt¹⁾ Antimonseise.

Oxydische Substanzen.

2. Oxydirte Substanzen, ohne Schwefelgehalt. Verschmelzen ohne Röstung auf Schwarzkupfer (S. 64) und Gaarmachen des Schwarzkupfers (S. 65), wobei namentlich ein Eisengehalt vor Verschlackung des Kupfers schützt (S. 65).

Beschickungen.

	Schwarz. Fluss	Antimon (Arsen) Proc.	Borax Proc.	Glas Proc.	Kohlenstaub Proc.
Arme Erze mit basischen Gangarten	300	10	30—40	20—35	—
" " " sauren "	300	10	60	15	—
" " " bas. u. sauren "	300	12	30	30	—
Reichere Erze	300	5—10	30—40	30—40	—
Sehr reiche Erze	300	5—10	30—40	30—40	5—10
Reiche Schlacken	300	5	30	30	5—10
Arme Schlacken	300	25—50	30—50	15—20	—

Bei Mangel an Eisen und Abwesenheit sonstiger leicht oxydabler Metalle Zusatz von 1—10 Proc. Eisenfeile beim Schwarzmachen. — Verschmelzen sehr armer Kupfererze u. s. w. in grösserer Menge, 10—15 g (2—5 Ctr.), mit 20—25 Proc. kupferfreiem Schwefelkies und 20 Proc. Schwefel gemengt in einer Kupfertute, mit 100 Proc. Boraxglas, 100 Proc. Glas und 20—25 Proc. Colophonium bedeckt, dann mit Kochsalzdecke versehen auf Stein (Lechprobe), Rösten desselben (S. 64) u. s. w. — Zerlegung leicht zersetzbarer Sulfate (z. B. Kupfervitriol) vor dem Schwarzmachen durch Rösten mit Kohle (S. 14), schwer zersetzbarer Sulfate (Kupfersulfat mit Calcium- oder Baryumsulfat) durch vorheriges Schmelzen auf Stein (S. 65).

Legirungen.

3. Legirungen. Werden auf dem Scherben oder auf der Kapelle gaar gemacht, insofern sie nicht zu viel und schwer oxydirbare Bestandtheile (Nickel, Zinn u. s. w.) enthalten, in welchem Falle der nasse Weg einzuschlagen ist.

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 24 (s. auch Kerl's Löthrohrprobirkunst. Clausthal. 2. Aufl. S. 131).

B) Cornische Kupferprobe.¹⁾ Dieselbe ist dem englischen Flammofenproceß nachgebildet, erfordert viel Uebung und ist wegen ungenauer Resultate (Kupferverlust 20—40 Proc., je nach dem Kupfergehalte) auch auf den cornischen Hütten für Erzankäufe meist durch den nassen Weg ersetzt. Erfordert nachstehende Operationen bei Schwefel, Antimon oder Arsen enthaltenden Erzen: schwaches Rösten im Tiegel (Fig. 59, S. 40), Schmelzen auf Rohstein in demselben Tiegel, Rösten desselben, Schmelzen des Röstgutes auf Schwarzkupfer, Reinigung (Waschen) des letzteren durch Schmelzen mit Oxydations- und Solvirungsmitteln, Gaarschmelzen des gewaschenen Schwarzkupfers mit Oxydations- und Solvirungsmitteln, Schlackenschmelzen. Ausführung sämtlicher Operationen in cornischen Thontiegeln (Fig. 59, S. 40).

Werth.

Verfahren.

Modificirte Obernsee-Probe.²⁾ Schmelzen des Schlieges von gediegen Kupfer mit 10—97 Proc. Kupfer mit Natriumbicarbonat, Weinstein, Eisenoxyd, Sand und Schlacke vom Schmelzen der Probe in einem sehr heißen Ofen während 20—30 Minuten auf Gaarkupfer bei Differenzen von nur 1—2 Hundertstel.

31. Nasse Proben.³⁾ Dieselben haben wegen grösserer Genauigkeit und einfacherer Ausführung die trockenen Proben vielfach verdrängt. Die Auswahl einer der zahlreichen nassen Proben richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Antimon, Arsen, Blei, Wismuth, Quecksilber u. s. w.) und auch wohl nach dem Kupfergehalte des Probirgutes. Colorimetrische Proben eignen sich besonders für arme Erze und Producte und zieht man maassanalytische Proben gewichtsanalytischen wohl vor, wenn viele Proben rasch hintereinander zu machen sind.

Werth.

Auswahl.

A) Gewichtsanalytische Proben. Die Methoden zur Bestimmung des Kupfers in metallischem Zustande (schwedische und galvanische Probe) sind einfacher und bequemer auszuführen, als die Abscheidung des Kupfers in constanten Verbindungen (Sulfurprobe, Rhodanürprobe). Die schwedische Probe verläuft rascher als die galvanische, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, namentlich bei geringeren Gehalten.

Probir-
methoden.

1. Modificirte schwedische Probe.⁴⁾ Fällung des Kupfers aus seiner schwefel- oder salzsauren Lösung (nicht salpetersauren, weil sich das gefällte Kupfer in Salpetersäure immer wieder auflöst) durch Eisen oder Zink und Bestimmung des Kupfers als Metall oder als Oxyd. Störend ist die Anwesenheit von Metallen, welche ebenfalls durch Eisen und Zink gefällt werden.

Wesen
der Probe.

Solche Metalle lassen sich aber theils während der Manipulationen als unschädlich abscheiden (Blei als Sulfat, Silber als Chlorsilber, Quecksilber durch Glühen des Fällkupfers) oder müssen durch Vorarbeiten entfernt werden (Arsen durch Röstung des Probirgutes mit Kohlenpulver oder erst für sich, dann mit Zusatz von etwas Schwefelkies bei nicht zu hoher Temperatur oder durch Schmelzen der Probe mit Pottasche und Salpeter und Auslaugen; Zinn und Antimon durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, dann Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen bis nahe zum Kochen, nöthigenfalls noch Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure bei Schwefelmetallen, Eindampfen zur Trockne

1) Ann. d. mines, Vol. 13, p. 183 (Moissenet); Mitchell, Manual of practical Assaying 1868, p. 299. Kerl, metallurg. Probirkunst 1882, S. 189. 2) B. u. h. Ztg. 1885, S. 366. 3) Classen, quant. Analyse 1891, S. 177, 186, 189, 195, 221, 224. Analysirmethoden für Kupfer in Preuss. Ztschr. 1873, S. 218 u. Chem.-Ztg. 1893, Nr. 92 (Hampe). Antimonbestimmung in Kupfer in Kerl, Fortschr. S. 91 (Jungfer). Kupferbestimmung in Aluminiumbronze ebend. S. 92 (Pufahl). 4) B. u. h. Ztg. 1869, S. 12.

bis zum Aufhören des Rauchens, Auflösen mit heissem Wasser, Filtriren, Versetzen der Lösung mit etwas Salz- oder Schwefelsäure u. s. w.; oder Entfernung von Antimon durch Schmelzen des Probirgutes mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat im Silbertiegel, Auslaugen des Kaliumantimonates und Auflösen des Rückstandes; oder: Lösen des Probirgutes, Neutralisiren mit Soda, Digeriren mit Schwefelnatriumlösung zur Ausziehung von Antimon, Arsen und Zinn, Filtriren und Lösen des ausgewaschenen Rückstandes wie vorhin). Wismuth lässt sich nur umständlich auf analytisch-chemischem Wege abscheiden. Bitumen enthaltende Erze, z. B. Kupferschiefer, müssen vor dem Lösen gebrannt werden. Unreines (schwarzes) Fällkupfer kann nach den Titirproben von Parkes und Weil (S. 78 und 80) noch weiter untersucht werden.

Eisen als
Fällungs-
mittel.

a) Fälln mit Eisen. Zersetzen von 1—5 g und mehr Probirgut (je nach dem Kupfergehalte, gewöhnlich $\frac{1}{2}$ —1 Ctr. = 2,5—5 g) in einem bauchigen, schräg gestellten Kolben (Fig. 14, S. 16) durch Erhitzen mit Salzsäure unter zeitweisem Zusatze von etwas rauchender Salpetersäure (etwa 50 ccm Königswasser = 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure) oder Kaliumchlorat zur möglichsten Oxydation ausgeschiedenen, Erztheilchen einhüllenden Schwefels, oder gleich durch Königswasser (s. auch S. 17, Zersetzungsmethode für Schwefelmetalle), Eindampfen mit etwa 15 ccm Schwefelsäure zur Trockne oder bis sich schwefelsaure Dämpfe im Kolben zeigen, Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur trockenen Masse (zur Auflösung basischer Salze) und dann vorsichtig Wasser oder gleich von Wasser zur erkalteten, noch freie Säure enthaltenden Flüssigkeit, Kochen im ersteren Fall, Filtriren der vollständig salpetersäurefreien Flüssigkeit in einen Glaskolben mit geraden Wänden (Fig. 21, S. 28) von etwa 75 mm unterer Weite und 150 mm Höhe, Auswaschen des Rückstandes, bis das Waschwasser auf blankem Eisenbleche keinen rothen Fleck mehr hervorbringt, Zusatz von zwei 3—4 cm langen Stücken Eisendraht von etwa 3 mm Dicke (man kann auch zur Abkürzung der Probe gleich in eine Porzellanschale filtriren, in welcher der Eisendraht liegt, wo dann schon während des Filtrirens Kupfer ausfällt), gelindes Erwärmen des hinreichend verdünnten Filtrates, bis ein in die entfärbte Flüssigkeit getauchter zugespitzter Eisendraht keinen röthlichen Kupferniederschlag mehr zeigt, zweimaliges Decantiren des Kupfers mit kaltem Wasser in ein grosses Becherglas (zur Vermeidung einer Abscheidung basischer Eisensalze, die durch heisses Wasser leichter entstehen), dreimaliges Decantiren mit kochendem Wasser, völliges Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Daraufhalten einer Porzellanschale mit ebenem Boden von etwa 80 mm Weite und 20 mm Höhe, Umkippen des Kolbens, etwas Lüften der Kolbenmündung durch Schiefhalten des Kolbens, damit sich die Schale grossentheils mit Wasser füllt, Stehenlassen des Kolbens in der Schale, bis alles Kupfer nebst den Eisendrähten sich in letztere gesenkt hat (feine Kohlentheilchen aus den Eisenstäben bleiben längere Zeit noch in der Flüssigkeit schwimmen), seitliches Abziehen des Kolbens aus der etwas geneigten Schale, Abwischen der Eisenstäbe mit den Fingern, Abspülen der letzteren im Wasser der Schale, noch zweimaliges Decantiren des Kupfers mit kochendem Wasser in der Porzellanschale, möglichst vollständiges Abgiessen des Wassers vom Kupfer, Befeuchten desselben mit absolutem Alkohol, Trocknen in der Schale im Wasserbade bis zur staubigen Beschaffenheit, Ausschütten des am besten im Exsiccator erkalteten

Kupfers auf das Waagenschälchen mit Hilfe eines Borstenpinsels oder in einen tarirten Porzellantiegel, rasches Wägen, nochmaliges 10 bis 15 Minuten langes Trocknen und Wiederwägen bis die Resultate stimmen, oder, namentlich bei geringem Antimon- und Arsengehalt, Glühen des auf einem Röstscherven ausgebreiteten getrockneten Kupfers im Muffelofen und Berechnen des Metalles aus dem gebildeten Kupferoxyde (100 Kupferoxyd = 79,88 Kupfer). Zeigen die Decantirwässer im Becherglase einen röthlichen Bodensatz von Kupfer, dann Decantiren des Wassers, Filtriren des Bodensatzes, Trocknen des Filters, Glühen auf dem Ansiedescherven und Zurechnung des aus dem Kupferoxyde sich ergebenden Kupfergehaltes zu dem Hauptgehalte.

Correction wegen eines von etwa abgesetzten basischen Eisensalzen im Fällkupfer enthaltenen Eisentrückhaltes: Glühen des Fällkupfers auf dem Ansiedescherven bis zum Schwarzwerden, Wägen des gebildeten Kupfer- und Eisenoxydes, Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure, Fällen des Eisenoxydes durch Ammoniak, Abfiltriren desselben auf ein kleines Filter von aschenarmem Papiere, Trocknen und Glühen des Filters, Abziehen des gefundenen Eisenoxydes von dem Gewichte des Kupferoxyd-Eisenoxydes und Berechnung des Kupfers aus dem sich ergebenden reinen Kupferoxyde. — Man kann auch das gesammte Fällkupfer statt Decantirens abfiltriren, trocknen, glühen, wägen und zur Berücksichtigung des Eisengehaltes wie vorhin auflösen u. s. w.

Reines Fällkupfer ist schön kupferroth, bei einem Antimon- und Arsengehalte der Lösung erst kupferroth, dann von dem später gefällten Antimon und Arsen schwarz. Ersteres bleibt nach dem zur Trocknedampfen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit Wasser grösstentheils als basisch schwefelsaures Antimonoxyd zurück, während Arsen in Lösung geht. — Prüfung des Rückstandes vom Lösen des Erzes u. s. w. auf einen etwaigen Kupfergehalt durch Erhitzen mit Salpetersäure, Filtriren und Zusatz von überschüssigem Ammoniak (Entstehung einer blauen Färbung oder nicht).

Statt zweier Eisendrahtstifte auch Anwendung eines im Kreise gebogenen gewellten Drahtes mit vertical empordragendem einen Ende, Eintauchen des Ringes in die in einem Becherglase befindliche Flüssigkeit, aus der das Drahtende hervorsticht; nach beendigter Fällung Abspülen des Kupfers vom Drahte, Decantiren u. s. w. wie oben. — Oder: Anwendung eines Eisenblechstreifens statt Drahtes, wobei aber der Streifen gleich nach der Ausfällung des Kupfers aus der Flüssigkeit genommen werden muss, damit nicht basische Eisensalze sich reichlich abscheiden. In zu concentrirten Flüssigkeiten setzt sich das Kupfer zu fest am Eisen an.

Modifica-
tionen.

b) Fällen mit blei- und arsenfreiem Zink¹⁾ oder Cadmium. Herstellung einer schwefelsauren Lösung aus dem Probirgute nach S. 70, Filtriren in ein Becherglas, Einstellen eines Zinkstreifens oder -Stabes, mässiges Erwärmen, bis ein eingehaltener blanker Eisendraht sich nicht mehr röthet (oder ein herausgenommener Tropfen auf Porzellan von Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gebräunt wird), Herausnehmen des Zinkstreifens, Abwaschen des Fällkupfers mit der Spritzflasche, Filtriren bis auf eine kleine, das Kupfer bedeckende Schicht, Zusatz von einigen Tropfen warmer Salzsäure zur Lösung etwa noch vorhandener Zinktheilchen, Decantiren u. s. w. wie bei Fällung mit Eisen

Zink als
Fällungs-
mittel.

1) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem. 3, 334 (Mohr und Fresenius). Oesterr. Ztschr. 1868, Nr. 48 (v. Kripp). Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 102, 477 (Ullgreen). Darstellung von pulverförmigem Zink in Dingl. polyt. Journ. 228, 378.

(S. 70) oder Filtriren nach Aufhören der Bläschenbildung, schnelles Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen, Ablösen des Kupfers vom Filter, Glühen auf einem Platin- oder Porzellandeckel oder auf einem Röstscherben in der Muffel und rasches Wägen des Kupferoxydes. Die schwarze Schicht auf dem in die Flüssigkeit eingetauchten Ende des Zinkstabes ist eine lockere Zinkschicht, gefärbt durch eine Spur Schwefelkupfer. Nickel, durch Eisen nicht fällbar, wird durch Zink gefällt, nicht aber Kobalt.

Modifica-
tionen.

Anwendung von Zinkgranalien statt Zinkstreifens, die sich dann völlig lösen müssen bis zum Aufhören der Bläschen, dann Decantiren des Kupfers u. s. w. — Filtriren der kupferhaltigen Flüssigkeit in eine Platinschale, Zusatz von etwas Salzsäure, Erwärmen unter Zusatz einiger Stängelchen Zink, wobei sich Kupfer fest am Platin und lose am Zink absetzt, Abreiben und Abspritzen des ersteren vom Zinke nach vollständiger Fällung (durch Schwefelwasserstoff zu controliren), Absetzenlassen, Decantiren, Aufgiessen von heissem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser, rasches Auswaschen mit heissem Wasser durch Decantiren, damit sich nicht Kupfer löst, zuletzt Befeuchten desselben mit etwas absolutem Alkohol, Trocknen auf dem Wasserbade oder bei 110–120° und Wägen der tarirten, im Exsiccator erkalteten Platinschale oder zur grössten Genauigkeit Glühen des Kupfers im Wasserstoffstrome (s. Sulfurprobe Fig. 70, 71, S. 77) bei aufgelegter durchlochter Glimmerplatte. — Kupferschiefer¹⁾: Erwärmen von 5 g mit 40 bis 50 ccm Salzsäure, dann nach Austreibung der Kohlensäure Zusatz von 6 ccm verdünnter, aus gleichen Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Wasser bestehender Säure (bei bitumenfreien oder gebrannten Erzen von 1 ccm Salpetersäure), $\frac{1}{2}$ stündiges Digeriren, $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen, Filtriren der heissen, keine freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit in ein Becherglas, Einstellen eines Zinkstäbchens auf einem Platinblechstreifen, Fällung des Kupfers während $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden, Decantiren des Fällkupfers, Auflösen desselben nebst dem am Platinbleche haftenden in Salpetersäure und Titiren mit Cyankaliumlösung (s. S. 78). — Fällen des Kupfers auf amerikanischen Hütten²⁾ durch Zink, Glühen des Fällkupfers bei nicht zu hoher Temperatur, weil das Oxyd sonst Sauerstoff abgiebt³⁾, oder Lösen in Salpetersäure und Titiren mit Cyankalium in alkalischer Lösung. Statt Zink kann zum Fällen auch das meist reinere Cadmium angewandt werden.

Wesen der
Probe.

2. Galvanische Probe.⁴⁾ Ausfällung des Kupfers mittelst galvanischen Stromes auf gewogenes Platin in cohärenter Gestalt aus einer sauren schwefelsauren oder besser salpetersauren, nicht salzsauren⁵⁾, wohl unfiltrirten Lösung, aus welcher nicht gefällt werden: Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom; am positiven Pole abgeschieden werden als Superoxyde: Blei, Mangan und zum Theil Silber, regulinisch am negativen Pol vor dem Kupfer Quecksilber, gleichzeitig mit demselben Silber und Wismuth, erst einige Zeit nach demselben Selen, Antimon und Arsen, so dass die Probe im Allgemeinen die Abwesenheit der letztgenannten Metalle und Metalloide, welche die schön rothe Farbe des Kupfers schwärzen, erfordert. Antimon bleibt beim Auflösen der Probesubstanz in Salpetersäure zurück. Nach diesem sehr genauen, einfachen und sowohl für reiche, als auch arme Substanzen anwendbaren Verfahren lässt sich

1) Fresen. Ztschr. 8, 9. 2) Eng. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16. Peters, Modern Amer. Methods of Copper Smelting 1891, Nr. 37. Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 729. 3) B. u. h. Ztg. 1885, S. 12, 44; 1890, S. 137. 4) Fresen. Ztschr. 3, 334; 7, 253; 9, 102. B. u. h. Ztg. 1869, S. 43, 181; 1872, S. 251; 1875, S. 155; 1877, S. 5, 32; 1882, S. 28, 55, 86, 87; 1883, S. 253; 1884, S. 380; 1885, S. 249; 1886, S. 53, 414; 1887, S. 143; 1888, S. 136, 157; 1892, S. 273, 473; 1893, S. 276. Preuss. Ztschr. 17, Lief. 3; 20, Lief. 1; 1885, S. 245. Peters, Modern Amer. Methods of Copper Smelting 1891, S. 38. Classen, Elektrolyse 1892, S. 78. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 3050 (Rüdorf).

gleichzeitig eine grössere Anzahl von Proben ausführen. Salzsäure Lösungen dampft man nach Rüdorff mit Schwefelsäure zur Trockne, fügt 2—3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat hinzu, dann 10 ccm Ammoniak auf ungefähr 100 ccm Kupferlösung und scheidet das Metall mittelst des Stromes aus ammoniakalischer Lösung ab.

Der galvanische Strom (S. 20) wird zweckmässig erzeugt durch eine constante Meidinger-Pinkus'sche Batterie¹⁾ (mit 6 grossen Elementen für reiche und mit 4 kleinen Elementen für arme Kupfererze unter 10 Proc. Cu) oder eine Gülcher'sche oder Clamond'sche thermoelektrische Säule²⁾ (aus einer Anzahl ringförmig angeordneter Zink-Antimon-Elemente bestehend und durch die Leuchtgasflamme erhitzt, deren Strom drei Batterien à 6 grossen Meidinger'schen Elementen gleichkommt) oder sonstige Elektrizitätsquellen (S. 20). Bei zu starkem Strome setzt sich das Kupfer auf dem Platin nicht fest an, bei zu schwachem geht die Fällung zu langsam.

Galvani-
scher Strom.

Auflösen von 1 g oder mehr Probirgut in starker Salpetersäure, Eindampfen in einer Porzellanschale zur Trockne, nöthigenfalls Erhitzen der Schale auf der Lampe behufs Verbrennens von ausgeschiedenem Schwefel (S. 17), Lösen in 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Filtriren in ein Becherglas, Verdünnen des Filtrates auf 180 bis 200 ccm, Umrühren, Einstellen der etwa 16 g wiegenden Platinspirale *a* (Fig. 27, S. 21) in das Becherglas, Darüberhängen an einem Stativ (Fig. 28) des etwa 20 g wägenden aufgeschlitzten Platinconus (Fig. 26, S. 21) derart, dass der untere Theil des Kegels bei reichen Proben höchstens 1 cm, bei ärmeren nur $\frac{1}{2}$ cm vom Fussringe *b* der Spirale absteht, aber ein Theil des Conus aus der Flüssigkeit hervorragt; Verbindung des Kegels mit dem negativen, der Spirale mit dem positiven Pole mittelst Drähten in Drahtaltern und Bedecken des Becherglases mit einem in zwei Hälften getheilten Uhrglase mit Einschnitten in jeder Hälfte für die Drähte. Stromstärke gewöhnlich der Art, dass im Voltmeter (S. 20) aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten 100—120 ccm Knallgas entwickelt werden, bei kupferreichen Substanzen bis 180 ccm. Nach 12—18stündigem Elektrolysiren Untersuchung der Flüssigkeit noch auf einen Kupfergehalt durch Hinzufügen von Wasser und Umrühren, wo dann die blank gebliebenen, jetzt aber eingetauchten Stellen des Platinkegels sich entweder noch mit einem rothen Kupferanfluge überziehen oder nicht; letzteren Falls Einstellen des Becherglases in eine geräumige Porzellanschale, Verdrängen der sauren Flüssigkeit im Becherglase durch Hinzuschütten von viel Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction (oder Abhebern der Flüssigkeit unter Zulassen von Wasser aus einem höher gestellten Gefässe so lange, bis die Gasentwicklung am positiven Pole aufhört), Herausnehmen des Platinconus, Einstellen in ein Becherglas mit Wasser, Abspritzen mit heissem Wasser, Aufstellen auf mehrfach zusammengefaltetes Fliesspapier, Einstellen in ein Becherglas mit absolutem Alkohol oder Abspritzen damit, Aufstellen auf Fliesspapier,

Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 11, 4 (Mansfeld).
von Koch & Seewald in Eisleben, den S. 16 bezeichneten Firmen und W. Pfanhauser in Wien VII, Westbahnstr. 9).

2) B. u. h. Ztg. 1875, S. 155, 251, 303 (zu beziehen

Trocknen in einem Luftbade bei etwa 94° C. (oder bei einiger Uebung rascher über einem durch eine Lampe erhitzten Eisenbleche oder durch Einhalten des Conus in die heisse Luft einer durch die Flamme erhitzten grossen Platin- oder Silberschale), Abkühlenlassen, Wägen und Bestimmung des Kupfers aus dem Mehrgewichte des tarirten Conus, von welchem das Kupfer wieder durch heisse Salpetersäure weg-gelöst wird.

Einfluss
fremder
Metalle.

Wie Eingangs bemerkt, können anwesende fremde Metalle das Proberesultat beeinträchtigen.¹⁾ Nickel und Zink stören bis zu Mengen von 30 Proc. nicht. Silber und Wismuth schlagen sich bei Anwendung eines starken Stromes gleichzeitig mit dem Kupfer nieder, die Fällung des ersteren lässt sich aber vor der des Kupfers bewerkstelligen, wenn man bei völlig neutraler salpetersaurer Lösung einen schwachen Strom anwendet und dann erst bei stärkerem Strome etwa 10 Proc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinzusetzt. Ist das Kupfer wismuthhaltig, so löst man den Niederschlag von der Platinelektrode nach der Wägung in Salpetersäure, bringt in der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat einen geringen Niederschlag hervor, welcher neben etwas Kupfer alles Wismuth enthält, löst denselben in Salzsäure und fällt das Wismuth durch viel Wasser als basisches Chlorid.²⁾ Blei, von einer Auflösung des Sulfates in Waschwasser herrührend, wird theilweise mit dem Kupfer gefällt, aber nur bei viel Blei merklich, sonst setzt sich dasselbe als Superoxyd an der positiven Elektrode ab und erhöht den Leitungswiderstand. Sind Silber und Blei in grösserer Menge vorhanden, so setzt sich auch auf der Anode Silbersuperoxyd ab und an der Kathode Blei. Arsen³⁾, welches zum Theil mit, zum Theil nach dem Kupfer fällt, lässt sich dadurch beseitigen, dass man bei stark saurer Lösung einen schwachen Strom anwendet, wodurch allerdings die Kupferfällung verlangsamt wird, oder dass man bei starkem Strome die Fällung bis nahe zum Farbloswerden des Elektrolytes fortsetzt, aus der bläulichen Lösung auf einem neuen Platinconus den Kupferrest mit allem Arsen ausfällt, den Niederschlag in Salpetersäure löst, die Lösung verdünnt und nun mit einem schwachen Strome vorsichtig das Kupfer ausscheidet, oder man titirt mit Cyankalium. Bei Mangan in grösserer Menge setzt sich Superoxyd auf der positiven Elektrode ab. Gold, Platin und Quecksilber lassen sich von Kupfer nicht elektrolytisch trennen. Die Anwesenheit einer grösseren Menge Eisen hindert die vollständige Kupferfällung wegen Wiederlösung des Kupfers durch Eisenoxysulfat unter Bildung von Eisenoxydul, mit welchem freie Salpetersäure schwarzbraune Zonen um den Platinconus erzeugt, in welchem Falle also die Kupferfällung nicht exact verläuft; alsdann Auflösen des Probirgutes in 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser bei Anwendung eines stärkeren Stromes, welcher im Volta'schen Galvanometer in 1/2 Stunde 120 ccm Knallgas giebt; oder besser Ausfällen des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, Lösen des

1) B. u. h. Ztg. 1888, S. 136. Peters, c. l. p. 38. 2) Fresen. Ztschr. 1883, S. 495; 1888, S. 63. B. u. h. Ztg. 1887, S. 490. Elektrolyt. Trennung des Cu von Co, Zn, Fe, Mn und Pb in Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 450 und B. u. h. Ztg. 1894, S. 18 (Rüdorff). 3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 359 (Classen).

Schwefelkupfers mit 30 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Digeriren bis zum Gelbwerden des Schwefels, dann Zusatz von 200 ccm Wasser und Elektrolysiren.

Herpin¹⁾ löst 1 g und mehr Probirgut in Salpetersäure, dampft fast zur Trockne, nimmt mit Wasser, mit 4—5 ccm Schwefelsäure versetzt, auf, verdünnt auf 60—70 ccm, giesst die Flüssigkeit in die Platinschale A (Fig. 29, S. 22), verbindet das leitende Gestell B der Schale mit dem negativen Pole, die Platinspirale C mit dem positiven Pole und elektrolysiert bei aufgestelltem Trichter D, giesst nach der Ausfällung die Flüssigkeit aus der Schale, spült dieselbe mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet, wägt und findet aus ihrem Mehrgewichte das Kupfer. — Bei geringen Flüssigkeitsmengen wendet man einen Platintiegel, z. B. auf dem Finkener'schen Gestell (Fig. 30, S. 22) an. — Hampe's²⁾ Untersuchungsmethode für Gaar- und Raffinadkupfer: Auflösen von 25 g in einem Becherglase in 200 ccm Wasser und 175—180 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei mässiger Wärme, Zusatz von 25 g vorher verdünnter Schwefelsäure (etwa 4 ccm mehr, als zur Ueberführung des Nitrats in Sulfat erforderlich); Abdampfen in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, Erhitzen auf einem trockenen Marienbade bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure, Zusatz von 20 ccm Salpetersäure zur Masse in der abgekühlten bedeckten Schale, allmähliches Einfließenlassen von Wasser bis zu 350 ccm Volumen, Entfernung des Silbers durch eine dem Silbergehalte entsprechende Menge Salzsäure, Elektrolysiren in einem 400—500 ccm fassenden Glase von 9,2 cm lichter Weite und 15 cm Höhe bei Entwicklung von 130 ccm Knallgas im Voltameter aus verdünnter Schwefelsäure (1:12) in 30 Minuten (kann zwischen 90—180 ccm schwanken), Elektrolysiren während etwa 72 Stunden und weiteres Verfahren wie oben. Hampe³⁾ hat das Verfahren später vereinfacht. — Nach Classen⁴⁾ verläuft die Probe rasch, wenn man die Kupferlösung mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat versetzt, einen 3—4 cm Knallgas in der Minute entwickelnden Strom anwendet und schliesslich noch Oxalsäurelösung hinzufügt; zu kupferärmerer Lösung fügt man im Ganzen 25—30 ccm Oxalsäurelösung hinzu. Wird die Flüssigkeit auf 40—50° erwärmt, so schlagen sich in 3 bis 4 Stunden an 2 g Kupfer nieder. — Riche⁵⁾ elektrolysiert die auf 60—90° C. (bei Anwesenheit von Eisen auf nicht über 70°) erhitzte Flüssigkeit mittelst eines einzigen Bunsen'schen Elementes und trocknet den Niederschlag bei 50—60° C. — Drossbach⁶⁾ elektrolysiert eine ammoniakalische Kupferlösung; aus solcher wird nach A. McCay durch einen Strom von 4—6 Meidinger-Elementen (Arsen⁷⁾) nicht gefällt. — Verfahren für Mansfelder Kupferschiefer: Glühen von 2 g gepulvertem Schiefer im Porzellantiegel unter der Muffel, Lösen in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt in 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter- und Schwefelsäure unter Zufügung von wenigen Tropfen Salzsäure, Eindampfen auf dem Sandbade zur Trockne. Erwärmen nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure (1:6), Füllung des Glases mit dieser Säure bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe, kurze Zeit Stehenlassen zum Klären, Elektrolysiren ohne vorher zu filtriren mittelst einer Meidinger'schen Batterie während 8—10 Stunden und Wägen des mit dem Kupferniederschlag überzogenen kleinen cylindrischen Platinmantels (S. 21) nach dem Abspülen und Trocknen. — Verfahren zur Kupferbestimmung in Kupferbleistein mit 5—20 Proc. Kupfer und 6—12 Proc. Blei auf den Stolberger Hütten⁸⁾: Lösen von 1 g Kupferstein in 30 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., Verdünnen auf 180 ccm. Elektrolysiren in einer Classen'schen Schale (S. 22), welche mit dem positiven Pol einer Accumulatorenatterie verbunden wird, und Niederschlagen des Kupfers auf einer durchlöcherten Platinscheibe, Ausfällung des Kupfers bei anfangs 0,5, nach 1 Stunde bei 1,5—2,0 Amp. Stromstärke während 6—7 Stunden. Bei noch höherem Bleigehalt werden aus 1 g Substanz im Minimum 0,2 g PbO₂ abgeschieden.

3. Sulfürprobe.⁹⁾ Erfordert die Abwesenheit von Metallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und deren

Beispiele.

Anwendbarkeit.

1) B. u. h. Ztg. 1875, S. 394; Dingl. polyt. Journ. 217, 440. 2) Preuss. Ztschr. 21, Lief. 5. Fresen. Ztschr. 13, 176. 3) Chem.-Ztg. 1893, Nr. 92. 4) Classen, Elektrolyse 1892, S. 78. Macintosh in B. u. h. Ztg. 1882, S. 28. 5) B. u. h. Ztg. 1882, S. 55. 6) Chem.-Ztg. 1892, Nr. 47. B. u. h. Ztg. 1892, S. 473. 7) Elektrotechn. Ztschr. 11, 537. Chem.-Ztg. 1880, Nr. 31. 8) Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 646. 9) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 81. B. u. h. Ztg. 1885, S. 457 (Hampe). Bestimmung des Kupfers in kupferhaltigen Kiesen, Abbränden und ausgelaugten Abbränden in Fresen. Ztschr. 16, 385 und Chem.-Ztg. 1887, Nr. 46 (Nahsen). Liebig's Ann. 1885, S. 1 (Raschig). Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 732.

Schwefelmetalle im Wasserstoffstrome nicht verflüchtigt werden (Silber, Blei, Wismuth, Cadmium, Antimon, Zinn). Blei lässt sich vorher durch Schwefelsäure, Antimon und Zinn durch Salpetersäure beim Lösen abscheiden; Schwefelquecksilber und Schwefelarsen sind flüchtig. Bei einem grösseren Nickelgehalte fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefelnickel mit, nur bei grossem Ueberschusse von Säure zu vermeiden.

Verfahren.

Zersetzung von 1—5 g Substanz durch Salpetersäure oder Königswasser, Entfernung des rückständigen Schwefels mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Entstehen weisser Nebel, Verdünnen mit Wasser, Ausfällen von Silber mit Kochsalz, Filtriren, Fälln mit Schwefelwasserstoff bei 80—100° C. etwa 1 Stunde lang (Cu_2S filtrirt dann rascher und oxydirt sich weniger), Filtriren, rasches Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen des Filters zwischen Fliesspapier, dann rasch im heissen Sandbade, Ablösen des Niederschlags vom Filter, Veraschen des Filters unter Schwefelzusatz auf dem Deckel des tarirten Porzellantiegels, in welch' letzterem das Schwefelkupfer, Glühen desselben bei mässiger Temperatur nach Schwefelzusatz ($\frac{1}{2}$ g) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter Zuleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas durch eine Oeffnung im unterwärts mit dem Filterrückstande versehenen Deckel oder in einer aufgelegten Glimmerplatte, wobei Cu_2S entsteht mit 79,85 Proc. Kupfer. (Im Kohlensäurestrome erhält man zu viel Cu_2S wegen minder vollständiger Zerlegung des Einfach-Schwefelkupfers, und bei zu starkem Glühen scheidet sich moosförmiges Kupfer aus.) Cu_2S schmilzt bei 1100°.

Von Nickelmünzen löst man z. B. 0,5 g in Salpetersäure, dampft mit 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne, verdünnt mit 200 ccm siedendem Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff u. s. w.

Apparate.

Apparate¹⁾ zum Glühen im Wasserstoffstrome. Fig. 70: *a* Gefäss mit Wasser und Zink. *b* Trichter zum Eingiessen von Schwefelsäure. *c* Gasabführungsrohr. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Gasabführungsrohr. *g* Porzellantiegel mit durchlochtem Deckel *h* (Rose'scher Tiegel). *l* Lampe. — Fig. 71: *a* Gasentwicklungsflasche mit Trichterstopfen *b*. *c* Waschgefäss mit concentrirter Schwefelsäure. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Kugelrohr zur Aufnahme der Substanz. Zum Reinigen des Wasserstoffgases von Kohlenwasserstoffen u. s. w. dient auch zweckmässig Kaliumpermanganatlösung und dann Aetznatronlösung dahinterher.

Holtz off²⁾ glüht das Schwefelkupfer in feuchtem Zustande und Reinhardt³⁾ verwandelt dasselbe durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyd. Troilius⁴⁾ fällt Kupfer im Stahl durch Natriumhyposulfit und oxydirt das Sulfür zu Oxyd. Reinhardt⁵⁾ löst kupferhaltiges Eisen in Salzsäure, reducirt das Eisen durch Natriumhypophosphit, fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und glüht das Schwefelkupfer bei Luftzutritt.

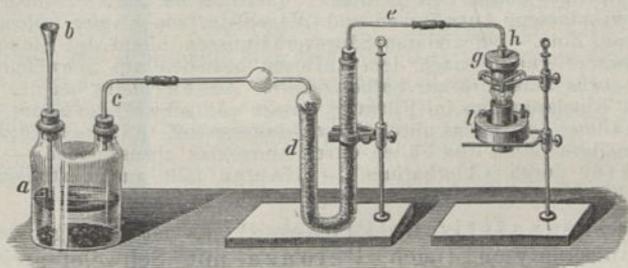
Anwendbarkeit.

4. Rhodanürprobe.⁶⁾ Gestattet die Anwesenheit von Nickel, Zink, Eisen und Arsen. Auflösen von 0,5—1 g Probirgut und mehr in Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, wobei freie Schwefelsäure völlig auszutreiben, Auflösen in wenig Wasser, Zusatz von Natriumbicarbonat bis zur Entstehung eines schwachen

1) Sicherheitsvorrichtung für Wasserstoffentwicklungsapparate in Fresen. Ztschr. 16, 93. Poggend. Ann. 1876, Heft 10. 2) Fresen. Ztschr. 1889, S. 680. 3) Stahl u. Eisen 1889, S. 404. 4) B. u. h. Ztg. 1883, S. 420. 5) Stahl u. Eisen 1889, Nr. 5. 6) Fresen. Ztschr. 17, 55. Jahrb. d. k. k. Bergakademie zu Leoben u. s. w. 1887, S. 24. B. u. h. Ztg. 1889, S. 440 (Johnson). Classen, quant. chem. Analyse 1891, S. 21. Chem.-Ztg. 1893, Nr. 92 (Hampe).

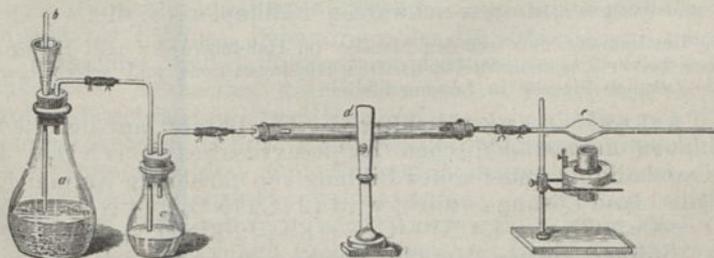
Niederschlag, Zusatz von viel Schwefligsäurewasser (etwa 50 ccm) zur kalten Lösung, allmählicher Zusatz von Rhodankalium in geringem Ueberschuss zur Fällung von weissem Kupferrhodanür (bei zu viel Rhodankaliumzusatz auf einmal entsteht schwarzes Rhodanid, welches erst allmählich durch schweflige Säure zu Rhodanür reducirt wird); hinreichender Rhodansalz-Zusatz ist vorhanden, wenn die Flüssigkeit

Fig. 70.



eben röthlichbraun wird, von Eisenoxydsalzfärbung herrührend, wo dann aber die Flüssigkeit nach einiger Zeit (wenn das Oxydsalz durch schweflige Säure zu Oxydulsalz reducirt ist) farblos wird; Absetzenlassen des Niederschlages, nach frühestens $\frac{1}{2}$ Stunde Filtriren auf ein gewogenes Filter, Auswaschen mit kaltem Wasser, bis Silberlösung vom Waschwasser nicht mehr getrübt wird (bei zu langem Auswaschen mit kaltem Wasser löst sich Rhodankupfer), etwa 12 Stunden Trocknen bei $105-110^\circ$ und Wägen ($100 \text{ Cu}_2 \text{ S}_2 \text{ Cy}_2 = 52,2 \text{ Cu}$); zur Controle: Ver-

Fig. 71.



aschen des Filters für sich, Rösten des Rhodankupfers im Porzellantiegel zur Zerstörung des Rhodans, Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom (S. 76). — Zur Beschleunigung der Probe Versetzen der Lösung, statt Abdampfens mit Schwefelsäure, mit verdünnter Natronlauge bis zur Entstehung eines schwachen Eisenniederschlages, der sich demächst in schwefliger Säure löst, Zusatz von Rhodankaliumlösung, Absetzenlassen des Rhodankupfers während $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ Stunde, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Entnehmen des Filterinhaltes, Umwandlung

desselben unter Hinzufügen der Filterasche in Cu_2S mit 79,85 Proc. Cu durch starkes Glühen in einem bedeckten Röstscherben oder Porzellantiegel unter der Muffel.

Beispiel.

Nickelmünzen: Lösen von 1 g in 10 ccm Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., Abdampfen mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit 50 ccm wässriger schwefliger Säure und 2 g Rhodankalium, Filtriren nach 12 Stunden u. s. w. Ueber Bestimmung des Nickels im Filtrat s. Nickel. — Bei einem Zinngehalte (Bronze): Auflösen von 1 g Legirung in einem Gemisch von 6 ccm concentrirter Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 ccm Wasser, wenn Einwirkung vorüber einige Zeit Erhitzen, dann mit 50 ccm siedendem Wasser Erhitzen, Absetzenlassen, Auswaschen und Wägen des von Kupfer freien Zinnoxides mit 78,7 Proc. Zinn. Bei anderen Säureverhältnissen bleibt das Zinnoxid kupferhaltig. Schwarze Punkte nach dem Auflösen bestehen aus Schwefelnickel, dann Zusatz von etwas Salzsäure zur Salpetersäure, Arsen bleibt bei der Fällung des Kupfers mit Rhodankalium im Filtrate; Zusatz von schwefliger Säure, Wegkochen derselben, Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff. Eisen bleibt beim Nickel, durch zweimaliges Lösen und Fällern durch Ammoniak abzuschneiden. — Bestimmung von Schwefel durch Chlorbarium. — Hampe fällt zur Bestimmung fremder Metalle im Kupfer letzteres durch Rhodankalium.

Auswahl.

B) Maassanalytische Proben.¹⁾ Es ist eine grössere Anzahl von Fällungsanalysen (nach Pelouze mit Schwefelnatrium, nach Galetti und Donath mittelst Ferrocyankaliums, nach Schwarz mit xanthogensaurem Kalium [neuerdings wieder von Grote, Aaron und Prescott empfohlen], nach Volhard mittelst Rhodankaliums) und Reductionsanalysen (nach de Haën, Brown, Westmoreland und Williams mit Natriumhyposulfit und Jodkalium, nach Weil mit Zinnchlorür, nach Parkes mit Cyankalium, nach Schwarz mit Eisenchlorid und Chamäleon u. a.) empfohlen. Von diesen Proben hat besonders die Cyankaliumprobe auf Hüttenwerken Anwendung gefunden und die früher öfters angewandte Pelouze'sche Probe meist verdrängt wegen leichter Ausführbarkeit und scharfen Reactionsendes; auch ist die Weil'sche Zinnchlorürprobe einfach und beide Methoden eignen sich besonders zur weiteren Prüfung von bei der schwedischen Probe erhaltenem unreinen schwarzen Fällkupfer (S. 69).

Zur Bestimmung der fremden Metalle im Handelskupfer fällt Hampe²⁾ das Kupfer aus seiner Lösung mittelst titrirten Rhodankaliums und schwefliger Säure, wobei die fremden Metalle in Lösung bleiben.

Wesen derselben.

1. Parkes' Cyankaliumprobe.³⁾ Beruht auf der Reduction eines blauen ammoniakalischen Kupferoxydsalzes $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3]$ durch Cyankalium, wobei unter Bildung von farblosem Kalium-Kupfercyanür die blaue Lösung entfärbt wird $(2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3] + 5\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN} + \text{CN} \cdot \text{OK} + 2\text{KNO}_3 + 2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 + 6\text{NH}_3)$. Störend wirken Metalle, welche mit Ammoniak eine gefärbte Lösung (Nickel, Kobalt) oder eine ungefärbte, aber vor dem Kupfer durch Cyankalium zersetzbare Lösung geben (Zink, Man-

¹⁾ Mehr-Classen, Lehrb. d. Titrimethode. 1886. B. u. h. Ztg. 1869, S. 19; 1870, S. 447; 1872, S. 26; 1877, S. 207 (Schwarz); 1880, S. 321 (Westmoreland); 1890, S. 152 (Donath). Oesterr. Zt.-chr. 1871, Nr. 17. Oesterr. Jahrb. der Bergakademien u. s. w. 1872, Bd. 20, S. 133 (Weil). Fresen. Ztschr. 17, 53 (Rhodanprobe). Liebig's Ann. 190, 218 (Grote). Min. and scient. Press 1883, Vol. 47, Nr. 23-25 (Aaron); 1884, Vol. 48, Nr. 6 (Prescott). Chem.-Ztg., Rep. 1888, Nr. 43 (Williams). Winkler, Maassanalyse 1888, S. 119 (Volhard). Classen, quant. Analyse 1891, S. 179. ²⁾ Chem.-Ztg. 1893, Nr. 92. ³⁾ B. u. h. Ztg. 1867, S. 102; 1869, S. 18; 1871, S. 222; 1872, S. 207, 347, 419; 1884, S. 200; 1885, S. 366; 1886, S. 53, 454; 1888, S. 136; 1889, S. 440; 1890, S. 60. Oesterr. Jahrb. 20, 133. Brown, Manual of Assaying 1889, p. 343.

gan u. a.), oder mit Ammoniak einen voluminösen, schwer von Kupferoxydhydrat auszuwaschenden Niederschlag erzeugen (Eisenoxyd, Thonerde); Blei, Silber, Zinn und Antimon lassen sich durch Vorarbeiten (beim Lösen als Chlorsilber, Zinn- und Antimonoxyd) entfernen. Die Probe giebt, in der Praxis vielfach angewandt, nur hinreichend genaue Resultate, wenn man immer unter gleichen Verhältnissen arbeitet (gleiche Grade der Verdünnung, Anwendung gemessener und constanter Mengen von Säuren und Ammoniak¹⁾ bei Herstellung der Probe- und Titerflüssigkeit, Abkühlung der ammoniakalischen Probeflüssigkeit bis zur Temperatur der umgebenden Luft vor dem Titriren, innige Mischung der aus der Bürette tropfenden Cyankaliumlösung mit der Probeflösung, hinreichende Zeit zur Vollendung der entfärbenden Reaction, immer derselbe röthliche Farbenton am Reactionsende, Abwesenheit der genannten störenden Metalle).

Auflösen von

10 g	Erz	bei	0,1—1	Proc.	Cu
5 g	„	„	1—5	„	„
2,5 g	„	„	5—30	„	„
1—0,5 g	„	„	30—80	„	„

Verfahren.

in Salpetersäure, Eindampfen bei einem Bleigehalte mit Schwefelsäure bis nahe zur Trockne, Verdünnen mit Wasser auf $\frac{1}{4}$ l, Fälln (wenn obige schädliche Metalle vorhanden) mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Abfiltriren des Schwefelkupfers, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Abspritzen des Schwefelkupfers vom Filter in dieselbe Flasche, in welcher die Lösung geschehen, Erhitzen mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure von 1,41 spec. Gew., bis der Schwefel sich kugelförmig abscheidet, Hinzufügen von Ammoniak, bis Niederschlag erfolgt, dann noch 20 ccm kohlensaure Ammoniumflüssigkeit (1 : 10), Abfiltriren der völlig klaren Lösung vom Schwefel in ein Becherglas, Behandeln des in der Flasche zurückgelassenen Schwefels mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur völligen Lösung, Abdampfen derselben im Sandbade zur Trockne, Behandlung des Rückstandes wie oben mit Wasser, Ammoniak und kohlensaurem Ammonium und Filtriren zur Hauptflüssigkeit; Ausbreiten des Filters vom abgespritzten Schwefelwasserstoffniederschlage in einem Becherglase, Uebergiessen mit Wasser, Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, Kochen während einiger Minuten, Zusatz von Ammoniak und kohlensaurem Ammonium, wie oben, und Filtriren zur Hauptflüssigkeit, welche auf $\frac{1}{2}$ l verdünnt wird und schliesslich nur noch schwach nach Ammoniak riechen darf. Entnahme von 20 ccm Flüssigkeit und Titriren mit Cyankaliumlösung, bis noch ein hellvioletter Stich vorhanden (am besten in einer Porzellanschale zu sehen), welcher nach 1—2 Minuten verschwindet. Titerbestimmung des möglichst frisch anzuwendenden Cyankaliums: Auflösen von 5 g Cyankalium in $\frac{1}{4}$ l Wasser; Auflösen von 1 g galvanischem Kupfer in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium, wie oben Verdünnen auf 1 l, wo dann 100 ccm der Lösung 0,1 g Kupfer enthalten, auf welche der Titer des Cyankaliums gestellt wird.

1) Einfluss der Ammoniakmenge in B. u. h. Ztg. 1891, S. 27 (Fassenden).

Nach Torrey und Eaton, Peters, Ellis und Brugman¹⁾ üben $4\frac{1}{2}$ Proc. Zink noch keinen merklichen Einfluss auf das Resultat, bei mehr fallen wegen Bildung von Cyanzink die Kupfergehalte zu reichlich aus; 5 Proc. Zink in einem quarzigen Kupfererz verursachen einen constanten Fehler von 0,22 Proc.; während ein zinkfreies Erz 11,6 Proc. Kupfer ergab, erfolgten daraus bei 20 Proc. Zinkzusatz 13,80 Proc. Kupfer. Arsen und Antimon in geringen Mengen, z. B. 1 Proc. und weniger, veranlassen eine Differenz von $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer, und bei grösseren Mengen wird die Probe unbrauchbar. Kobalt und Nickel sind selten in wirksamer Menge vorhanden, erfordern sonst aber eine vorherige Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff. Silber in grösserer Menge beeinträchtigt das Resultat und muss vorher entfernt werden. Blei und Wismuth werden durch Ammoniak niedergeschlagen, die Niederschläge lassen sich aber schwierig auswaschen. Eisen, als Oxydhydrat durch Ammoniak niedergeschlagen, hält um so mehr Kupfer zurück, je reichlicher der Niederschlag, welcher entweder nochmals zu lösen und mit Ammoniak zu fällen oder das Kupfer zuvor durch Schwefelwasserstoff auszufällen ist. Es gaben bei einfacher und doppelter Fällung mit Ammoniak bezw. Kupferkies 21,2 und 23,7, Bournonit 37,8 und 42,4, Schachtelstein 27,7 und 31,2, Broncestein 46,4 und 47,4, Schwarzkupfer 97,2 und 97,2 Proc. Kupfer. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen wird dieses durch Ammoniak mit dem Eisen niedergeschlagen. Der Eisenniederschlag ist mit kaltem Wasser auszuwaschen, weil heisses Wasser aus dem Kupferammoniumsals basisches Salz abscheidet. — Beispiele: Auflösen von 1 Ctr. Kupferkies in 50 ccm Königswasser, Eindampfen mit 15 ccm Schwefelsäure, Aufnehmen mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und Wasser, Filtriren, Verdünnen auf 500 ccm, Entnehmen von 200 ccm für die schwedische Probe (S. 69), 100 ccm für die Rhodanprobe (S. 76) und 100 ccm für die Cyankaliumprobe, Erhitzen letzterer mit 30 ccm Ammoniak im Bauchkolben bis zum beginnenden Sieden, Abfiltriren des Eisenniederschlags, Auswaschen mit kaltem Wasser, Verdünnen auf 500 ccm, Entnahme von 100 ccm, Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, wodurch die Farbenveränderung besser sichtbar wird, und Titriren. Zur Titerstellung Auflösen von 2 Pfd. reinem Kupfer in Salpetersäure, Zusatz von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Verdünnen auf 1 l, Entnahme von 50 ccm, Titriren mit Cyankaliumlösung. — Lösen des Erzes in Königswasser, Eindampfen auf ein bestimmtes Volum, Verdünnen, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Lösen des Schwefelkupfers in Salpetersäure, Zusatz von Ammoniak und jedesmal Bestimmung des Titers der Cyankaliumlösung, wenn eine grosse Anzahl Proben ausgeführt werden soll; Einwägen von so viel Erz, dass immer eine nahezu gleiche Menge Kupfer in einer bestimmten Flüssigkeitsmenge ist. — Mit Eisen (S. 70) oder Zink (S. 71) gefälltes Kupfer²⁾, z. B. von 5 g Erz (Mansfelder Kupferschiefer, S. 75), ist nach diesem Verfahren zu untersuchen durch Auflösen in 8—16 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. je nach dem Kupfergehalte, gelindes Erwärmen, Erkaltenlassen, Uebersättigen mit 10 ccm eines Gemisches von 1 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Wasser, Titriren mit Cyankalium, wovon 1 ccm 0,005 g Kupfer entspricht. Nach Allen: Lösen des mit verdünnter Schwefelsäure von Zink befreiten Kupfers in 3 ccm Salpetersäure, Wegkochen der rothen Dämpfe, Zusatz von 10 ccm Ammoniak, Titriren mit Cyankalium (25 g in 1 l), bis die Flüssigkeit nahezu farblos, Verdünnen mit 100 ccm Wasser und Fertigtitriren. — Man wendet wohl für Zwischenproducte des Betriebes die Cyankaliumprobe, für zum Verkauf gelangende, z. B. Kupfersteine, die Sulfurprobe an. — Cyankaliumlösung ist zweckmässig in einer dicht verschlossenen grünen Flasche, vor Sonnenlicht geschützt, aufzubewahren.

Verfahren.

2. Weil's Zinnchlorürprobe.³⁾ Titriren einer mit Salzsäure angesäuerten grünen Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür in Kochhitze (Apparat von de Koninck⁴⁾) bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Zur schärferen Erkennung des Reactionsendes nach Etard: Versetzen der Kupferlösung mit concentrirter Bromwassersäure, wobei erstere

1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 60 (Brugman); S. 460 (Ellis). Peters, Modern Amer. Meth. of Copper Smelting, S. 33 (Torrey und Eaton). 2) B. u. h. Ztg. 1886, S. 53 (Low); S. 454 (Wendt); 1893, S. 107 (Allen). 3) Revue univers. d. mines, Juli et Aug. 1882, p. 191. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem. 9, 297; 17, 438. B. u. h. Ztg. 1882, S. 568. Balling's Probirkunde S. 270 (Weil). Eng. and Min. Journ. 1890, Vol. 49, Nr. 22 u. B. h. Ztg. 1890, S. 259; 1891, S. 28 (Etard und Lebeau). Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 231. 4) B. u. h. Ztg. 1888, S. 470.

rothviolett wird, und Titriren mit in letzterer Säure aufgelöstem Zinnchlorür.

3. Pelouze'sche Schwefelnatriumprobe.¹⁾ Erhitzen der ammoniakalischen Kupferlösung auf 60—80°, Titriren mit Schwefelnatriumlösung, von welcher 50—60 ccm 1 g Kupfer fällen, unter Entstehung einer sich leicht absetzenden constanten Verbindung von $5 \text{ CuS} + \text{CuO}$ und Erkennung des Reactionsendes mittelst einer Tupfprobe auf Blei- oder Thalliumpapier.

Verfahren.

Zur besseren Erkennung des Reactionsendes versetzt Cassamajor²⁾ die Probelösung mit einem überschüssigen Gemisch einer Lösung von 173 g Seignettesalz in Wasser und 480 ccm Natronlauge, auf 1 l verdünnt, und titirt die in einer Porzellanschale siedende tiefblaue Lösung mit Schwefelnatrium. — Ein Mangangehalt muss vor der Fällung entweder nach Jensch³⁾ in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd oder nach Stahl⁴⁾ in kochender salpetersaurer Lösung durch Kaliumchlorat abgeschieden werden.

Während Pelouze⁵⁾ die Titrirung bei 60—80° vornimmt und die Resultate dabei beeinflusst werden können durch die Grösse des Ammoniakgehaltes und die Dauer und Höhe der Erhitzung, indem sich statt $5 \text{ CuS} + \text{CuO}$ dabei leicht schwarzes Kupferoxyd absetzt, nehmen Mohr⁶⁾ und Borntraeger⁷⁾ das Titriren auf kaltem Wege vor, wobei bei allmählichem Zusatz von Schwefelnatrium sofort ein dunkelbrauner voluminöser Niederschlag entsteht, welcher bei kräftigem Schütteln sich zusammenballt und unter Dunklerwerden die blaue Farbe der Flüssigkeit darüber erkennen lässt. Zeigt in letzterer ein einfallender Tropfen bei verschwundener Blaufärbung keine braune Wolke mehr, so wird das Reactionsende entweder durch eine Tupfprobe mit alkalischer Bleilösung (bräunliches Trüben von Schwefelblei) erkannt oder auf noch vorhandenes Kupfer geprüft, indem man wenig Flüssigkeit rasch abfiltrirt, mit Essigsäure ansäuert und Ferrocyankalium (bräunliche Trübung bei noch Anwesenheit von Kupfer) zusetzt. Zur Herstellung einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt löst man mehrmals unkrystallisirten chemisch reinen Kupfervitriol, welcher durch Erhitzen auf 120—140° in $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeführt ist, 39,52 g von diesem in Wasser zu 1 l, wo dann in 1 l 10 g Kupfer enthalten sind. Löst man 40 g käufliches krystallisirtes Schwefelnatrium in 1 l Wasser, so entsprechen 200 ccm Lösung etwa 10 ccm der Kupferlösung. Ihr Titer ist aber bei der Veränderlichkeit vor der Anwendung festzustellen. Ein Zinkgehalt stört nicht und kann im Filtrat nach der Schaffner'schen Schwefelnatriumprobe bestimmt werden.

Modifikationen.

C) Colorimetrische Proben.⁸⁾

1. Heine'sche Probe für arme Erze und Producte (Schlacken u. s. w.). Bereitung von Musterflüssigkeiten mit 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 und 0,1 Probirpfund, resp. mit 0,025, 0,02, 0,015, 0,01 und 0,005 g Kupfer in 120 ccm Flüssigkeit, indem man entweder eine

Verfahren.

1) Journ. f. prakt. Chemie 37, 449; 38, 407; 88, 486. Dingl. polyt. Journ. 102, 40. B. u. h. Ztg. 1864, S. 52; 1871, S. 222. 2) Chem. News 1882, 45, 167. 3) Chem.-Ztg. 1889, S. 465, 726. 4) B. u. h. Ztg. 1889, S. 341. 5) Kerl, metallurg. Probirkunst. 2. Aufl. S. 249. 6) Fresenius, quant. Analyse. 6. Aufl. 1, 338. 7) Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 517. B. u. h. Ztg. 1894, S. 18. 8) Dingl. polyt. Journ. 1857, S. 436. Bergeist 1867, Nr. 27. Krüss, Colorimetrie u. quant. Spectralanalyse. Hamburg 1891.

genau abgewogene grössere Menge Kupfer auflöst und dann zu multiplen Volumen verdünnt, um die einzelnen obigen Abstufungen im Kupfergehalt in gleichen Volumtheilen Flüssigkeit (z. B. 120 ccm) zu erhalten, oder directes genaues Abwägen galvanischen Kupfers in den oben angegebenen Mengen, Auflösen mit einigen Tropfen Salpetersäure in einem graduirten Porzellengefässe (z. B. einer 4 Unzen-Mensur der Apotheker), Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Verdünnen der klaren blauen Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zur 120 ccm (oder 4 Unzen) angegebenden Marke, Eingiessen der Lösungen in oblonge Mustergläser von genau gleichem Querschnitt, etwa 50 mm lang, 50 mm breit und 110 mm hoch, gutes Verschliessen derselben und Notiren auf den Gläsern: 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 Pfd. oder 0,025, 0,02, 0,015, 0,01 und 0,005 g Cu in 120 ccm Flüssigkeit. Herstellung der Probeflüssigkeit: Auflösen von 1 Ctr. (5 g) oder mehr Erz, Bereitung einer ammoniakalischen Kupferlösung davon, wie bei der Cyankaliumprobe (S. 78), Messen ihres Volumens nach ccm (oder nach Unzen), Einschütten von der Lösung in ein leeres Musterglas, Vergleichung der Farbenintensität der Flüssigkeit mit der der Mustergläser (gegen ein weisses Papier mit der schmalen Seite gehalten) und Beobachtung, mit welcher Musterflüssigkeit die Farbenintensität der Probeflösung übereinstimmt, dann Berechnung des Kupfergehaltes unter Berücksichtigung des Volumens der Probeflüssigkeit.

Hatte man z. B. 1 Probircentner (100 Pfd. = 5 g) Erz angewandt und erhielt davon 300 ccm Probeflüssigkeit, deren Färbung übereinstimmte mit der der Musterflüssigkeit von 0,4 Pfd. in 120 ccm, so beträgt der Kupfergehalt in 1 Ctr. 1 Proc. ($120 : 0,4 = 300 : x$).

Verdünnen der Probeflüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, wenn sie dunkler ist als die dunkelste Musterflüssigkeit, im entgegengesetzten Falle Eindampfen der Probeflüssigkeit auf ein gemessenes Volum. Hohe Kupfergehalte ergeben sich minder genau, weil ein Beobachtungsfehler bei dem erforderlichen starken Verdünnen sich multiplicirt; Bestimmung von höchstens 1—2 Proc. Kupfer am zweckmässigsten.

Modifica-
tionen.

Beim Fällen eisenhaltiger Kupferlösungen durch Ammoniak hält das Eisenoxydhydrat¹⁾ immer Kupfer zurück (S. 80); Ausgleichen dieses Rückhaltes durch Zusatz von Eisen in solcher Menge, wie sie ungefähr dem Eisengehalt der Probe entspricht, bei Herstellung der Musterflüssigkeit (Schlackenproben in Swansea). Organische Stoffe in Berührung mit Salpetersäure erzeugen mit Ammoniak leicht einen bei der Farbenvergleichung störenden grünlichen Stich der Kupferlösung (daher Brennen von Kupferschiefer, Anwendung von organischen Substanzen freiem Ammoniak und Verbrennen von Filtern vor Berührung mit Salpetersäure); trüb werdende ammoniakalische Lösungen (z. B. beim Verdünnen mit gewöhnlichem Wasser bei einem Bleigehalte, indem sich Blei zu Zehntelprocenten in Ammoniak löst²⁾) lässt man sich klären und filtrirt nochmals. Probeflösung und Musterflüssigkeiten müssen gleiche Temperatur haben, weil die Färbung bei höherer Temperatur intensiver ist.

Beispiele.

Mansfeld: Glühen von 2 g gepulvertem Kupferschiefer in einem Porzellanschälchen unter sorgfältigem Umrühren zur Verbrennung des Bitumens, Versetzen der abgekühlten Masse in einem Bechergläschen mit 15 ccm eines Gemisches aus 3 Theilen Schwefelsäure von 30° B. und 1 Theil Salpetersäure, Eindampfen auf dem Sandbade bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen zum dicken Brei, Aufnehmen mit Wasser und Ueberführen in ein mit Marke versehenes Cylinderglas

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 302.

2) Ebend. 1890, S. 6.

mit Fuss, welches bis zur Marke das $1\frac{1}{2}$ fache Volum des Normalglases fasst, Zusatz von 30 ccm von organischen Substanzen freiem concentrirten Ammoniak, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke, Umrühren, Absetzenlassen des Niederschlages, Abfiltriren eines Normalglases voll von der Lösung und Vergleichen des blauen Farbentons mit Musterflüssigkeiten von bekanntem Kupfergehalt in genau gleichen Gläsern. Die Musterflüssigkeiten werden aus Schiefen von genau bekanntem Kupfergehalt nach obigem Verfahren hergestellt. — Oder Calciniren von 25 Pfd. Kupferschiefer, Erhitzen während $\frac{1}{4}$ Stunde mit 10 ccm Salpetersäure in einem bedeckten Becherglase im Sandbade, Zusatz von 20 ccm Ammoniak und 50 ccm Wasser, Umrühren und Erhitzen auf dem Sandbade bis zu eintretendem Brodeln, Filtriren, Auswaschen mit kaltem, nicht heissem Wasser wegen Zersetzbarkeit der ammoniakalischen Kupferlösung u. s. w. — Perillon¹⁾ bestimmt nach diesem Verfahren Kupfer in Eisen und vergleicht die Farben in einem Eggertzrohr²⁾ für Kohlenstoffbestimmung. Blei löst sich in geringen Mengen (Zehntelprocenten) in Ammoniak und kann bei Zutritt von Kohlensäure der Luft die Flüssigkeit trüben.

2. Jaquelin-Hubert's Probefür grössere Kupfergehalte.³⁾ Verwendung von nur einer Normal- oder Musterflüssigkeit mit bestimmtem Gehalte und Vergleichung derselben mit der Probeflüssigkeit in einer einseitig geschlossenen calibrirten Röhre, indem bei reicheren Substanzen die Probeflüssigkeit, bei ärmeren die Musterflüssigkeit bis Erreichung gleicher Farbenintensitäten verdünnt, dann das Volum gemessen und der Kupfergehalt berechnet wird. Normalflüssigkeit mit 0,5 g Kupfer in 1000 ccm. Wegen leichter Beobachtungsfehler wird eine gewichts- oder maassanalytische Probe bei grösseren Kupfergehalten häufig vorgezogen.

Verfahren.

III. Silber.

32. Erze.⁴⁾ Gediegen Silber, Amalgam, Ag und Hg mit 26,5—86, Antimonsilber, Ag und Sb mit 59—84, Tellursilber, Ag_2Te mit 62,79, Silberglanz, Ag_2S mit 87,1, Sprödglaserz (Melanglanz), Ag_5SbS_4 mit 68,56, Rothgültigerz (Pyrargyrit), $Ag_3(Sb,As)S_8$ mit 58,98—65,38, Miargyrit, $AgSbS_2$ mit 35,86, Polybasit, $Ag(Cu, Fe, Zn)_9Sb(As)S_6$ mit 64—75, Silberkupferglanz, $CuAgS$ mit 53, Hornsilber, $AgCl$ mit 75,26, Jodsilber, AgJ mit 46, Bromsilber, $AgBr$ mit 57,45 Ag u. A.

Erze.

33. Proben für Nichtlegirungen.⁵⁾ Die trockensten Proben beruhen darauf, das Silbererz durch Blei oder Bleioxyd zu zerlegen, das frei gemachte Silber an einen Ueberschuss des Bleies zu binden und fremde Substanzen durch passende Zuschläge zu verschlacken, dann das silberhaltige Blei (Werkblei) zur Abscheidung des Silbers abzutreiben. Je nach den fremden Beimengungen kann das Verbleien im Ansiedescherben (Ansiede- oder Eintränkprobe) oder im Tiegel (Tiegelprobe) erfolgen; seltener treibt man den bei Bleiprobe erhaltenen Regulus ab (combinirte Blei- und Silberprobe).

Wesen der Proben.

1) B. u. h. Ztg. 1886, S. 31. 2) Ebend. 1882, S. 218; 1891, S. 308, 455. 3) v. Hubert, Anleitung, durch Colorimetrie den Kupfergehalt zu ermitteln. Wien 1854. 4) Domeyko, Tratado de Ensayes etc. 1889, S. 271. 5) Blossom über Gold- und Silberproben in „The Amer. Chemist“, Jan. 1871, S. 250. Aaron, a practical Treatise on Testing and Working Silver Ores. San Francisco, Dewey et Co., 1877. Bestimmung geringer Silbergehalte in Bleierzen in B. u. h. Ztg. 1883, S. 261 (Föhr); 1890, S. 89 (Johnston).

Auswahl

Die Tiegelprobe¹⁾ gestattet das Nehmen grösserer Probequanten, was auf den Silberverlust günstig einwirkt, und empfiehlt sich besonders bei armen, sowie bei antimon- und arsenfreien Substanzen (Chlor-, Brom-, Jodsilber, Schlacken), ferner bei solchen Erzen (z. B. mit gediegen Silber) oder für Silberkrätzen von sehr ungleichmässiger Zusammensetzung; die Ansiedeprobe mehr für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende Erze, jedoch auch für die übrigen Substanzen, so dass diese Probe eine generelle; indess ist bei Substanzen der erstgenannten Art die Tiegelprobe einfacher, billiger und führt rascher zum Ziele. In Amerika ist die Tiegelprobe, in Deutschland die Ansiedeprobe mehr üblich, ohne dass die eine der anderen merklich überlegen wäre.²⁾ Bei Vergleichung der Ansiede- und Tiegelprobe³⁾ für Krätzen (S. 4) hat Görz³⁾ gefunden, dass nichtkohlehaltige, edelmetallreiche und das Edelmetall chemisch enthaltende Aschen zweckmässiger nach der Ansiedeprobe, kohlehaltige Abgänge dagegen in Bleituten verschmolzen werden, da sie sonst bei der Ansiedeprobe spritzen. Die Schlacke vom Tiegelschmelzen hält wägbare Spuren von Edelmetall zurück, während bei der Ansiedeprobe kein wesentlicher Verlust stattfindet, und die Werthe zeigen grössere Gleichmässigkeit.

Nasse Proben sind wenig gebräuchlich.

I. Trockene Proben.

A) Darstellung von Werkblei.

Theorie.

1. Ansiede-, Verschlackungs- oder Eintränkprobe. Oxydirendes Schmelzen von Erzen mit Blei, welches letztere sich oxydirt, das Bleioxyd Sauerstoff an die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle abgibt und auch die gebildeten Oxyde und vorhandene Erden verschlackt, wobei man der Verschlackung von basischen Erden durch Boraxzusatz zu Hilfe kommt.

Beim Beschicken kommen in Betracht:

Beschickungsverhältnisse.

a) Die Menge des anzuwendenden Bleies (entweder silberfreies Kornblei, welches abgemessen wird (S. 11, 49), oder silberhaltiges Kornblei, dessen Silbergehalt durch Zulegen des daraus erfolgenden entsprechenden Silberkornes zu den Gewichten beim Wägen in Abrechnung gebracht wird) richtet sich nach der leichteren oder schwierigeren Zersetzbarkeit der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle durch Bleioxyd (S. 49) oder nach der Abwesenheit solcher.

Die zu nehmenden Bleimultiplen vom Erz nennt man Bleischweren.

Am leichtesten wird Schwefelblei zersetzt, dann folgen Schwefeleisen und Schwefelzink, dann Schwefelkupfer und am schwierigsten geschwefelte und arsenicirte Kupfer- und Nickelerze.

b) Die Boraxmenge richtet sich nach der Strengflüssigkeit der Erden (Kieselsäure und thonige Substanzen verlangen wenig, Kalkerde und Magnesia viel Borax) und der erzeugten Metalloxyde (viel erfordern Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxid, Nickel- und Kobalterze, wenig Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w.).

Man darf in jedem Falle anfangs nur wenig Borax nehmen, damit die ganze Oberfläche der Schmelze sich damit nicht überzieht und den Luftzutritt abschliesst; wenn mehr nöthig, dann Nachsetzen von Borax vor dem letzten Heissthun. Viel Antimon- und Zinkoxyd machen demnächst die Kapellen rissig.

1) B. u. h. Ztg. 1886, S. 441; 1887, S. 200; 1888, S. 358, 480.

2) Ebend. 1867, S. 102;

3) Ebend. 1886, S. 441 (Görz); 1888, S. 480 (Rössler).

c) Die Anzahl der einzuwägenden Proben nimmt mit der Grösse des Silbergehaltes und der Ungleichartigkeit des Erzes zu, z. B. bei Erzen mit

1— 39 Pfundtheilen Ag im Centner (S. 43)	Einwaage	2fach
40— 79	„ „ „ „	3 „
80—149	„ „ „ „	4 „
150—299	„ „ „ „	6 „
300 u. darüber	„ „ „ „	8—10 „

und wird dann das arithmetische Mittel genommen.

d) Grösse der Abwaage bei unter 1 Proc. Silbergehalt 5 g (1 Ctr.), bei über 1 Proc. 2,5 g (0,5 Ctr.), bei sehr reichen 1—0,5 g; bei sehr armen Erzen werden die beim Ansieden erfolgenden Bleikönige durch weiteres Zusammenverschlacken concentrirt (Concentrationsprobe).

Nachstehende Tabelle giebt einige Beispiele für verschiedene Beschickungen:

Beschickungs-Beispiele.

Silberhaltige Substanzen.	Blei -fach.	Borax Proc.	Anmerkungen.
Amalgamirrückstände	12—15	bis 15	Man siedet zwei Proben, jede zu 1 Probircentner (5 g) an und treibt die erfolgenden beiden Könige auf einer Kapelle ab.
Antimonerze	16	200	25 Pfd. (1,25 g) zur Probe.
Antimonsilber	32	300	Desgleichen.
Argentan	20—24	bis 40	50 Pfd. (2,5 g) zur Probe.
Arsenikalische Erze	bis 16	bis 50	Hohe Temperatur beim Ansieden, um Randbildung zu vermeiden.
Bleiglanz, reiner	6	0—15	
„ kiesiger	bis 11	20—30	
„ blendiger			
Bleispeise	10—20	15—25	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe, die Könige von zwei Proben nochmals verschlackt, anfangs mit wenig Borax, dann von demselben nachgesetzt.
Bleistein	9—20	12—25	
„ nickelhaltiger	11—14	—	
Bronce	20—24	20—25	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe, wiederholt angesotten.
Darrkupfer	18—20	10	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe.
Dürrerze, gewöhnliche	12—15	bis 15	
„ basische	8	25—50	
„ saure	8	0—20	
„ kiesige	12—14	10—15	
Eisen, Roheisen	8—12	2—3 1 Glas	Das Eisen wird vorher unter der Muffel bei Luftzutritt oder mittelst Salpetersäure oxydirt.
Fluthafter	12—15	15	Man macht mehrere, bis 30 Proben, verschlackt die erfolgenden Werkbleikönige bis auf einen und treibt diesen ab.
Gaarkupfer	18—20	1—5	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe.

Silberhaltige Substanzen.	Blei	Borax	Anmerkungen.
	-fach.	Proc.	
Gekrätz, silber- und goldhaltiges	8—9	0—20	Siehe S. 4.
Hartblei	4—6	—	
Herd, bleiischer	8	10—20	
Kanonenmetall	20—24	20—25	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe.
Kienstöcke	18—20	10	Desgleichen.
Kobalthaltige Erze	20	15—20	
Kupferhaltige Erze	10—20	10—15	
Kupferstein	12—16	10—15	Einwaage 2—2,5 g, mehrfache (bis 12fache) Einwaage.
Messing	20—24	15—20	Desgleichen.
Nickelhaltige Erze	20	15—20	Desgleichen.
Ofenbrüche	12—14	10—15	
Rohstein	10—12	bis 30	Der grösste Theil des Borax wird nachgesetzt.
Schlacken	12—15	10—15	Wie Fluthafter.
Schwarzkupfer	20—25	10—15	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe.
Schwefelsilber	16—20	—	Einwaage 2 g (bis 6fach).
Rückstände von der Schwarzkupfer - Amal- gamation und Silberex- traction	8—10	1—10	$\frac{1}{2}$ Ctr. (2,5 g) zur Probe.
Wismuth	—	—	Direct abtreibbar. ¹⁾
Zinkische Erze	10—16	15—25	Einschmelzen bei hoher Temperatur.
Zink, silberhaltig	16	16	25 Pfd. (1,25 g) Zinnoxid mit dem 16fachen Blei und 16 Thln. Borax.
Zinnhaltige Erze	20—30	15—25	Man siedet mehrere Male an.
Zinn, silberhaltig	16	16	25 Pfd. (1,25 g) Zinnoxid mit 16 Thln. Blei und 4 Thln. Boraxglas.

Ansieden.

Abmessen (S. 84) oder Abwägen der nach der Tabelle erforderlichen Bleimenge, ungefähres Vertheilen derselben auf zwei Ansiedescherven (Fig. 56, S. 40), Zusetzen des genau auf der Vorwaage abgewogenen Probirgutes zu der einen Hälfte, Umrühren, Ausbreiten der anderen Hälfte Kornblei darüber, Zusatz von Borax; Einbringen der Scherven mittelst der Probirkluft (Fig. 65, S. 45) in die sehr stark geheizte Muffel, Schliessen der Oeffnung bei starker Feuerung, wobei das Blei zunächst einschmilzt und beim Niedersinken schon Silber aus dem Erze aufnimmt, welches auf die Oberfläche tretend abröstet und durch das gleichzeitig gebildete Bleioxyd kräftig oxydirt wird, wo sich dann vom Rande des Scherbens aus Schlacke bildet, indem ein anderer Theil Bleioxyd sich mit den entstandenen Metalloxyden, den Erden und dem Borax verbindet. Diese Periode des ersten Heissthuns (Röst- und Schmelzperiode) ist (nach 25—30 Min.) vorüber, wenn sich völlig geschmolzene Schlacke, ohne Ansätze am Rande, als Ring zeigt. (Strengflüssige Erze, z. B. zinkische, kobalt- und nickelhaltige, sehr kalkreiche, erfordern die stärkste Hitze, und schmelzen sie auch bei dieser nicht völlig, so muss vor dem letzten Heissthun viel Borax zugesetzt werden.) Dann folgt die zweite Periode (Kaltgehen, Verschlackungsperiode) bei etwas unterlassener

1) B. u. h. Ztg. 1894, S. 16 (Smith).

Feuerung und geöffneter Muffelmündung mit niedriger Kohle darin, bis bei fortgesetzter Oxydation des Bleies und der fremden Metallverbindungen die ganze Oberfläche zugeschlackt ist (nach 20—30 Min.), dann etwa 10—15 Minuten dauerndes letztes Heisstun bei geschlossener Muffelmündung und stärkerem Feuern, um Alles recht dünnflüssig zu machen, zuletzt Herausnehmen der Proben mit der Gabelkluft (Fig. 76, S. 45) und im Scherben Erkaltenlassen oder zur Beschleunigung des Erkalten Ausgießen des Scherbeninhaltes in die mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten Buckel- oder Giessbleches (S. 46), dann nach dem Erkaltenlassen sorgfältiges Ausschlacken der Bleikönige und Hämmern derselben in Würfelform mit abgestumpften Ecken und Kanten. Ganze Dauer $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{4}$ Stunden, je nach der Strengflüssigkeit der Erze. Bei sehr armen Erzen Aufsetzen mehrerer der erhaltenen Werkbleikönige auf einen Scherben ohne oder mit wenig Borax, Verschlacken wie oben angegeben und nöthigenfalls Wiederholung der Concentration, bis zuletzt ein König mit dem Gesamtsilbergehalte erfolgt. Nochmalige Verschlackung empfiehlt sich auch bei zu grossem König oder wenn derselbe viel Antimon, Arsen oder Kupfer enthält; ein Nickelgehalt lässt kein ungestörtes Abtreiben zu. Eine Kapelle, z. B. von 16—18 g Gewicht, absorbiert etwa das gleiche Gewicht Glätte, wonach die Grösse des Königs zu bemessen ist.

Ungarn¹⁾: 2 halbe Ctr. (à 5 g), jeder mit 8—16 Schweren von Villacher Kornblei derart beschickt, dass $\frac{1}{3}$ mit dem Erz und etwas Silberfluss (2 Villacher geschmolzene Glätte und 1 calcinirter Borax) gemengt und $\frac{2}{3}$ darüber ausgebreitet werden. — Unterharz: 1 Ctr. (5 g) mit 10 Ctrn. (50 g) Kornblei und 15—20 Pfd. (0,75—1 g) Borax im Ansiedescherven gemischt und 10 Pfd. (0,5 g) Borax als Decke. Kapellen aus 3 Holzasche und 1 Knochenmehl. Auswägen auf 0,2 Pfundtheile = 0,002 Proc. — Mexico²⁾: Ansieden von 2—3 g, Auswägen bis auf 0,0005 g. — Chlorirend geröstetes Erz: Ansieden von 5—10 g, Erz mit dem zehnfachen Blei und Abtreiben zur Bestimmung des Gesamtsilbergehaltes; Auslaugen des Chlorsilbers aus einer zweiten Probe mit unterschwefligsaurem Natrium und Ansieden u. s. w. des Rückstandes auf unchlorirtes Silber. — Nach Brown³⁾ eignen sich für verschiedene Erze nachstehende Beschickungen:

Beispiele.

	Erz	Kornblei	Boraxglas	Quarzpulver
	g	g	g	g
Gewöhnliches Erz	5	45	0,250	—
Kupferglanz und Kupferkies	—	75	0,200	—
Kupferstein	$2\frac{1}{2}$	90	—	$1\frac{1}{4}$
Fahlerz	$2\frac{1}{2}$	60	0,300	—
Schwefelkies	$7\frac{1}{2}$	75	0,200	—
Eisenoxyd	5	45	0,350	1
Bleiglanz	15	45	0,100	—
Bleicarbonate	5	60	0,500	—
Bleichloride	5	33	0,300	—
Zinkblende	5	90	0,400	—
Arsen- und antimonhaltige Erze	5	90	0,400	—
Tellurhaltige Erze	$2\frac{1}{2}$	60	0,250	—
Gediegen Gold und Silber	$2\frac{1}{2}$	45	0,250	—

2. Tiegelprobe. Schmelzen mit Bleioxyd (Glätte, Bleiweiss), welches die Schwefelmetalle zersetzen soll (S. 49), mit Flussmittel

Schmelzverfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254.

2) Ebend. 1872, S. 59.

3) Ebend. 1892, S. 457.

(Pottasche, Borax) zur Verschlackung von Oxyden und Erden und mit wenig Kohle (Kohlenstaub, Mehl, Weinstein, schwarzem Fluss), welche Blei reduciren und dieses dann das Silber aufnehmen soll. Die Menge des Reductionsmittels richtet sich nach der auf Glätte reducirend wirkenden Kraft des Erzes (S. 49), damit kein zu grosser, mehr Silberverluste beim Abtreiben herbeiführender Bleikönig erfolgt (nicht über 15—25 g). Vorheriges Rösten von Erzen mit grösserem Gehalte an Antimon, Arsen und Zink zur Verhütung der Bildung von in die dann silberreichere Schlacke gehenden Oxysulfureten. — Mengen von 5 g fein zerriebenen Erze in einem glattwandigen Tiegel von etwa 45 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser bei 145 mm innerer und 160 mm äusserer Höhe mit 40 g eines Flusses aus 1,5 Theilen Glätte, 0,15 Theilen Pottasche und 0,08 Theilen Mehl, Darüber schütten von 25 g Glätte und darüber etwa 4 g Borax, Einsetzen der Tiegel im Windofen auf eine Unterlage von den Rost etwa 100—150 mm hoch bedeckenden glühenden Cokes, Umgeben der Tiegel bis zur Höhe ihres Randes mit kleingeschlagenen Cokes, Auflegen des Tiegeldeckels, Offenlassen des Windofens während der ersten $\frac{1}{4}$ Stunde, Aufsetzen des Windofendeckels nach zugegebenen Kohlen oder Cokes, und Schmelzen etwa noch $\frac{1}{4}$ Stunde, bis sich in der völlig flüssigen Masse keine Blasen mehr zeigen, Herausnehmen der Proben, Erkaltenlassen und Entschlacken des 20—25 g wiegenden Bleikönigs (Chili). Schmelzen die Proben, z. B. Krätzproben, nicht hinreichend dünnflüssig ein, so setzt man Borax zu, bei zu heftigem Aufschäumen Kochsalz, wo dann die Schmelze zurückgeht. Je höher der Silber- und Goldgehalt, um so mehrfach müssen die Proben angestellt werden (etwa 2—6fach). Gleichzeitiges Schmelzen der gleichen Menge Glätte, wie zur Probe genommen, ohne Erz mit Flussmitteln, Entschlacken und Abtreiben des Bleikönigs zur Ermittlung des vom Hauptkorne abzurechnenden Silbergehaltes. — Oder: Schmelzen von 5 g Erz mit 50 g Glätte, 2 g Weinstein, 12 g Soda bei Salzdecke und Abtreiben des Bleikönigs. Bleiweiss ist hinreichend silberfrei.

Beispiele.

Mexikanische Beschickung¹⁾: 20 g Erz, 66 g Glätte, 66 g Natriumcarbonat, 3 g Kohlenstaub, Mengen in einem Tiegel von obigen Dimensionen, Bedecken mit 20 g Kochsalz, Einsetzen von 40 Stück Proben und Schmelzen wie oben erst $\frac{1}{4}$ Stunde bei offenem, dann $\frac{1}{2}$ Stunde bei bedecktem Windofen; Reduction von 66 g Glätte zur Silberbestimmung. Andere Beschickung: 16 g Erz, 48 g Glätte, 60 g Natriumcarbonat, 16—20 g Kohlenpulver, welches bei viel Schwefelkies wegbleibt. Andere Vorschrift: 2 g Erz, 25 g Glätte, 10 g Natriumbicarbonat, Kochsalzdecke. — Spanien²⁾: Schmelzen von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 4 Ctr. (20 g) Glätte, mit Borax, schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl bei Kochsalzdecke in einer Tute. — Englische Beschickungen: 10 g Erz, 10 g Soda, 50 g Glätte und 1—1,5 g Weinstein, Decke von 10 g Kochsalz und 10 g Borax. Für Kupferstein: Schmelzen von 5 g Kupferstein mit 30 g silberfreier Glätte, 16—17 g Soda, 8 g Borax und 0,3 g Weinstein bei einer Decke von 15 g Soda, Borax und Weinstein und darauf 15 g reinem Borax im Eisentiegel bei mässigem Tiegelofenzuge, vorsichtiges Schliessen des Ofens und des Zuges, Abgiessen nach etwa 5 Minuten zunächst der Schlacke, dann Ausgiessen der Legirung in einen Einguss. Oder Schmelzen im Thontiegel bei etwas geringerem Ausbringen von 10 g Stein, 40 g Soda, 10 g Borax, 10 g schwarzem Fluss, 30 g Glätte, 10—20 g Eisen und Kochsalzdecke. Auf einigen Hütten bringt man zur Vermeidung der Verluste beim Ansieden 10 g Erz in eine Bleitute, thut darauf, bis die Tute zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ gefüllt ist, Fluss (Soda, Borax, Weinstein), thut darüber 50 g silberfreies Kornblei, schmilzt bei einer Kochsalzdecke

1) B. u. h. Ztg. 1874, S. 86.

2) Ebend. 1868, S. 26.

unter der Muffel, verschlackt den Bleikönig auf einem Ansiedeschergen und treibt ab. — Gold- und Silberkrätzen: Einschütten von 10 g Borax und 10 g Weinstein in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, darauf 20 g Glätte, Befeuchten der Tiegelwände durch sanftes Anhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so dass auf $\frac{2}{3}$ seiner Höhe Glätte am Rande hängen bleibt, Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze (S. 4), Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und darauf 12 mm stark Kochsalz, zuletzt Herumstreuen rings um die Tiegelwand von 5 g Glätte; Füllen des Windofens mit wallnussgrossen Stücken Gascokes, Feststampfen der glühenden Cokes, Einsetzen von 6–8 Tiegeln zwischen dieselben, so dass der Tiegelrand nur wenig hervorragt, Bedecken des Ofens, allmähliche Erhöhung der Temperatur bis zum Aufhören des Aufblähens, rasche Steigerung der Hitze während 15–20 Minuten, bis die Proben dünn, blank und gleichmässig fließen, also im Ganzen nach $\frac{1}{2}$ Stunde fertig sind, Entschlacken der erkalteten, etwa 22 g schweren Könige (bei grossen Posten 5fache Probe), Abtreiben derselben, Untersuchung der am besten im Gewichte stimmenden 4 Körner auf Gold, dessen Menge sich danach in 100 g Probirgut ergibt. Sonstige Krätzbeschieckungen: 25 g Krätze, 20 g Probirblei, 6–70 g Fluss (4 Pottasche, 4 Soda, 1 Kochsalz, 1 Glas oder 2 Borax), nöthigenfalls bei Schwefelgehalt etwas Eisen. — Oder 25 g Krätze, 25 g Mennige, 35 g Fluss aus 600 Pottasche, 200 Borax, 100 Glasgalle, 100 Soda, 30 Salpeter, 30 Kohlenpulver; oder 25 g Krätze, 20 g Kochsalz, 20 g Soda, 20 g Pottasche, 25 g Glätte, 10 g Weinstein, 10 g Gaspulver; oder 25 g Krätze, 28 g Glätte, 40–50 g Fluss (13 Pottasche und 10 Soda), mit oder ohne Holzkohlenpulver, Kochsalzdecke, Schmelzen im Windofen zwischen Cokes bis zum ruhigen Fluss, etwa $\frac{3}{4}$ Stunden; Probe 2–6fach, Schlacken und Bleisteine wie Krätzen, jedoch im eisernen Tiegel. — Nach Görz erfordert bei Krätzen (S. 84) das Tiegelschmelzen die Anwendung grösserer Flussmengen (4 Pottasche und 1 Mehl oder 13 Pottasche, 10 Soda und geringe Mengen Borax und Salpeter, bei nicht kohlehaltigen noch etwas Kohlenpulver); Verhältniss der Flussmenge zur Einwaage schwankt zwischen 1 : 2 und 1 : 5. — Schlacken: 10 g Schlacken, 150–160 g Glätte, 2,5 g Quarz, 0,25 g Kohlenstaub, Schmelzen in einer Bleitute 20 Minuten nach Aufhören der Gasentwicklung im Windofen und Zusammenabtreiben der Bleikönige von zwei Proben (Přibram); $1\frac{1}{2}$ Probirtonne (à 29,166 g) Bleischlacke, $1\frac{1}{2}$ Theelöffel voll Fluss (16 Pottasche, 15 Natriumbicarbonat, 6 Weinstein, 4 Borax) und 12 Kornblei, $1\frac{1}{2}$ g Boraxdecke (Amerika). In Freiberg: 2 Ctr. (7,5 g) Schlacken, gemengt mit 3–4 Ctrn. (11–15 g) Pottasche und Mehl in der Bleitute, Aufstreuen von 5–8 Ctrn. (19–30 g) Kornblei, dreistündiges Windofenfeuer. — Fluthabgänge (Pochwerksafter): Mengen von 2 Ctrn. (10 g) Substanz mit 6–12 Ctrn. (60–120 g) Pottasche und Mehl im hohen Bleischerben (Fig. 58, S. 40), darauf 50–100 Proc. Borax, darüber 2–3 Ctr. (10–15 g) Kornblei, Kochsalzdecke, $1\frac{1}{2}$ –2stündige Schmelzhitze im Muffelofen. — Silberhaltige Laugen¹⁾ von der Chloration versetzt man mit etwas Salzsäure und essigsäurem Blei, fällt das Silber mit Jodkalium, schmilzt den Niederschlag mit Soda und Russ und treibt ab. — Silberhaltiges Antimon²⁾: Schmelzen mit Bleiglätte und Salpeter und Abtreiben des Bleikönigs.

Nach Brown³⁾ sind nachstehende Beschickungen für alle Erze tauglich:

Erz	a.	b.	c.	d.	e.
	g	g	g	g	g
Erz	30	30	30	30	30
Soda	30	30	90	30	—
Doppeltkohlen-saures Natrium	—	—	—	—	45
Boraxglas	30	—	15	30	15
Weinstein	—	—	—	—	—
Mehl	—	—	3	1	—
Glätte	150	50	30	60	45
Schwefel	—	—	3	—	—
Eisennägel	—	—	3	—	—
Pottasche	—	—	—	—	15
Quarz	—	—	—	—	30
Kohle	—	—	—	—	0,6
Salzdecke.					

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 374.

2) Ebend. 1893, S. 233; 1894, S. 16.

3) Ebend. 1888,

S. 313 (Leadville); 1889, S. 336; 1892, S. 458 (auch besondere Beschickungen für Schwefelkies und Kupfersulfide).

a nach Mitchell für alle Gold- und Silbererze; b für gleiche Erze; c Aaron's Generalzusammensetzung; d nach Aaron für ordinäre Erze mit wenig oder keinen Sulfureten, etwas Quarz, Kalk, Thon, Eisenoxyd u. s. w.; e nach Aaron für sogenannte trockene Erze mit wenig Schwefelmetallen und Oxyden.

Anwend-
barkeit.

3. Combinirte Blei- und Silberprobe. Kommt in Anwendung für oxydische Bleiproducte (Glätte, Abstrich, Abzug) und Bleiglianze mit wenigstens 30—40 Proc. Blei und nicht über 12 Pfundtheilen Silber im Centner (0,12 Proc.), Verschmelzen solchen Bleiglianze nach der Pottaschenprobe (S. 57) auf einen Bleikönig, welcher dann abgetrieben wird, weniger gut nach den Proben mit Eisen (S. 52—57), indem bei denselben Silber in variablen Mengen vom Schwefeleisen in der Schlacke zurückgehalten wird. Auf 100 kg Erz erhielt man bei dieser Probe 3 g Silber weniger als nach der Ansiedeprobe.

Glätte: 4 Ctr. Glätte, 3 Ctr. Pottasche und Mehl und 5—6 Proc. Kohlenstaub unter einer Kochsalzdecke in der Bleitute (Fig. 61, S. 41) im Muffelofen geschmolzen, nöthigenfalls Concentriren (S. 87) mehrerer Könige durch Verschlacken und Abtreiben. — Abstrich und Abzug ebenso, nur wenn sehr unrein, müssen die Bleikönige vor dem Abtreiben mit der 4—8fachen Kornbleimenge angesotten werden (S. 86).

Theorie.

B) Abtreiben des Werkbleies (Abtreib- oder Kapellenprobe, Kupellirung). Oxydirendes Schmelzen der nach A) Nr. 1 bis 3 (S. 84—90) erhaltenen Bleikönige, wobei sich zunächst Blei oxydirt, das Bleioxyd theils Sauerstoff an die fremden Metalle abgiebt, theils sich mit deren Oxyden verbindet und sich damit in die Kapelle zieht, wenn sie nicht zu strengflüssig sind, wie Eisen-, Zinnoxid u. a.

Viel Antimon und Zink im Bleie machen die Kapelle rissig; Kupfer färbt dieselbe grün und aus der Intensität der Färbung lässt sich der Kupfergehalt in gewissen niedrigen Grenzen quantitativ ermitteln.

Verfahren.

Einstellen der ausgewischten oder ausgeblasenen, anhaltend und stark ausgeglühten (abgeäthmeten) Kapellen (Fig. 63, S. 41), z. B. von etwa 38 mm oberem ganzen und 25—26 mm lichtem Durchmesser bei 20 mm ganzer Höhe und 12 mm Vertiefung (auch kleinere oder grössere), ins vordere Drittel der stark glühenden Muffel¹⁾ (S. 41) in zwei Reihen, jede zu 6 Stück, Aufsetzen der Bleikönige mit der vorn gebogenen Backenkluft (Fig. 66, S. 45) zunächst in die vordere, dann in die hintere Reihe, rasches Einschmelzen des Bleies bei geschlossener Muffel und starker Hitze, wobei sich das Blei zunächst mit einer matten, dunkeln Haut überzieht, nach deren Verschwinden und dem Hervortreten des Bleies mit heller dampfender Oberfläche (das Antreiben) die Muffelmündung bis auf eine in dieselbe gelegte niedrige Kohle geöffnet wird, damit die Oxydation des Bleies stattfinden kann; zur Verminderung der Silberverluste Erniedrigung der Temperatur durch unterbrochenes Schüren, Einsetzen kalter Ansiedescherben in mehreren Reihen übereinander hinter die Kapellen und bei reichem Werkblei Hinundherführen des Kühlleisens (Fig. 69, S. 45) nahe über den Kapellen bei öfterem Abkühlen des ersteren in Wasser; richtige Temperatur, wenn der aufsteigende Bleirauch wirbelt (nicht über den Proben langsam hinschleicht und nicht gerade aufsteigt), die Kapellen dunkelbraun glühen, sich an ihrem Innenrande Schüppchen von krystallisirter Glätte (Federglätte) zeigen und ein nicht zu breiter heller

1) Hempel's Gaswindofen mit Oxydationsvorrichtung in Fresen. Ztschr. 16, 454; 18, 404.

Glätterand auf dem Bleie entstanden ist. Bei zu niedriger Temperatur schleicht der Rauch langsam über den Proben hin, die Kapellen werden zu dunkel, und es entsteht ein breiter dunkler Glätterand, wo dann die Gefahr des Erstarrens (Erfrierens) der Proben eintritt; erfrorene Proben veranlassen bei der zum Wiederantreiben erforderlichen hohen Temperatur — wohl bei Bleizusatz — viel Silberverlust; bei zu hoher Temperatur steigt der Bleirauch gerade auf, die Kapellen glühen zu hell, es zeigt sich weder Federglätte, noch ein Glätterand und der Silberverlust steigt. Bei richtiger Temperatur Schwimmen von kleinen Glätteperlen, wie Fettaugen, auf der Oberfläche des Bleies, welches infolge von Abkühlungsverhältnissen eine Bewegung von unten nach oben (das Treiben) bei convexer Oberfläche zeigt, von welcher die Glätteperlen sich nach dem Rande ziehen und hier von der Kapelle eingesogen werden; Grösserwerden der Perlen auf dem abnehmenden Bleie gegen das Ende, dann Wegnehmen der Scherben hinter den Kapellen, Unterlassen des Kühlens mit dem Kühleisen, stärkeres Feuern, wo dann am Ende infolge verschieden dicker Glättehäutchen auf dem Silber, in denen sich das Licht in Farben zerlegt, das Silber in Regenbogenfarben spielt (das Blicken), welche allmählich verschwinden, worauf das Korn starr wird. (Bei zu niedriger Temperatur blickt dasselbe in Glätte, ist dann oberflächlich matt und gelb und hat unterwärts einen Bleisack, während es sonst oben und unten rein silberweiss und stark glänzend ist.) Abkühlenlassen der Kapellen durch Vorziehen in der Muffel bei grösseren Körnern, welche sonst spratzen¹⁾, Herausnehmen der Kapellen auf ein Eisenblech, Ausstechen der meist 99,7—99,8 reines Silber enthaltenden Körner mittelst einer federnden Zange (Kornzange, S. 46) und Abbürsten mit der Kornbürste (S. 46), wo dann tadellose, hinreichend heiss abgeblickte Körner — kleinere rund, grössere halbkugelförmig — oberflächlich silberglänzend, unten mattsilberweiss ohne Bleisack und ohne Spratz sind; Einlegen der Körner in ein Bleiblech mit kleinen Löchern (S. 46) der Reihe nach, Zulegen des Silberkorns aus dem abgetriebenen Zusatzkornbleie zu den Gewichten, wenn das Kornblei nicht silberfrei war, und Auswägen gewöhnlich bis auf 0,5 Pfundtheile (= 0,1875 und 0,25 mg, je nachdem der Probircentner 3,75 oder 5 g), z. B. bei folgenden zulässigen Ausgleichsdifferenzen (Přibram):

Silbergehalt	Differenzen
0—0,15 Proc. Ag	0,01 Proc.
0,15—0,30 „ „	0,02 „
0,30—0,60 „ „	0,03 „
0,60—1,20 „ „	0,04 „
1,20—2,40 „ „	0,05 „
2,40—4,80 „ „	0,07 „
4,80—9,60 „ „	0,10 „
Darüber	0,14 „

In Freiberg und auf den Oberharzer Hütten giebt man den Gehalt an bei

¹⁾ Entstehung von Auswüchsen durch plötzliches Entweichen absorbirten Sauerstoffs unter Silberverlust (Dingl. polyt. Journ. 93, 289; 229, 197. Journ. f. prakt. Chem. 38, 423. B. u. h. Ztg. 1881, S. 3; 1885, S. 474).

1— 25 Pfundtheilen im Centner von 0,5 zu 0,5 Pfundtheilen						
25,5—200	„	„	„	1	„	1
200,5 u. darüber	„	„	„	2	„	2

Silber-
verluste.

Silberverluste¹⁾ entstehen weniger beim Ansieden (daher das möglichst lange Fortsetzen desselben zur Erzielung kleinerer, kürzere Zeit treibender Bleikönige), als beim Abtreiben durch Verflüchtigung von Silber und Einziehen von durch das Bleioxyd oxydirtem Silberoxyde mit demselben in die Kapelle (Kapellenzug), und zwar nimmt der Verlust zu mit der Höhe der Temperatur, der Grösse des Königs und somit der Zeitdauer des Abtreibens, sowie der Porosität der Kapellen; der Verlust ist bei kleineren Körnern (ärmeren Erzen) procentual bedeutender (2—4 Proc.) als bei grösseren (1— $\frac{3}{4}$ Proc.), ersteren Falls aber durch die Waage meist nicht zu ermitteln. In Gasmuffelöfen (Fig. 45—47, S. 32), welche keine Zuglöcher in der Muffel haben, findet der geringste Silberverlust statt, der grösste beim hier und da üblichen Abtreiben im Fuchse eines Windofens (S. 48). Bei einem Tellurgehalte breitet sich das Korn nach dem Blicken im Erstarrungsmomente aus und es spritzen feine Kügelchen fort.

Während beim Abtreiben von Legirungen der Kapellenzug in Anrechnung kommt, bleibt derselbe bei Erzproben ausser Ansatz. Die hierdurch entstehenden Fehler sind um so ungleichmässiger und grösser, als bei der gleichen Probe das Gewicht des abzutreibenden Königs ein ganz verschiedenes und im Verhältniss zu den zu oxydierenden unedlen Metallen ein viel zu hohes sein kann. Auch wechselt die Höhe des Kapellenzuges mit der Temperatur, und empfiehlt es sich, zur Feststellung der geeigneten Hitze Blei mit einem zugesetzten bestimmten Silbergehalt abzutreiben, wo dann zu ersehen ist, bei welcher durch einen Regulator²⁾ zu normirenden Temperatur der geringste Silberverlust stattfindet. Man sucht dann diesen Temperaturgrad beim Haupttreiben zu erhalten und treibt gleichzeitig eine gleich grosse Menge Blei ab, welcher man einen ungefähr gleichen Silbergehalt, wie ihn die Hauptprobe besitzt, zusetzt. Der Silberverlust der Gegenprobe wird dem gefundenen Gehalt der Hauptprobe zugerechnet. Nach Rössler³⁾ findet der Hauptsilberverlust beim Abtreiben durch Kapellenzug und Verflüchtigung statt und nimmt mit der Menge des Bleies und der Höhe der Temperatur zu. In gebrauchten Kapellen fanden sich in 100 g von silberreichen Proben 43 mg = 0,5 Proc. vom Inhalt, bei silberärmeren 2 mg, entsprechend 1,5 Proc. Silber vom Inhalt. Der Kapellenzug vermindert sich, wenn man vor dem Aufsetzen des Probekönigs auf die Kapelle erst etwas silberfreies reines Blei (etwa 10 g) abtreibt. — Nach der Färbung der Kapellen hat man den Kupfergehalt eines Werkbleies colorimetrisch ermittelt.⁴⁾

II. Nasse Proben.

Verfahren.

Balling's maassanalytische Probe.⁵⁾ Schmelzen von 2—5 g Bleiglanz mit dem 3—4fachen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen Salpeter und Soda im Porzellantiegel, Erkaltenlassen, Aufweichen der Schmelze, Erwärmen in einer Porzellanschale, Filtriren, Zersetzung des Rückstandes in der Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen der Masse mit mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, Erwärmen, Filtriren, Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun zum abgekühlten Filtrate und Titriren mit Zehntel-Rhodan-Ammoniumlösung, erhalten durch Lösen von 0,7—0,75 g Salz in 1 l Wasser und Stellen auf eine Silber-

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 20; 1887, S. 200. 2) Oesterr. Ztschr. 1887, S. 258. 3) B. u. h. Ztg. 1888, S. 480. 4) Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 47, Nr. 6. 5) Fresen. Ztschr. 13, 171. Oesterr. Ztschr. 1879, Nr. 27.

lösung von bekanntem Gehalte derart, dass 1 ccm der Rhodansalzlösung genau 1 ccm Silberlösung entspricht, letztere erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l. Kupfer in geringer Menge ist unschädlich, Blei günstig, indem der nach Zusatz von Eisensulfat entstehende weisse Niederschlag von Bleisulfat durch die lichtbräunliche Färbung das Reactionsende schärfer macht. Ein grösserer Eisengehalt giebt eine bräunlich gefärbte Lösung, welche eine scharfe Erkennung des Reactionsendes nicht zulässt. Grössere Mengen Kupfer sind vorher zu beseitigen und Kobalt und Nickel lassen bei Uebung die Endreaction leicht an der gelbbräunlichen Färbung erkennen. Die Probe erfordert etwa 3 Stunden Zeit und empfiehlt sich besonders, wenn man keinen Muffelofen besitzt oder nur eine Probe machen will, für welche sich das Heizen eines Ofens nicht lohnt. Die auf der Hütte zu Pörschitz für einen Silbergehalt von 0,30—0,60 Proc. tolerirte Ausgleichsdifferenz beträgt 0,03 Proc., und es bewegen sich die durch obige Probe erhaltenen Differenzen innerhalb engerer Grenzen, als dieselben für die trockenen Proben gestattet sind. Die Probe giebt für alle Silbergehalte gleich gute Resultate, wenn der Bleiglanz rein und wenig eisenhaltig ist.

Nasse gewichtsanalytische Methoden sind mitgeteilt in Kerl's Fortschr. 1887, S. 35 und 93 für Kiese, Kiesabbrände, Arsenkies, Blende. Dabei erhaltenes Chlorsilber lässt sich leicht in metallisches Silber überführen durch Verkohlung des Filters mit dem Niederschlage im Tiegel, darauf folgende Reduction des Chlorsilbers im Leuchtgasstrom und schliessliche Verbrennung der Filterkohle.

34. Proben für Legirungen.¹⁾ Dieselben werden gewöhnlich nur für kupferhaltiges Silber (z. B. Münzen) auf nassem Wege ausgeführt, sonst auf trockenem Wege meist durch directes Abtreiben ohne Ansieden mit Bleizusatz, wenn die Probe nicht schon selbst Blei genug enthält (z. B. Werkblei, Frischblei).

Modifica-
tionen.

A) Trockene Proben.

1. Werkblei.²⁾ Directes Abtreiben von 2—4 Ctrn. (10—20 g) je nach dem Silbergehalte, wenn unrein (Krätzwerke, zinkisches Reichblei) vorheriges Ansieden; armes Blei: Verschlacken auf dem Ansiedescherben in Mengen von 8—20 Ctrn. (40—100 g) ein- oder mehrfach (z. B. bei Parkes'schem oder Pattinson'schem sehr silberarmen Kornblei [S. 49] 10 Proben à 10 Ctr.), Concentriren der Könige durch Verschlacken (S. 87) zu einem und Abtreiben desselben (S. 90). Werkbleikapellen: äusserer Durchmesser oben 49, unten 39, lichte Weite 37, ganze Höhe 23, Vertiefung 17 mm bei 10—20 g Einsatz.

Verfahren.

2. Silberamalgam. Allmähliches Erhitzen von 1 Ctr. (5 g) in einem Uhrglase abgewogenen Probirgutes auf der Kapelle während 1½ Stunden in der nur schwach erhitzten Muffel, dann nach dem Verrauchen des Quecksilbers Zusatz der 6—7fachen Menge Blei und Abtreiben (S. 90).

Verfahren.

3. Silberarmes Kupfer (Schwarzkupfer, Gaarkupfer). Ansieden von ½ Ctr. (2,5 g) mit der 20—25fachen Menge Blei und Ab-

Verfahren.

1) A. Richter, Tabellen zur Berechnung von 108 der gebräuchlichsten Goldlegirungen und 12 verschiedenen Silberlegirungen. 3. Aufl. Pforzheim 1889. Trockene und nasse Probe in der Londoner Münze in Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 35, Nr. 26 (Roberts). Schlösser, Münztechnik. Hannover 1884. v. Ernst, die Münzen. Prag 1882. Ders., münztechnische Notizen in Oesterr. Ztschr. 1885, Nr. 48; 1887, Nr. 21. Barth, ebend. 1881, Nr. 29, 42. 2) Abtreiben mit Sauerstoff in B. u. h. Ztg. 1868, S. 351.

treiben, wobei sich die Kapelle dunkelgrün färbt; auch wohl directes Abtreiben reiner oder bleischer Kupfer mit der 18—20fachen Menge Blei in einem Stücke.

Wesen
der Proben.

4. Kupferhaltiges Silber oder hochhaltiges Silber (Münzen, Blicksilber, Brandsilber u. s. w.).¹⁾ Directes Abtreiben (Münzprobe, Feinprobe) mit einer dem Kupfergehalte entsprechenden Menge silberfreien Bleies (Bleischweren als Stängelchen oder kugel- oder halbkugelförmige Stücke, nicht Kornblei) in kleineren und feineren Kapellen (Münzkapellen, aus Knochenmehl allein, wie die französischen, oder aus solchem mit ausgelaugter Holzasche, die poröser sind) in einem kleinen Muffelofen (Münz- oder Feinprobenofen, Fig. 41, S. 30) zur besseren Hitzeregulierung, am besten im Gasofen (Fig. 45—47, S. 32), wobei zunächst die ungefähre Ermittlung des Silbergehaltes, wenn solche nicht wie bei Münzen²⁾ bekannt, durch eine Vorprobe (Abtreiben mit der 18—20fachen Menge Blei oder eine Strichprobe³⁾ mittelst Probirsteins und Streichnadeln) behufs Normirung der erfahrungsmässig zur Erzielung der geringsten Silberverluste zu nehmenden Bleimenge (S. 84) zu geschehen hat, und zwar nach folgender Tabelle:

Gehalt der Legirung.			Vielfaches Blei (Bleischweren)
Tausendtheile	Loth	Grän	
1000—950	15	9 . .	4
950—900	14	9 . .	6
900—850	13	9 . .	8
800—750	12	. . .	12
750—650	11	. . .	14
600—0	10—0	. . .	16—17.

Nach anderen Erfahrungen:

Tausendtheile	Vielfaches Blei
950	4
900	8
800	10
700	12
600	14
500	16
400—100	18—20.

Verfahren.

Genaueres Abwägen von 0,5 g ausgeplatteter und zerschnittelter oder granulirter Legirung doppelt (gewöhnlich bei Barren Ober- und Unterprobe, genommen von 2,5 g schweren Aushieben oben und unten an entgegengesetzten Enden), Einwickeln in Skarnitzel (S. 44) von feinem Briefpapiere, Auflegen derselben auf ein kleines Buckelblech, Abwägen des von einer Stange genommenen Bleies in einem Stücke (wenn nicht zu Kugeln gegossene Bleischweren vorhanden), Aufsetzen des Bleies in zwei in der Mitte des scharf geheizten Muffelofens stehende, stark abgeäthmete (besonders renommirte Pariser) Münzkapellen (z. B. äusserer Durchmesser oben 26, unten 22, lichte

1) Probe über der Lampe in Fresen. Ztschr. 1879, S. 82.

2) Münzen: Deutsche Reichsmark, deutsche Thaler, österr. und süddeutsche Gulden 900 Tausendtheile Ag; engl. Silbergeld 925 Tausendtheile; französ. kleine Silbermünzen 835 Tausendtheile; 5, 2, 1, 1/2, 1/4 Franken 900 Tausendtheile; deutsche Nickelmünzen 75 Cu und 25 Ni; deutsche Kupfermünzen 95 Cu, 4 Sn, 1 Zn; französ. Scheidemünze (5 cent.): 95,21 Cu, 3,18 Sn, 0,44 Zn, 0,25 Ni, 0,58 Pb, 0,06 Ag; schweizer Münze (5 cent.): Cu 58,920, Zn 23,700, Ni 11,561, Ag 5,146, Pb 0,326, Co 0,286. Werth fremder Münzen in Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 35, Nr. 1.

3) Dingl. polyt. Journ. 123, 366. Ann. de Chem. et Phys. 1875. Bayr. Ind.-u. Gew.-Bl. 1869, S. 130. Kick, techn. Bl. 1873, S. 35. Fresen. Ztschr. 1878, S. 142.

Weite 21, ganze Höhe 14, Vertiefung 8 mm), Antreibenlassen (S. 90) bei mit einer Kohle geschlossener Muffelmündung, Aufsetzen der Skarnitzel, Wiederschliessen der Muffel und Antreibenlassen, Oeffnen der Muffel bei in deren Mündung eingelegter niedriger Kohle oder einem niedrigen Eisenstückchen, Vorziehen der Kapellen mittelst eines Hakens nach der Muffelmündung zu, Erniedrigung der Temperatur durch theilweises Schliessen der Luftzüge zum Brennmaterial, auch wohl Kühlen mit einem kleinen Kühlisen (Fig. 69, S. 45), bis ein mässiger Glätterand und auch Federglätte erscheint, allmähliches Zurückschieben der Proben und Steigerung der Temperatur (Oeffnen der Luftzüge, event. unterlassenes Kühlen), so dass die Probe hinreichend heiss bei verschwundenem Glätterande, aber bleibender Federglätte blickt (S. 91), Vorziehen der Kapellen in die Muffelmündung, allmähliches Abkühlen zur Verhütung des Spratzens, Herausnehmen, Ausstechen der Körner mittelst der Kornzange und Abbürsten, wo dann bei gut gerathenen Proben die Körner oberflächlich glatt, silberglänzend und unten matt silberweiss, zu kalt abgeblickte oberflächlich matt bläulich und unterwärts mit einem gelblichen oder grünlichen Ueberzuge von Bleioxyd versehen sind, bei zu hoher Temperatur getriebene an einigen Stellen matt, an anderen stark glänzend, oberflächlich eingefallen, leicht spratzend, an der Kapelle stärker haftend und unterwärts löcherig ohne Federglätte; Auswägen der Körner bis auf einige Tausendtheile (Millièmes) und Angabe bei Ober- und Unterprobe entweder des Durchschnittsgehaltes oder des niedrigsten Gehaltes; Zurechnung des Kapellenzuges.

Barren mit über 980 Tausendstel Silber zeigen bei guter Arbeit keine Differenz, bis zu 725 Tausendstel herab $\frac{1}{3}$ —3 Tausendstel. von 720—710 Tausendstel wieder keine oder sehr geringe Differenz (bei diesem Gehalte scheinen chemische Verbindungen zu entstehen), dagegen bei 400—200 Tausendstel die grössten Differenzen. Bei schlecht eingeschmolzenen Barren oder Königen können sehr bedeutende Differenzen vorkommen. Das Silberkorn enthält etwa 2 Tausendstel Blei.

Von der französischen Münz- und Medaillen-Commission ermittelte Correctionstabelle wegen des Kapellenzuges:

Kapellen-
zugtabelle.

Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust Tausendstel	Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust Tausendstel
1000	1,03	500	4,68 (4)
975	1,76	475	4,50
950	2,50 (2)	450	4,31
925	3,25	425	4,13
900	4,00 (3)	400	3,95 (3)
875	4,07	375	3,61
850	4,15	350	3,27
825	4,22	325	2,94
800	4,30 (3—4)	300	2,60
775	4,41	275	2,58
750	4,52	250	2,56
725	4,64	225	2,55
700	4,75 (4—5)	200	2,53
675	4,73	175	2,12
650	4,71	150	1,70
625	4,70	125	1,29
600	4,68 (5)	100	0,88 (1)
575	4,68	75	0,66
550	4,68	50	0,44
525	4,68	25	0,22

Etwas abweichend von den obigen französischen Angaben fand man in Freiberg bei Brandsilber den Verlust zu 0,0015—0,002 und in den mittleren Gehalten höher als in der Tabelle, z. B. bei 750 Tausendstel und 16 Bleischweren zu 5,55 Tausendstel, bei 11 Bleischweren nach der Tabelle 4,52 Tausendstel; Feinsilber nach Plattner mit dem 5fachen Blei oft bis 0,009, Brandsilber mit 937 Tausendstel und 5fachem Blei 0,0042—0,0059, Raffinatsilber mit 687—750 Tausendstel und 14fachem Blei 0,0073—0,0083 Verlust. — Die Zahlen in der Tabelle treffen nicht immer zu, je nachdem man heisser oder kühler treibt. Es lässt sich dann der Kapellenzug durch eine Gegenprobe genauer bestimmen. Ergab z. B. die Vorprobe in 1000 Theilen 800 Silber und 200 Kupfer, so treibt man zugleich mit der Hauptprobe diese Metallmengen ab. Erhält man z. B. von ersterem 795 wieder, so ist der wirkliche Gehalt $800 + \frac{5}{1000} = 805$ Silber. Man setzt wohl dem gefundenen Gehalt von Brandsilber constant $\frac{5}{1000}$ hinzu. — Nach v. Riemsdijk¹⁾ kann Silber mit nicht mehr als 0,015 Platin cupellirt werden, zeigt aber nicht regelmässig den Silberblick, wenn es ausserdem noch Gold und Kupfer enthält. Ein Palladiumgehalt von 0,100—0,150 ist bei dem Abtreiben nicht schädlich. Die Beurtheilung der Temperatur im Muffelofen, welche auf die Silberverluste einwirkt, wird durch den Wechsel des Lichtes bei verschiedener Tageshelle und Tageszeit häufig erschwert, zur Vermeidung welchen Uebelstandes Taylor²⁾ einen Hitzeregulator empfohlen hat.

B) Nasse Proben.

Anwendung.

Dieselben kommen für Brandsilber, Blicksilber und Münzlegirungen von Silber und Kupfer in Anwendung, gestatten der trockenen Feinprobe gegenüber die Bestimmung des Silbergehaltes bis auf 0,5, ja selbst auf 0,1 Tausendstel³⁾ genau und sind seltener gewichtsanalytische als maassanalytische Proben:

Werth der Proben.

1. Maassanalytische Proben.

Eine Vergleichung⁴⁾ der Gay-Lussac'schen und Volhard'schen Probe hat ergeben, dass beide mit gleicher Genauigkeit auszuführen sind und die Silbergehalte sich bis auf $\frac{1}{1000}$ und weniger bestimmen lassen. Letztere Probe lässt eine gleichzeitige Bestimmung des Goldgehaltes zu, aber es ist für ein ungeübtes Auge leichter, eine Trübung zu erkennen bei der Gay-Lussac'schen Probe, als einen bestimmten Endfarbenton bei der Volhard'schen Probe. Quessand's Ferrocyankaliumprobe⁵⁾ gestattet die gleichzeitige Bestimmung von Silber und Kupfer in einer Lösung. Carnot's Probe⁶⁾ beruht auf der Unlöslichkeit des Silberjodides in salpetersaurer Lösung.

Theorie.

a) Gay-Lussac's Chlornatriummethode⁷⁾ beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch titrirte Chlornatriumlösung. Es bedarf dafür einer Normalkochsalzlösung (herzustellen nach Kerl's metallurg. Probirk., 2. Aufl., S. 208), von welcher 100 ccm (= 1000 ccm Zehntkochsalzlösung) 1 g chemisch reines Silber ausfällen; einer Zehntkochsalzlösung, 10 mal schwächer als erstere, so dass 1 ccm davon 1 mg Silber fällt; einer Zehntsilberlösung, einer Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 1 mg Silber in 1 ccm.

Probe-flüssigkeit.

Herstellung der Probeflüssigkeit. Bestimmung des ungefähren Silbergehaltes der Legirungen durch eine Vorprobe, gewöhnlich die Feinprobe (S. 94), Zurechnung zu dem Proberesultate von 4—6 Tausendtheilen, welche diese Probe zu wenig angiebt (man nimmt gern den gefundenen Silbergehalt um einige Tausendstel grösser

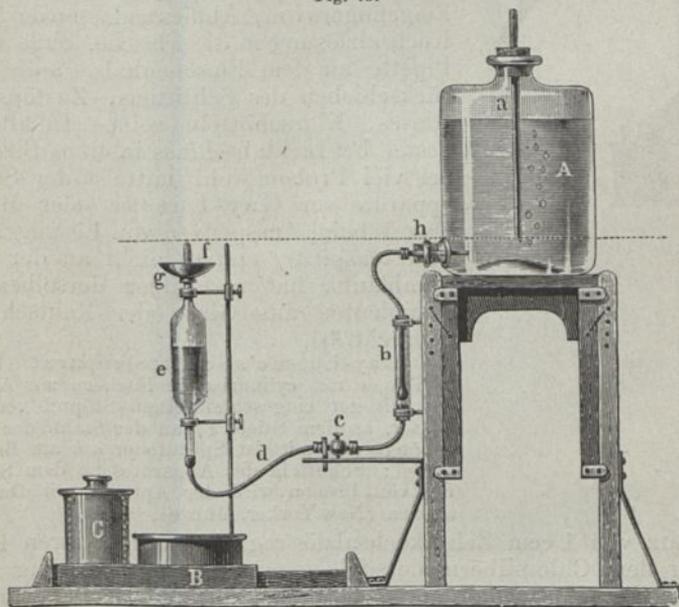
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 387. 2) Oesterr. Ztschr. 1887, S. 258. 3) Ebend. 1890, S. 29 (Londoner Münze). 4) Liebig's Ann. 190, 20. B. u. h. Ztg. 1883, S. 228. 5) Fresen. Ztschr. 1881, S. 270. Oesterr. Ztschr. 1890, S. 412. 6) Compt. rend. 1889, 109, 177. Chem.-Ztg., Rep. 1889, S. 241. 7) Gay-Lussac, vollst. Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Braunschweig 1833. Mulder, Silberprobir-methode. Leipzig 1859. Muspratt's Chem., 4. Aufl., Art. Silber. Bolley, Handb. d. techn.-chem. Untersuch., 5. Aufl., S. 52, 332. Dingl. polyt. Journ. 191, 172. Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 429. Winkler, Maassanalyse 1888, S. 115. B. u. h. Ztg. 1882, S. 139 (Whittell's Modification).

an und gründet darauf die Berechnung der Probenmenge, um des bessern Absetzens des Chlorsilbers wegen demnächst beim Titrieren lieber mehrere Tausendstel Zehntkochsalzlösung als Zehntsilberlösung zufügen zu müssen), Berechnung der zu nehmenden Legierungsmenge, in welcher 1 g Silber enthalten ist (z. B. bei 897 Tausendstel Gehalt nach der Vorprobe zu nehmen 1,115 g mit 1,000 g Silber, $1000 : 897 = x : 1000$), Auflösen derselben in Schnitzel- oder Granalienform in einem numerirten Stöpselglase von 10–15 cm Höhe und 5–5½ cm Weite in 6–7 cm chlorfreier Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. im Wasser- oder Sandbade, bei mehreren Proben wohl Eintauchen eines Trägers mit den Flaschen (Fig. 72) in heisses Wasser (ein schwarzer Rückstand kann Gold oder Schwefelsilber sein, letzteren Falles Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure und Erwärmen oder



Fig. 72.

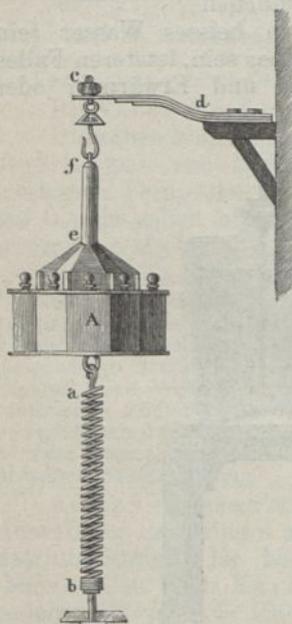
Fig. 73.



Anwendung von Schwefelsäure), Austreiben der salpetrigen Säure durch einen Blasebalg mit vorn gekrümmter Düse und Behandeln des Flascheninhalts mit der Normalkochsalzlösung, nachdem man an dem Tage, wo die Proben angestellt werden, stets den Titer der Normallösung mit 1 g reinem Silber + 1–2 ccm zugesetzter Zehntsilberlösung (um aus oben angegebenen Grunde Zehntkochsalzlösung zum Fertigtitrieren zu gebrauchen) bestimmt, um dem Einflusse der Temperatur auf das Volum der Normalkochsalzlösung Rechnung zu tragen. Alsdann Austitrieren der Probelösung durch Einstellen der Glasflasche im Sire'schen

Apparate¹⁾, welcher billiger und einfacher zu handhaben ist, als der Gay-Lussac'sche, in die Blechhülse *C* (Fig. 73) auf dem Schlitten *B*; Oeffnen des Glashahnes *c* (der auch ein Quetschhahn sein kann auf einem Gummischlauche), worauf unter Luftzutritt durch *a* Normalkochsalzlösung aus dem Gefässe *A* durch *h*, die Thermometerröhre *b* und den Gummischlauch *d* in die Bürette *e* tritt, in derselben aufsteigt und aus der Spitze *f* nur wenig in die Schale *g* gelangt; hierauf Ab Sperren des Hahnes *c* (es kann auch *h* mit *e* unmittelbar durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verbunden sein), wo dann

Fig. 74.

Schüttel-
apparat.

die gefüllte Pipette *e* gerade 100 ccm Flüssigkeit enthält. Jetzt Auflegen der Zeigefingerspitze der linken Hand auf die Pipettenmündung *f*, Abstreifen des Kautschukrohres *d* vom unteren Ende der Pipette *e*, Verschieben des Schlittens *B* mit der die Silberlösung enthaltenden Hülse *C* unter die Ausflussöffnung der Pipette, Entfernung des Zeigefingers von *f*, Abfließenlassen der 100 ccm Kochsalzlösung in die Flasche, ohne dass die Pipette an dem Flaschenhalse anliegt, Zurückschieben des Schlittens, Zustöpseln des Glases, Klarschütteln seines Inhaltes, am besten bei Lichtabschluss in einer Blechhülle, bei viel Proben wohl mittelst der Schüttelapparate von Gay-Lussac oder Mulder. Damit beim Ausspritzen von Lösung aus der Pipettenspitze *f* erstere nicht an der Pipette herabläuft, hat man über derselben einen Recipienten aus Glas oder Kautschuk angebracht.²⁾

Gay-Lussac's Schüttelapparat (Fig. 74). *A* Träger mit cylindrischen Fächern zur Aufnahme der mit gut eingeschrägtem Stöpsel versehenen Gläser, an dem Stiele *ef* an der Stahlfeder *cd* aufgehängt und mittelst Spiralfeder *ab* am Boden befestigt; Schütteln des Apparates an dem Stiele *ef*. Bei viel Proben wird der Apparat mit Dampf betrieben (New Yorker Münze).

Zusatz von 1 ccm Zehntkochsalzlösung zur völlig klaren Flüssigkeit über dem Chlorsilberniederschlage mittelst einer in einer Flasche (Fig. 75) enthaltenen Pipette mit Marke, wobei die Pipettenspitze an den Stöpselhals angelegt wird (in der Berliner Münze 0,5 ccm Zusatz und Schätzen der Trübung auf 0,1 ccm); bei eintretender Trübung wieder Klarschütteln und Wiederholung des Zusatzes von 1 ccm Zehntkochsalzlösung u. s. w., bis der letzte ccm keine Trübung mehr hervorbringt; man rechnet denselben dann nicht mehr und den vorhergehenden halb. (Aus angegebenem Grunde, S. 97, ist es zweckmässiger, zum Fertigtitriren Zehntkochsalzlösung als Zehntsilberlösung zu verwenden).

Fig. 75.



1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 189.

2) Ebend. 1891, S. 73.

Berechnung: Silbergehalt der Legirung nach der Vorprobe 897 Tausendstel, also abzuwägen 1115 Tausendstel mit 1,000 g Silber; Zehntkochsalzlösung 1000 ccm = 1 g Silber; Verbrauch zum Fertigtitriren der Probelösung z. B. 1002,5 ccm Zehntkochsalzlösung, also 1000 Legirungen enthalten 899,1 Theile Silber. Für diese Proben eignen sich Legirungen mit bis 90 Proc. Kupfer; bei mehr ist die Kapellenprobe (S. 94) anzuwenden.

Beispiel.

Bei Anwesenheit von Quecksilber¹⁾ Zusatz von essigsauerm Natrium (0,5 g auf 5 Tausendstel Quecksilber), um dasselbe durch Kochsalz unfällbar zu machen, oder vorherige Verflüchtigung des Quecksilbers durch Erhitzen in einem kleinen Graphittiegel unter der Muffel; bei Wismuth Zusatz von etwas Weinsäure; bei Zinn Lösen in Schwefelsäure statt in Salpetersäure. — Nach Thorpe lösen sich in 100 000 Theilen Salpetersäure nur 2 Theile frisch gefälltes und 0,8 Theile vom Lichte geschwärztes Chlorsilber.

Einfluss
fremder
Metalle.

Herstellung der Normalflüssigkeiten. Herstellung einer völlig gesättigten Kochsalzlösung, von welcher, wenn das Kochsalz rein war, 170 ccm 54,15 g Kochsalz enthalten; Verdünnen der 170 ccm auf 10 l, wo dann 100 ccm der Lösung 0,5415 g Kochsalz entsprechen, welche 1 g reines Silber ausfällen. Da das Kochsalz nicht chemisch rein, so nähert sich der Gehalt dieser Lösung doch dem richtigen. Bestimmung des wahren Gehaltes durch Eingiessen von 100 ccm der Kochsalzlösung in eine Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber und Klarschütteln, dann Bestimmung mittelst zehnfach verdünnter Salz- oder Zehntsilberlösung genau der Anzahl von Tausendsteln Kochsalz oder Silber, welche frei bleiben, und Berechnung danach der Mengen Wasser oder Kochsalz, welche zugesetzt werden müssen, um den richtigen Gehalt zu erfahren. Nach dem Zusatze wird eine neue Probe mit der Hauptlösung und der davon hergestellten Zehntlösung gemacht, bis die Flüssigkeit von dem Normalgehalte nicht merklich abweicht. Herstellung der Zehntsalzlösung durch Eingiessen von 100 ccm Hauptsalzlösung in eine Literflasche und Füllen bis zum Literstrich, der Zehntsilberlösung durch Auflösen von 1 g Feinsilber in 5—6 g Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 l.

Herstellung
der Normal-
lösung.

Das bei der Probe erhaltene Chlorsilber lässt sich durch den galvanischen Strom reduciren.²⁾

b) Volhard's Rhodanprobe.³⁾ Ausfällen der mit etwas Eisenoxydsulfat versetzten kalten, von salpetriger Säure, Quecksilber und Palladium freien Silberlösung mit titrirtem Rhodankalium bis zur Entstehung einer bleibenden rothen Eisenfärbung, wo dann das Silber ausgefällt ist. Die Probe hat die Genauigkeit der Gay-Lussac'schen Probe bei grösserer Einfachheit und schnellerer Ausführbarkeit und gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes in derselben Probe (S. 96). Die Probe wird öfters für Blick- und Brandsilber angewandt.

Theorie.

Herstellung der titrirten Rhodankaliumlösung durch Lösen von 10 g chemisch reinem Silber in chlorfreier Salpetersäure, Verdünnen auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm der Lösung in ein Becherglas, Ver-

Titrir-
flüssigkeit.

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 303.

2) Dingl. polyt. Journ. 255, 249. Oesterr. Ztschr. 1879, Nr. 35, 36.

3) Volhard, die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium u. s. w. Leipzig, Winter 1878. Dingl. polyt. Journ. 214, 399. B. u. h. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 405 (Lindemann); 1883, S. 228 (Torrey). Winkler, Maassanalyse 1888, S. 116. Fresen. Ztschr. 13, 171; 1878, S. 482; 1881, S. 270; 1883, S. 492.

dünnen mit der 3—4fachen Menge Wasser, Zusatz von 5 ccm reiner Lösung von Eisenoxydsulfat (1 Salz in 10 Wasser), Zufließenlassen von Rhodankaliumlösung unter stetem Umrühren aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten, in $\frac{1}{10}$ getheilten 50 ccm-Bürette, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt; Titer der Lösung zweckmässig bei Verbrauch von 50 ccm davon, widrigenfalls sie mit einer zu berechnenden Wassermenge zu verdünnen ist, worauf man durch noch 2—3 maligen Versuch den Titer genau stellt. Man stellt sich auch eine Zehntnormallösung her und beendet damit die Titration. Auflösen von 10 g güldischem Blicksilber in einem schlankhalsigen Kolben von 200 bis 250 ccm Inhalt in 50 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf dem Sandbade, Verdünnen mit destillirtem Wasser, Absetzenlassen etwaigen Goldes, klares Abgiessen der Silberlösung in eine Literflasche, Digeriren des Rückstandes noch einige Mal mit wenig Salpetersäure, Decantiren mit destillirtem Wasser, bis der Literkolben fast bis zur Marke voll und im Waschwasser kein Silber mehr nachzuweisen ist; Füllung des Kolbens bis zum Rande mit Wasser, Umkippen in einen Porzellantiegel zum Herausschaffen des Goldes in denselben und weitere Behandlung des bis auf 0,0002 g auszuwägenden Goldes nach der später anzugebenden Goldprobe (S. 112). Verdünnen der Silberlösung auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm in ein Becherglas und Titriren mit der Rhodankaliumlösung, wie oben, nach Zusatz von Eisenoxydsulfatlösung. — Auflösen von 4 g Brandsilber in 50 ccm Salpetersäure in einem grossen Schüttelglase, Verdünnen auf 200 ccm mit Wasser, Ausfällen des Silbers zum grössten Theil mit Normallösung und Fertigtitriren mit Zehntnormallösung.

Titriren.

Einfluss
fremder
Substanzen.

Kobalt und Nickel bringen eigenthümliche, jedoch leicht von der Silberreaction zu unterscheidende Färbungen hervor; bei Kupfergehalten über 80 Proc. tritt die röthliche Färbung undeutlich ein und haben für diesen Fall Volhard und Fresenius¹⁾ eine Modification der Probe angegeben, oder man setzt reines Silber zu; Quecksilber wird vorher weggeraucht und salpetrige Säure durch Kochen vollständig entfernt, indem sie schon in der Kälte Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, sowie Salpetersäure in der Wärme. Ein geringer Chlorgehalt der Rhodanlösung ist nicht hinderlich, wohl aber ein grösserer. — Nach v. Riemsdijk²⁾ ist ein Platingehalt so lange unschädlich, als nur Spuren davon vorhanden sind; sonst löst sich Platin als Nitrat und giebt mit Chlornatrium Natrium-Platintetrachlorid, welches ganz oder theilweise mit dem Chlorsilber gefällt wird. Letzteres scheidet sich erst nach mehrstündigem Stehen vollständig aus, wenn die Legirung mehr als 0,01 Platin enthält.

Ostindisches
Verfahren.

2. Gewichtsanalytische Proben.³⁾ Wegen Verdunstung der Kochsalzlösung in einem heissen Klima wendet man in ostindischen Münzen⁴⁾ folgendes Verfahren an: Man löst 1 Probirpfund = 18,825 Grains = 1,22 g Legirung in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure, wäscht das durch Schütteln zusammengeballte Chlorsilber sorgfältig aus, stülpt den mit Wasser gefüllten Kolben in einen glatten Porzellantiegel um, zieht den Kolben weg, decantirt den grössten Theil des Wassers, trocknet anfangs im Wasserbade, dann bei 150 bis 170° C. im Luftbade und wägt das Chlorsilber. Im eingedampften und

1) Fresen. Ztschr. 13, 175.

2) B. u. h. Ztg. 1886, S. 213.

3) Kerl, Fortschr. 1887,

S. 35. 4) Dingl. polyt. Journ. 203, 97, 203.

mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzten Waschwasser lassen sich elektrolytisch Cu und PbO₂ abscheiden. — Silberhaltiges Kupfer löst man, 5—10 g, in Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure, filtrirt das Chlorsilber ab, reducirt dasselbe mit Zinkstaub auf dem Filter und treibt nach dem Trocknen desselben mit Blei ab. — Man kann Chlorsilber leicht in Silber überführen durch Verkohlung des Filters (mit dem Niederschlage) im Tiegel, Reduction im Leuchtgasstrom und schliessliche Verbrennung der Filterkohle. — Auch sind Methoden zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers¹⁾ angegeben. Die höchstens 0,5 g Silber enthaltende Lösung wird mit 20 Vol.-Proc. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. und 5 Proc. Ammoniumsulfat (1:10) versetzt und mit 0,02—0,05 Amp. elektrolytirt. Oder man fügt zur Silberlösung ca. 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdünnt auf 200 ccm und elektrolytirt mit einem Strom von 2 bis 2,5 ccm Knallgas in der Minute. Das Silber ist ohne Stromunterbrechung auszuwaschen. Bei Mangel an Salpetersäure entsteht Silber-superoxyd.

Elektrolyse.

C) Hydrostatische Probe.

Nach Karmarsch²⁾ lässt sich in Silbermünzen der Silbergehalt ermitteln nach der Formel

$$n = \frac{L - 8,833}{0,0016474}$$

Anwendbarkeit.

aus dem specifischen Gewichte L in Tausendtheilen n . Nicht geeignet ist die Probe für gegossene oder nach dem Gusse wenig bearbeitete, sowie auch nicht für hochfeine Legirungen, indem man zu hohe Resultate erhält.

IV. Gold.

35. Golderze.³⁾ Gediengen Gold mit 0,1—40 Proc. Ag als Berg- und Seifengold, ersteren Falles öfters in Quarz (Goldquarz) und in Kiesen (Goldkiese); Schrifterz (Au, Ag) Te₂ mit 24—30 Au und 3—15 Ag; Blättertellur PbTe₂ mit PbS und AuTe₂ mit 6—9 Au und 50—60,5 Pb; Weisstellur (Au, Ag, Pb) (Te, Sb)₃ mit 24,8 bis 29,6 Au, 2,7—14,6 Ag und 2,5—19,5 Pb.

Erze.

36. Nichtlegirungen. Zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes in armen erdigen und kiesigen Erzen dienen zuweilen mechanische Waschproben, zur genaueren Bestimmung meist trockene oder Schmelzproben (Ansiede-, Tuten- oder Tiegelschmelzproben), für sehr arme Erze zuweilen auch nasse Proben (Plattner'sche Probe). Bei der meist sehr ungleichmässigen Vertheilung des Goldes in den Erzen bedarf es einer sehr sorgfältigen Probenahme (S. 4).

Probirmethoden.

1) B. u. h. Ztg. 1883, S. 401 (Kilian); 1893, S. 109 (Rüdorf). Fresen. Ztschr. 1883, S. 491 (Schucht). Ber. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 307, 1264 (Krutwig). Chem.-Ztg. 1886, S. 822, 1065 (Thilo); 1887, S. 560 (Weiss). Oesterr. Ztschr. 1879, S. 325 (Volhard-Balling). Classen, Elektrolyse 1892, S. 92. 2) Dingl. polyt. Journ. 224, 565. 3) Domeyko, Tratado de Ensayes etc. 1889, S. 390.

Wasch-
probe.

A) Mechanische Waschprobe zur Ermittlung des ungefähren Goldgehaltes in goldarmen erdigen und kiesigen Mineralien. Feinreiben und Sieben der Probe, Schlämmen von etwa 20 g mit Wasser auf einem Sichertroge (Fig. 7, S. 10) bis zur Ausscheidung reinen Goldes am oberen Ende desselben, dessen Menge taxirt, gewogen oder, indem man dasselbe in einen schmalen Streifen von etwa 0,36 mm Breite bringt, gemessen (Ungarn und Siebenbürgen¹⁾), auch wohl mit Quecksilber²⁾ vereinigt und das Amalgam in einem kleinen Tiegel gegläht wird (Siebenbürgen, Vereinigte Staaten).

Beispiele.

Montana: Nehmen von 5 kg Stücken erdiger Golderze vom Haufen, Pulvern, Mischen, Sieben, Wägen des auf dem Siebe gebliebenen groben Goldes und Probiren für sich; Anrühren von 500 g des Siebfeinen mit Wasser und 5 g Quecksilber auf dem Sichertroge (Fig. 9, S. 10), langsames Verwaschen, nach 2 Stunden wohl unter Hinzufügen von Natronlauge bei saurer Reaction des Wassers, zuletzt Zusatz von etwas Cyankaliumlösung, vollkommenes Reinigen des Amalgams, Entfernung des Quecksilbers durch gelindes Glühen in einem Tiegel oder in einer Retorte, Abtreiben des Rückstandes mit Blei und Scheiden der Legirung durch die Quart. 6—8fache Probe und Nehmen des Durchschnitts davon. — Australien: Todtrösten (S. 13) von 1 kg kiesiger Golderze, Anrühren mit Wasser in einem Eisenmörser zu einem steifen Brei, Zusatz eines Esslöffels voll Quecksilber, Zusammenreiben, nach einiger Zeit Hinzufügen derselben Quecksilbermenge, Reiben, dann Zusatz von heissem Wasser, Soda und 5—6 Löffel voll Quecksilber, Reiben, Schlämmen in einer emaillirten Schale, Sammeln und Destilliren des Amalgams, wobei 80—90 Proc. der durch die Feuerprobe zu erzielenden Goldmenge erfolgen.

Zweck.

B) Trockene oder Schmelzproben. Dieselben bezwecken die Ansammlung des Goldes im Blei (Verbleiung durch die Ansiede- oder Tiegelprobe) und die Abscheidung des Goldes durch Abtreiben des güldischen Werkbleies, worauf bei einem Silbergehalte des Goldkornes noch eine Scheidung auf nassem Wege mittelst Salpetersäure (Quartation) folgen kann. Die Auswahl der Ansiede- oder Tiegelschmelzprobe richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Erden oder Kiese) und gilt hier im Allgemeinen das für Silbererze (S. 84) Maassgebende.

1. Verbleiung des Goldes.

Verfahren.

a) Ansiedeprobe, für Erze jeder Art. Einwaage je nach dem Goldgehalte 0,5—10 g (10 Pfd. bis 2 Ctr.) und Anstellung von so viel Proben bei armem Materiale, dass das demnächst zu scheidende Goldsilberkorn nicht unter 0,05—0,20 g wiegt. Normirung der Kornblei- und Boraxmenge wie bei Silberproben, auch gleiche Ausführung der Proben (S. 85).

Ungarische Goldsolutionsprobe.³⁾ Ansieden von 500 Proben à $\frac{1}{2}$ Ctr., Concentriren der 100 Bleikönige bis auf 60 und Abtreiben derselben. Balling giebt in seinen Fortschritten im Probirwesen Seite 109 die in Schemnitz und im Klausenburger Bergdistrict geltenden Ausgleichungsbestimmungen für Gold- und Güldischsilber-Proben an. — Goldhaltiger Zinnstein⁴⁾: Ansieden von 10 g Erz in vier Portionen von je 2,5 g mit dem 30fachen Gewicht Kornblei und 25 Proc. Borax, Concentriren und Abtreiben des Werkbleies. Oder: Rösten von 100 g Erz, Glühen mit 20 g Holzkohlenpulver, Schmelzen mit 75 g Cyankalium im Batterseetiegel, Digeriren des Königs mit reiner Salzsäure bis zum Aufhören der Wasser-

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 127. Analysirverf. f. Siebenbürgen. Golderzschlieg in Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 158. 2) B. u. h. Ztg. 1863, S. 271; 1868, S. 127; 1875, S. 311. 3) Ebend. 1883, S. 602. 4) Ebend. 1886, S. 173 (Pufahl).

stoffentwicklung, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Abreiben des goldhaltigen Rückstandes mit Blei. Oder: Glühen von 100 g Erz im Wasserstoffstrom, Behandeln der Masse mit Salzsäure zur Lösung des reducirten Zinnes und Bestimmung des Goldes in dem Rückstande auf analytischem Wege. — In Siebenbürgen¹⁾: Mehrfaches Ansieden von je 5 g Erzpulver mit 40–50 g Kornblei, Concentriren der Werkbleikönige in grossen Kapellen (75 g fassend) und schliessliches Abreiben, oder zur Erhaltung von Aufschluss über den wirklichen Werth eines Erzes ein Verwaschen im Scheidetroge. — Goldsulfide²⁾: Erwärmen von 30–90 g mit 200 g Salpetersäure, Verdünnen nach der Zersetzung mit 400 ccm heissem Wasser, 1 Stunde Stehenlassen, Filtriren, Trocknen, Verbrennen des Filters und Probiren des Rückstandes auf trockenem Wege.

Die S. 87 angegebenen Beschickungen für Silberproben eignen sich auch für Goldproben.

b) Tiegel- oder Tutenprobe. Ohne weiteres anwendbar für ärmere erdige und oxydische Erze, dagegen für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende erst nach vorheriger Röstung; für goldreiche und kupferreiche Erze weniger als die Ansiedeprobe geeignet. Wegen Zulässigkeit grösserer Abwaagen namentlich bei armen Substanzen einfacher, bequemer und auch wegen der Vertheilung der Verluste auf eine grössere Probemenge genauer als die Ansiedeprobe. Schmelzen mit Kornblei oder Glätte, Reductions- und Flussmitteln in glatten Tiegeln (Fig. 59, S. 40) oder in Kupfertuten (Fig. 61, S. 41), wie die entsprechenden Silberproben (S. 87), im gewöhnlichen (S. 33) oder Gaswindofen (S. 35).

Anwendbarkeit.

α) Substanzen mit Erden und Oxyden (Goldquarz, Schlacken, Goldkrätzen). Verschmelzen im ungerösteten Zustande.

Erdige Substanzen.

Krätzen³⁾ nach S. 89. — Amerikanische Golderze⁴⁾: 50 g Erz, 70 g wasserfreie Soda, 100–120 g Glätte (oder entsprechendes Bleiweiss) und 6–8 Theile Kohlenpulver; Mengen von Erz, Glätte und Kohle, dann des Ganzen erst mit Flussmittel, Zusatz von einem Stückchen Eisendraht, wenn etwa Schwefel vorhanden sein sollte; Schmelzen in einem glatten französischen Thontiegel bei $\frac{1}{2}$ stündiger intensiver Hitze im Windofen, Ausgiessen und noch mehrmalige Benutzung des Tiegels; beispielsweise Erfolg an Pfundtheilen Gold in 100 Pfund Goldquarz bei der Ansiede- und Tiegelprobe resp. 12,5 und 12,25, 1,5 und 1,6, 0,14 und 0,14, 0,09 und 0,088 Pfundtheile. Die S. 88 angegebenen Beschickungen für Silberproben eignen sich auch für Goldproben. — Rheinsand: 500 g gemengt mit 300 g Pottasche, 200 g Soda und 50 g Borax, Ueberstreuen von 20 g goldfreiem Kornblei, dünne Sodaschicht und Kochsalzdecke.

Beispiele.

β) Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsenverbindungen. Rösten (S. 13) grösserer Mengen (0,5–1 kg), so dass Körner von oben (S. 102) angeführten Gewichten erfolgen, auf schmalen thönernen Kästchen von etwa 200 mm Länge, 70–90 mm Breite und 40–50 mm Tiefe unter vorsichtigem Umrühren mit Rührhaken in der Muffel oder direct auf einem mit Thon, Röthel oder Kreide überzogenen Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern über einem Kohlenbecken oder einem Windofen bis zum Aufhören des Rauchens (wobei nach Winkler, Tscheffkin und Merrick ein Goldverlust stattfindet, den Crookes leugnet), bei Anwesenheit von Kupferkies, Antimon und Arsen zweckmässig unter Anwendung von Kohle und kohlen-saurem Ammoniak (S. 14), Beschicken und Schmelzen des Röstgutes in oben bei Silber (S. 88) angegebener Weise.

Vererztes Gold.

Goldarme Kiese: 500 g geröstet mit 500 g goldfreiem Kornblei, 125 g schwarzem Flusse und 125 g Glas gemengt, Schmelzen in einem hessischen Tiegel

Beispiele.

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 127.

2) Ebend. 1888, S. 359 (Daggett).

3) Ebend. 1886,

S. 441 (Görz).

4) Ebend. 1867, S. 85; 1892, S. 457 (Brown).

während 2 Stunden im Windofen, Concentriren des ausgeplatteten und zerschnittenen Königs in einzelnen Stücken auf Ansiedescherven (Fig. 56, S. 40) und Abtreiben des Königs. — Röstgut von 500 g Roherz mit 125–250 g Kali- oder Natronglas, 125 g schwarzem Flusse (oder 250 g Pottasche und 32 g Mehl), dann 500 g silberfreiem Kornblei und Kochsalzdecke, Alles in einem hessischen Tiegel 2 Stunden im Windofen geschmolzen oder die Beschickung in mehrere Kupfertuten (Fig. 61, S. 41) vertheilt. — Ungarische Hütten: Rösten von 1 Wiener Pfund (560 g) Goldsolutionsmehlen auf einer Thonplatte über Kohlenthut, Beschicken mit 3 Pfund (1680 g) rother Villacher Glätte, 2 Pfund (1120 g) trockener Pottasche, $\frac{1}{4}$ Pfund (140 g) Colophonium und 1 Loth (14,5 g) Pulver von harter Kohle, Vertheilung der Beschickung in Tuten derart, dass zu unterst ein Probirlöffel voll des Beschickungsgemenges, darauf ein Probirlöffel voll Röstmehl kommt, worauf man mengt, noch einen Löffel voll gemengter Zuschläge hinzugeibt und darauf Kochsalz; Erhitzen von 115–125 solcher Tuten 20–30 Minuten im Windofen oder eine geringere Zahl in der Muffel, theilweises Abtreiben der erfolgenden Bleikönige, Einwickeln der noch nicht abgebligten Körner in ein Bleiblech und Zusammenabtreiben; das zu erhaltende güldische Silber muss etwa 10 Münzpfund Probirgewicht (S. 43) und das daraus zu scheidende Goldkorn an 0,1 Münzpfund wiegen. Differenz durchschnittlich 0,001 Münzpfund. — Arsenkies¹⁾: Zusatz des für die Quartation erforderlichen Silbers gleich zum rohen Erz, Rösten desselben und Beschicken von 90 g Röstgut mit 200 g Glätte, 90 g Soda und 2 g Kohlenstaub. — Für Golderze eignen sich auch die S. 88 für Silbererze angegebenen Beschickungen.

Verfahren.

2. Abtreiben des güldischen Bleies. Verfahren wie bei Silber (S. 90), nur gegen das Ende etwas heisseres Treiben, so dass keine Federglätte bleibt; bei armen Geschicken entweder vollständiges Abtreiben der einzelnen Bleikönige oder erst theilweises und dann gemeinschaftliches Abtreiben der erfolgenden, in ein Bleiblech eingewickelten Körner, Wägen des Goldkornes oder, wenn silberhaltig, Scheiden desselben mittelst Salpetersäure in später (S. 112) bei Goldsilberlegirungen ausführlicher, hier nur kurz anzugebender Weise.

Scheidung.

Ausplatten des Körnchens, Erhitzen in einem enghalsigen Kolben mit Salpetersäure von 1,19 spec. Gew.; a) wenn das Plättchen zerfällt und sich braune Flocken von Gold abscheiden, also genug Silber vorhanden ist, Fertigmachen der Probe, Unterbrechung des Erhitzens, wenn sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, Absetzenlassen des Goldes, vorsichtiges Decantiren, zweimaliges Decantiren mit kochendem destillirten Wasser, Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Umstülpen desselben in einen Thontiegel oder ein kleines Porzellanschälchen, seitliches Wegziehen des Kolbens, wenn das Gold in den Tiegel gefallen, Abgiessen des Wassers, Trocknen, starkes Glühen des Tiegels und Wägen der zusammengefritteten Goldmasse; b) wenn das Plättchen nicht zerfällt, dann Abgiessen der Säure, Decantiren mit kaltem Wasser, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kolbens in ein Porzellanschälchen, Trocknen und Einwickeln des Plättchens mit der 3fachen Menge Silber in ein Bleiblech oder mit Kornblei in ein Skarnitzel, Abtreiben und Scheiden des nun hinreichend silberhaltigen Kornes mit Salpetersäure, Auswägen des Goldes auf 0,5 Pfundtheile und weniger. Auf dem Oberharze kommt der Goldgehalt nicht mehr in Rechnung, wenn in 10 Probircentnern (50 g) unter 0,5 Pfundtheile = 0,25 mg Gold. Die aus eigentlichen Golderzen erfolgten Metallkörner pflegen reicher an Gold als an Silber zu sein

¹⁾ Ann. d. min. 1888, p. 534 (Béchevel).

und die 2—2,5fache Menge Silberzusatz zu erfordern, während die Körner aus güldischen Silbererzen, Kiesen, steinigen Hüttenproducten meist unter $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ Gold enthalten und keines Silberzusatzes bedürfen.

Nach v. Riemsdijk¹⁾ lässt ein Platingehalt über einige Hundertstel beim Abtreiben bleihaltiges Gold erfolgen, desgleichen Palladium über 0,02—0,025 Theile. Rhodiumhaltiges Gold lässt sich nicht kupelliren, und Iridium, Osmium und Ruthenium legiren sich nicht mit Gold. Auch hat Derselbe Mittheilungen über das Blicken des Goldes gemacht. — Ein Verfahren zur Trennung des Goldes von Platin, Osmirid u. s. w. ist von Perry²⁾ angegeben. — In Münzmetallen³⁾ befindet sich zuweilen Iridium.

C) Nasse oder combinirte nasse und trockene Proben. Bei sehr armen Erzen nach Plattner⁴⁾ in Anwendung zu bringen: Behandlung von 50—200 g erdiger oder oxydischer oder völlig abgerösteter kiesiger Erze in einem am Boden mit Quarzstücken und seitlich desselben mit Tubulus versehenen Glascylinder nach schwachem Anfeuchten mit Chlorgas etwa 1 Stunde, Auslaugen des gebildeten Goldchlorides mit heissem Wasser, Erhitzen der Lösung zum Austreiben freien Chlors, Zusatz von Eisenvitriollösung und etwas Salzsäure, wobei Gold metallisch gefällt wird, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen des Filters, Abtreiben mit 5—10 g Kornblei. Wagner und Burfeind empfehlen das Aufschliessen der Erze statt mit Chlor mit Brom.⁵⁾ — v. Jüptner's maassanalytische Probe⁶⁾ beruht auf der Reduction des Goldes aus neutraler Lösung durch Ammonium-Ferrosulfat, welches im Ueberschuss zugesetzt und der nicht zur Wirkung gekommene Theil mit Chamäleon zurücktitirt wird. — Carnot's colorimetrischer Probe⁷⁾ liegt die Reaction zu Grunde, dass eine Goldlösung bei Zusatz von wässrigem Phosphorwasserstoff Rosafärbung zeigt. Rose⁸⁾ wendet für gleichen Zweck Zinnchlorürlösung an. — Whitehead⁹⁾ löst die Substanz (Erze, Steine, Rohkupfer, Zink, Nickel u. s. w.) in Salpetersäure, wobei sich Silber löst und Gold suspendirt bleibt, fügt zur Lösung essigsäures Blei und einige Tropfen Schwefelsäure und siedet das goldhaltige Bleisulfat an. — Durch elektrolytische Ausscheidung auf einen Platindraht kann man die geringsten Spuren von Gold nachweisen.¹⁰⁾ — Daggett¹¹⁾ behandelt Sulfide mit Salpetersäure und probirt den Rückstand auf trockenem Wege, was genauere Resultate giebt, als letzterer allein. — In Silberbädern¹²⁾ kann man Gold durch salzsaures Hydroxylamin abscheiden. — Silva¹³⁾ fällt aus Goldlösungen, welche Platin, Arsen, Antimon und Zinn enthalten, Gold und Platin durch Natronlauge und Chloralhydrat.

Verfahren.

37. Goldlegirungen.¹⁴⁾ Es kommen hauptsächlich in Rücksicht Legirungen aus Gold und Silber, aus Gold, Silber und Kupfer und aus Gold und Kupfer. Die Einheit des Probirgewichtes = 0,5 g wird in 1000 Theile getheilt.

Zusammensetzung.

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 247, 275; 1883, S. 165; 1886, S. 213. Chem.-Ztg. 1880, Nr. 16 (v. Riemsdijk).
 B. u. h. Ztg. 1881, S. 36 (Bock). 2) Ebend. 1879, S. 372. 3) Ebend. 1887, S. 255. 4) Plattner-Richter's Löhrohrprobrkunst 1865, S. 546. 5) Dingl. polyt. Journ. 219, 544. B. u. h. Ztg. 1888, S. 359, 423. 6) Oesterr. Ztschr. 1880, S. 182. 7) Ebend. 1884, Nr. 4. 8) B. u. h. Ztg. 1893, S. 110. 9) Ebend. 1892, S. 473. 10) Ebend. 1887, S. 403 (Mayencon). 11) Ebend. 1888, S. 359. 12) Chem.-Ztg., Rep. 1893, S. 147. Dingl. polyt. Journ. 284, 18. B. u. h. Ztg. 1892, S. 73. 13) Fresen. Ztschr. 1889, S. 701. 14) v. Studnitz, die gesetzliche Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silber-Waaren. Pforzheim 1875. Bestimmung der Zusammensetzung von Goldsilber-Legirungen mit Hilfe des Mikroscoops in Fresen. Ztschr. 16, 434, 449 (Goldschmidt). Münztechn. Mitthlgn. in Oesterr. Ztschr. 1890, Nr. 8. A. Richter, s. S. 93 Anmerk.

Beispiele.

Goldamalgam wird in einer Glasretorte oder der Attwood'schen Stahlretorte¹⁾ destillirt und der Rückstand vorsichtig mit 8 Theilen Kornblei angesotten (S. 86) oder das Amalgam in einem Tiegel mit etwas Weinstein und Kochsalz überdeckt, schwach erhitzt und das erfolgende Rohgold auf die Feine probirt (amerikanisches Verfahren). Auch erhitzt man das Amalgam wohl in einem bedeckten Röstscherven schwach. Goldhaltiges Blei und Wismuth²⁾ kommen direct zum Abtreiben, bei zu geringen Goldgehalten nach vorherigem Verschlacken auf dem Ansiedescherven (S. 40). Goldhaltiges Eisen, Stahl u. s. w. löst man in Salpetersäure, dampft zur Trockne und siedet die trockene Masse mit 8—10 Theilen Kornblei und etwas Borax an.

Quartation.

I. Quartationsprobe mit Silber.³⁾

Legirungen von Gold und Silber mit oder ohne Kupfer. Die Trennung (Quartation genannt wegen des Verhältnisses von Gold und Silber wie 1:3) geschieht mittelst Salpetersäure, in welcher sich aber Silber nur vollständig löst, wenn man dreimal mit Säure kocht und wenn auf 1 Theil Gold wenigstens $2\frac{1}{4}$ —3 Theile Silber vorhanden sind, bei welchem Verhältnisse dann auch das Gold in der Gestalt der angewandten Legirung (als Röllchen, Löckchen) cohärent zurückbleibt. Bei weniger Silber bleibt das Gold silberhaltig, bei mehr als 4—6 Silber auf 1 Gold erfolgt das Gold bei zweimaligem Kochen mit Säure unter völliger Lösung des Silbers in braunen Flocken oder staubförmig (Staubgold) und es finden leichter mechanische Verluste statt. Bei nur einmaligem Kochen mit Säure müssen zur völligen Lösung des Silbers wenigstens 8 Theile Silber vorhanden sein. Zur Normirung des erforderlichen Silberzusatzes bedarf es deshalb einer Vorprobe behufs Ermittlung des ungefähren Goldgehaltes, sowie auch des Kupfergehaltes, um letzterem entsprechend die beim Abtreiben erforderliche Bleimenge zu finden.

Vorproben.

1. Als Vorproben bei kupferfreien Legirungen dienen:

a) die Farbe der Legirung. Tiefgelbe Farbe erfordert das $2\frac{1}{2}$ —3fache, hellgelbe das 2fache und weisse Farbe ein gleiches Gewicht Beschickungssilber.

Zur Bestimmung des ungefähren Goldgehaltes des Probekornes nach der Farbe hat man auch wohl Musterkörner von 2—3 mm Dicke, hergestellt aus Goldsilber mit $\frac{10}{10}$, $\frac{9}{10}$, $\frac{8}{10}$, $\frac{7}{10}$, $\frac{6}{10}$ und $\frac{5}{10}$ Gold, in Vertiefungen eines Etuis mit Schieber, die Körner von einem schwarzen, dann von einem weissen Rand umgeben; vor der Vergleichung haucht man das Probekorn an, dessen starker Glanz sonst die Schätzung unsicherer macht. Goldschmidt⁴⁾ hat solche Legirungen in Gestalt von Scheibchen auf Porzellan aufgeklebt, welche aber mit Körnern einen schwierigeren Vergleich zulassen, als die gleichgestalteten Musterkörner. Bei über 56 Proc. Ag lässt sich ein Goldgehalt nicht mehr erkennen; 2 Proc. Ag machen das Gold schon messinggelb, 50 Proc. stark lichtgelb und 56 Proc. weiss.

b) Die Strichprobe (S. 94) mittelst Nadel, Stein und Salpetersäure, welches Verfahren grössere Uebung verlangt, als das vorige, und auch bei kupferhaltigen Legirungen anwendbar ist.

2. Vorprobe für kupferhaltige Legirungen durch Abtreiben, und zwar

a) mit Blei allein. Abwägen von 500 Tausendstel des Goldprobirgewichtes (Einheit 1000 Theile = 0,5 g, also 250 mg Einwaage)

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 60. 2) Ebend. 1894, S. 16. 3) Ebend. 1880, S. 191 (Danert); 1893, S. 166 (Verfahren in Tomsk). Schlösser, Münztechnik 1884, S. 82. 4) Fresen. Ztschr. 17, 142. B. u. h. Ztg. 1878, S. 208.

der zerschnitzelten oder granulirten Legirung, Einwickeln in ein Skarnitzel, Aufsetzen der 16—32fachen Menge Blei (4—8 g je nach dem Kupfergehalte) in einem Stücke (als Kugel oder Halbkugel) auf die stark glühende Kapelle im Münzofen und Verfahren wie bei der Feinprobe (S. 94), nur dass man heisser treibt, so dass keine Federglätte zurückbleibt. Aus der Differenz des Gewichtes des erfolgenden Goldsilberkornes und der angewandten Legirung ergibt sich der Kupfergehalt; ein geübter Probirer schätzt dann nach der Farbe des etwa angehauchten Kornes (S. 106) den Goldgehalt und normirt danach den bei der Hauptprobe zu nehmenden Silberzusatz, sowie aus der Gewichts-differenz die zur Entfernung des Kupfers beim Abtreiben erforderliche Bleimenge.

Die Menge des zu nehmenden Bleies richtet sich nach dem etwaigen Kupfergehalte der Legirung, welcher vor der Scheidung (Quartation) zu entfernen ist. Da das Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Golde besitzt, als zum Silber, so bedarf kupfersilberhaltiges Gold einer grösseren Menge Blei beim Abtreiben (im Maximum das 32fache), als Silberkupfer (das 16—20fache), und zwar bei einem Goldgehalte der Gold-Silber-Kupferlegirung (Tabelle I):

In Tausendtheilen Gold.	In der Mark Gold.	Bleimultiplum (Bleischweren).
1000	24 Karat	8
980—920	23 $\frac{1}{2}$ —22	12
920—875	22 —21	16
875—750	21 —18	20
750—600	18 —14	24
600—350	14 — 8	28
350—0	8 — 0	32

Bei sehr zurücktretendem Goldgehalte einer Silberkupferlegirung gilt folgende Tabelle II:

In Tausendtheilen Silber.	In der Mark Silber.	Bleimultiplum.
1000—950	15 Loth 9 Grän	4
950—900	14 „ 9 „	6—8
900—850	13 „ 9 „	8—10
850—750	12 „ — „	12—14
750—650	11 „ — „	14—15
650—0	10 und weniger	16—20

b) Mit Blei- und Silberzusatz. Zur Umgehung der grössere Uebung erfordernden Schätzung des Goldgehaltes nach der Farbe des Goldsilberkornes (S. 106): Abtreiben von 500 Tausendtheilen (250 mg) Legirung, mit der 2 $\frac{1}{2}$ —3fachen Menge Silber (750 mg) in ein Skarnitzel gethan, und mit der 16—32fachen Menge Blei (4—8 g), wie vorhin (S. 107), Ergebniss des Kupferverlustes aus der Differenz zwischen dem beim Abtreiben erhaltenen Korne und der eingewogenen Legirung plus dem zugesetzten Silber; Ausplatten des Goldsilberkornes, Kochen mit reiner Salpetersäure von 1,19 spec. Gew. in einem gut gekühlten lang- und enghalsigen Kolben von 150—180 mm Höhe, 30—50 mm Weite im Bauche und 6—8 mm am Halsende, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, Decantiren zweimal mit heissem Wasser, Füllen des Kolbens ganz mit kaltem Wasser, Darüberhalten eines Thontiegelchens, Umkippen des Kolbens, wobei das Gold als Plättchen oder Pulver in den Tiegel gleitet, seitliches Wegziehen des Kolbens, Trocknen

und Glühen des Goldes; das Gewicht desselben plus dem des zugesetzten Silbers, abgezogen vom Gewichte des in die Scheidung genommenen Goldsilberkornes, ergiebt den Silbergehalt der ursprünglichen Legirung, nach welchem dann bei der Hauptprobe der Silberzusatz zu regeln, damit das Verhältniss von 1 Au zu $2\frac{1}{2}$ oder 3 Ag entsteht. Bei Münzen, deren Gehalt bekannt, bedarf es einer solchen Vorprobe nicht.

Deutsche¹⁾, französische und amerikanische Goldmünzen enthalten 900 Au und 100 Cu, österreichische Ducaten 986, preussische Friedrichs'd'or 902, englische Sovereigns 916, hannöversche, braunschweigische und dänische Pistolen 896 Tausendtheile Gold. — Reines Gold²⁾ stellt man dar durch Auflösen von Ducatengold oder von mit Blei abgetriebenem ausgeplatteten Gold in Königswasser (2 Salzsäure und 1 Salpetersäure) in der Kälte, indem man, damit kein Königswasser nach beendigter Lösung überschüssig bleibt, dasselbe allmählich zusetzt, Stehenlassen während mehrerer Tage zum Absetzen des Chlorsilbers, Filtriren, Verdünnen, nöthigenfalls nochmals Filtriren nach mehreren Tagen, starkes Verdünnen des Filtrates, Zusatz von frisch bereiteter Eisenvitriollösung so lange, bis kein Niederschlag von Gold mehr erscheint, Stehenlassen während einiger Zeit an einem warmen Orte, Abhebern der Flüssigkeit, Digeriren des Goldes in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Schmelzen des getrockneten Pulvers mit etwas Borax und Salpeter in einem reinen Thontiegel.

Goldsilber-
probe.

A. Röllchenprobe für silberhaltiges Gold. Erfordert nachstehende Manipulationen:

Manipula-
tionen.

a) Vorprobe nach S. 106 zur Ermittlung des Gold- und Kupfergehaltes behufs Normirung des Silber- und Bleizusatzes bei der Hauptprobe.

b) Abwägen der Hauptprobe. Genaues doppeltes Abwägen von 500 Tausendsteln des Probigewichtes (250 mg) der granulirten oder ausgeplatteten und zerschnittelten Probe auf der 0,1 mg noch angehenden Münzwaage (S. 43) unter Umschalen (bei Aushiebproben je 500 Tausendstel oben und unten vom Barren von den entgegengesetzten Seiten weg, S. 6), Einthun der Proben in Skarnitzel. (Man wägt auch wohl bei reinem Gold $\frac{1}{4}$ g, bei weniger reinem $\frac{1}{2}$ —1 g ein.)

c) Beschicken. Hinzufügen der erforderlichen in Schnitzeln abgewogenen Silbermenge, zu berechnen oder aus Tabellen zu ersehen nach dem Resultate der Vorprobe, in die Skarnitzel; Abwägen der Bleischweren (1 Bleischwere = 500 Tausendstel = 250 mg) in einem Stücke nach Tabelle I (S. 107), indem man wohl die in letzterer angegebenen 7 Gewichte, die kleineren in Halbkugel-, die grösseren in Kugelform bereit hält.

d) Abtreiben. Aufsetzen des Bleies in die in der Mitte des stark geheizten Münz- oder Feinofens (Fig. 41, S. 30) oder mehr hinten nebeneinander stehenden, gut abgeäthmeten Feinkapellen (S. 41), Antreibenlassen bei geschlossener Muffel, Aufsetzen der Skarnitzel mit der Legirung und Wiederantreibenlassen bei geschlossener Muffel, Oeffnen derselben und weiteres Verfahren wie bei der Feinprobe (S. 94), nur bei stärkerer Hitze gegen das Ende. Vom Goldverluste³⁾ beim Abtreiben spärer. Mittlere Ofentemperatur etwa 1060—1065° C.

1) Göldner, Farbe der Zwanzig-Mark-Stücke in Dingl. polyt. Journ. 208, 75. 2) Darstellung von Probegold in der Münze zu Philadelphia in Fresen. Ztschr. 1890, S. 497. B. u. h. Ztg. 1891, S. 277. Flüchtigkeit des Goldes in B. u. h. Ztg. 1894, S. 16. Beweglichkeit des Goldes ebend. 1887, S. 35. 3) Ebend. 1894, S. 16 (Rose).

Wird bei hochhaltigem Feingolde mit über 990 Tausendstel Gehalt zu heiss oder zu kalt getrieben, so fällt das Goldkorn demnächst bis um 1 Tausendstel zu schwer aus, indem wahrscheinlich Blei beim Golde bleibt, welches sich durch Salpetersäure nicht völlig entfernen lässt. Man treibt deshalb wohl zur Controle ganz feines Gold mit der gleichen Menge Blei neben der Hauptprobe ab und zieht das Mehrgewicht des Feingoldes demnächst von dem Goldgehalte der Hauptprobe ab. Wenn zu kalt getrieben wird, reissen die Plättchen beim Ausplatten leicht. — Abtreiben von 500 Tausendstel Barrengold in der Berliner Münze¹⁾ mit 1125 Tausendstel Silber und 8000 Tausendstel Blei; Auswägen bis auf 0,2 Tausendstel.

e) Ausplatten (Laminiren, Strecken) des Kornes. Abbürsten des mit der Kornzange ausgestochenen Kornes, gleichmässiges sorgfältiges Zusammendrücken des Randes mit der Zange, schwaches Ausplatten des Kornes auf polirtem Stahlambosse von 6—8 cm Durchmesser mit Hammer, einerseits mit einer polirten runden oder quadratischen Bahn von etwa 4 cm Durchmesser, andererseits mit abgerundeter Schneide versehen, oder zwischen Walzen nach einigem Ausplatten auf dem Ambosse, unter wiederholtem Ausglühen auf einer Kapelle oder einem Scherben in der Muffel, zu einem ovalen Plättchen von etwa 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke, wobei die Platte an den Kanten nicht rissig werden darf, deshalb öfteres Ausglühen und Beklopfen des Randes; nöthigenfalls Numeriren der Plättchen mit Zahlenpunzen und Hammer, nochmaliges Durchglühen und loses spiralförmiges Aufwickeln über einer Spitzzange zwischen den trockenen Fingern oder über einem Glasstabe zu einem Röllchen oder Löckchen.

f) Kochen in Salpetersäure.²⁾ Erhitzen von einem oder mehreren numerirten Röllchen in einem gut gekühlten langhalsigen Glaskolben von etwa 150—180 mm Länge, im Bauche 40—50 und am Halsende 15—20 mm Weite mit einem abgemessenen, den Bauch des Kolbens reichlich zur Hälfte anfüllenden oder etwas geringeren Quantum (etwa 10 g) von salpetriger Säure, Schwefelsäure und Chlor freier (nöthigenfalls durch einen Zusatz von Silbernitratlösung chlorfrei gemachter) Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (stärkere Säure könnte das Röllchen wegen zu heftiger Wirkung zerreißen) bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure, wobei einem Stossen der Flüssigkeit wohl durch Einwerfen eines Kohlenplitters oder besser eines völlig verkohlten Pfefferkorns oder Wickenkorns oder einer verkohlten Erbse entgegengewirkt wird.³⁾

Abnehmen des Kolbens mit einer Holzklemme vom Feuer, vorsichtiges Abgiessen der Silberlösung in eine Porzellanschale oder einen Porzellantassenkopf, Aufgiessen von vorher zum Kochen erhitzter stärkerer Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., Kochen während 10 Minuten und Wiederholung des Abgiessens der Lösung und des 10 Minuten langen Kochens mit neuer, vorher erhitzter starker Salpetersäure, wenn der Goldgehalt über 750 Tausendstel, wo dann nach Kandelhardt's Erfahrungen⁴⁾ nur ein so geringer Silberrückstand im Golde bleibt, dass derselbe durch den Goldverlust beim Abtreiben ausgeglichen wird und ein richtiges Resultat erfolgt.

Vornahme des Erhitzens eines einzelnen Kölbchens in einem dreifüssigen Gestelle mit Handhabe über der Lampe oder auf glühenden

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 191. 2) Ebend. 1887, S. 200 (Torrey). 3) Polyt. Centralbl. 1857, S. 314. B. u. h. Ztg. 1861, S. 407. 4) Schlösser, Münztechnik 1884, S. 85, 90.

Kohlen; mehrerer Kolben auf einer runden, auf ein Kohlenbecken gestellten Blechscheibe mit sandgefüllten Vertiefungen an der Peripherie und Ständer in der Mitte mit Zwingen zum Festhalten der Hälse; oder auf einem transportablen Gestelle mit Gasrohr und Brennern darauf, welche seitliche Flammenstrahlen entlassen, oder auf einem feststehenden Levol'schen Gaserhitzungsapparate. Matthey und Johnson's¹⁾ Platinapparat gestattet das Kochen vieler Röllchen (10—100 Stück) in kleinen fingerhutähnlichen Platintiegeln, welche in die Säure eingesenkt werden, bei grosser Reinlichkeit, bequemerer Arbeit und Ersparung an Säure. — Tookey²⁾ erhitzt in einer Platinröhre.

Beim Lösen des Silbers in Salpetersäure erzeugt sich salpetrige Säure, welche, solange noch Silber vorhanden ist, das Gold nicht angreift, wohl aber, wenn sich dieselbe noch nach Entfernung des Silbers entwickelt, etwa durch Einwirkung des Holzkohlensplitters auf die Salpetersäure, wenn ersterer noch Holzmaterie enthält. Man vermeidet deshalb am besten einen solchen Kohlezusatz. Selenhaltige Salpetersäure kann zu bedeutenden Verlusten führen, da Selensäure das Gold angreift.³⁾

g) Abspülen der Röllchen. Abgiessen der Säure nach dem letzten Kochen, langsames Einfliessenlassen von heissem destillirten Wasser aus der in den Kolbenhals eingesteckten Schnauze eines kupfernen Kessels oder besser einer gläsernen Kanne unter beständigem Drehen des Kolbens, bis der Bauch zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt ist, Abgiessen des Wassers, Wiederholung dieser Operation noch zweimal, damit Röllchen und Wände von Silbernitrat befreit werden, vollständiges Füllen des Kolbens zum vierten Male mit kaltem Wasser, Aufhalten eines innen glatten unglasirten Thontiegelchens, Porzellantiegelchens oder eines Tassenkopfes auf die Kolbenmündung, langsames Umkehren des Kolbens, wobei das Röllchen allmählich herabgleitet, seitliches Abziehen des Kolbens und möglichst vollständiges Abgiessen des mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagirenden Wassers aus dem Tiegel.

h) Trocknen und Glühen der Röllchen. Entweder Austrocknen der bedeckten Tiegel vor der Muffelmündung oder in einer die Tiegel aufnehmenden, mit runden Löchern versehenen Blechplatte, deren Füsse auf einer von unten durch glühende Kohlen erhitzten Blechplatte stehen, dann allmähliches Versetzen der matten porösen braunen Röllchen im Muffelofen in starke Hitze, wobei sie Glanz und Farbe des Goldes annehmen müssen, worauf die Tiegel herausgenommen werden.

i) Auswägen der Röllchen. Erkaltenlassen und rasches Wägen der Röllchen, welche leicht Gase absorbiren, indem man Probe und Gegenprobe auf je eine Waagschale bringt, wenn sie stimmen (bei Ober- und Unterproben von einem Barren können Differenzen vorkommen), beide zusammen bis auf $\frac{2}{10}$ Tausendstel auswiegt und so den Gehalt in Tausendtheilen erfährt. Von dem Gehalte der Ober- und Unterprobe nimmt man das Mittel (bei Silberfeinproben pflegt man den niedrigsten Gehalt anzugeben, S. 95). Nach Rose⁴⁾ lässt sich der Goldgehalt mit einer Genauigkeit von 0,02 für 1000 bestimmen.

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 325.

2) Dingl. polyt Journ. 197, 93. B. u. h. Ztg. 1870, S. 283.

3) Chem. News 1890, 61, 100 (Warren).

4) B. u. h. Ztg. 1894, S. 16.

Ein Goldverlust findet beim Abtreiben theils durch Verflüchtigung von Gold mit anderen Metallen, theils durch Kapellenzug (S. 92) statt, und soll derselbe nach Kandelhardt (S. 109) durch einen Silberückstand in den Röllchen ausgeglichen werden, was aber nach Rössler¹⁾ nicht unter allen Umständen zutrifft, indem Differenzen zwischen dem gefundenen und effectiven Goldgehalte entstehen können durch kühleres oder heisseres Abtreiben und bei verschiedenen Legirungsverhältnissen. (Silberückhalt in den Röllchen bei $2\frac{1}{2}$ Silber auf 1 Gold bei 3maligem Kochen nach Kandelhardt's Methode 1 Tausendstel, bei weniger scharfem Kochen 1,5—2,5 Tausendstel, bei einmaligem Kochen bis 5 Tausendstel). Der Goldverlust beim Abtreiben steigt nach Rössler mit der Menge des Bleies (beim Abtreiben von $\frac{1}{4}$ g Gold mit 1—2 g Blei Verlust nur Bruchtheile eines Tausendstels, bei 4—8 g Blei über 2 Tausendstel unter Berücksichtigung eines Silberückstandes von nahezu 1 Tausendstel), mit abnehmender Grösse des Goldkornes (also auch bei kleineren Einwaagen) und mit abnehmender Silbermenge (Verlust nach Rössler von reinem Golde 1—3 Tausendstel beim Abtreiben mit der 4fachen Menge Silber; bei über der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Silber beginnt der Silberückhalt zu überwiegen, und bei vielfacher Menge erscheint derselbe fast als Ueberschuss), wonach unter sonst gleichen Verhältnissen geringhaltige Goldproben beim Abtreiben mit viel Blei etwas schlechter auskommen, als hochhaltige und, wenn Goldverlust und Silberückhalt sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt.

Eine englische Commission²⁾ hat Probeplatten mit genau bestimmtem Goldgehalte von verschiedenen Münzen untersuchen lassen und haben die Fehler $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{2}{10000}$ Proc. des Probirgutes betragen. — Nach Carpentier³⁾ gestattet die Probe eine Genauigkeit von 0,03 Proc., indem sowohl beim Abtreiben (zu viel Blei und zu hohe Temperatur), als auch bei der Scheidung mit Salpetersäure Verluste eintreten, auch beim Ausglühen der Röllchen über 1200° Verluste von 0,03—0,1 Proc. Es kann ein grösserer Silberückhalt beim Golde bleiben, z. B. bei Anwendung von zu wenig Silber, zu verdünnter Säure u. s. w. Auch Torrey⁴⁾ hat auf die Quellen der Verluste hingewiesen und Mittel zu deren Beseitigung angegeben.

Zur Ermittlung der Goldverluste macht man in den Vereinigten Staaten⁵⁾ eine Gegenprobe mit reinem Gold⁶⁾, welches, wie die Hauptprobe, mit derselben Menge Silber beschickt, abgetrieben und mit Salpetersäure behandelt wird. Bei eintretender Gewichtsveränderung des angewandten Goldes lassen sich Rückschlüsse, ob die Hitze beim Abtreiben, die Säurestärke u. s. w. daran Schuld, ziehen und können die Einflüsse in Rechnung gebracht werden. Nach Rose⁷⁾ liegt die Menge des verflüchtigten Goldes zwischen 0,5 und 0,1 für 1000.

Platin macht das Goldsilberkorn nach dem Abtreiben oberflächlich krystallinisch, feinflöcherig, rauh, bei viel Platin grau; zu entfernen durch Abtreiben des nach der Scheidung erfolgten gewogenen Röllchens mit 8fachem Silberzusatz und Blei und Behandlung des erfolgten Kornes mit Salpetersäure so oft, bis das Gewicht des Röllchens constant bleibt und Platin mit dem Silber sich nicht mehr auflöst.⁸⁾ Oder man kocht die Legirung nach der Quartation (4 Ag:1 Au und Pt) dreimal mit concentrirter Schwefelsäure, wägt den Rückstand (Au, Pt), löst in Königswasser und fällt das Gold durch Eisenchlorür. — Rhodium und Iridium erzeugen auf dem Goldsilberkorne vom Abtreiben schwarze Flecke; bei grösserem Iridgehalte zerfallen die Röllchen, und es zeigt sich zwischen dem Golde schwarzes

Einfluss
fremder
Metalle

1) Dingl. polyt. Journ. 206, 185. B. u. h. Ztg. 1873, S. 26. 2) Report of the British Association 1875, p. 127. 3) B. u. h. Ztg. 1890, S. 122. 4) Ebend. 1887, S. 200. 5) Eisenzeitung 1892, S. 808. 6) B. u. h. Ztg. 1891, S. 277. 7) Ebend. 1894, S. 16. 8) Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure in Fresen. Ztschr. 1874, S. 369. B. u. h. Ztg. 1845, S. 145.

Iridpulver; dann Weglösen des Goldes durch Königswasser und Fällen desselben durch Eisenvitriol.

d'Hennin¹⁾ will das Iridium durch Schmelzen von 12,5 g iridhaltigem Golde mit 3 g arsensaurem Natron, 18 g schwarzem Flusse und 20 g Fluss aus einem Gemenge von Borax, Weinstein, Bleiglätte und Kohle in einer Eisen- und Arsen enthaltenden Speise abscheiden, während sich Gold und Silber im Blei ansammeln.

Palladium geht mit dem 3fachen Silber in Lösung. Schon 0,025 Proc. Blei machen das Gold spröde.

Güldisch-
probe.

B. Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe).

Nehmen einer Aushiebprobe (Barrenprobe) oben und unten vom Barren (etwa 5 g) an entgegengesetzten Seiten, doppelte Einwaage von zusammen 1000 Theilen nach dem Silberprobirgewichte (jedesmal 500 Tausendstel = 0,5 g) (auch wägt man wohl bei goldhaltigem Brand-silber 5—20 g ein), Abtreiben nöthigenfalls mit der 8fachen Menge Silber (S. 160) und der nach der Vorprobe (z. B. Strichprobe) sich ergebenden, aus Tabelle II (S. 107) ersichtlichen Menge Blei im Münzofen (S. 30), Ausplatten des Kornes durch Hammer oder Walzwerk oder nicht, einmaliges Kochen im Kolben (S. 109) mit 6—8 mm weitem Halse bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei geringem Goldgehalte, bei grösserem, z. B. 100 Tausendstel, mit solcher von 1,3 spec. Gew. — (dann bei reicherem Material beim Abtreiben minder weisses und weniger leicht spratzendes Korn, bei einem Platingehalte krystallinisch, graulich und mit flachen Rändern, dann das Gold nochmals mit der 8fachen Menge Silber und der 3fachen Menge Blei abzutreiben, mit Säure zu kochen und Wiederholung dieser Operationen bis zum Erfolge eines constanten Gewichtes des Staubgoldes). — Verhütung des Stossens durch ein eingeworfenes verkohltes Pfefferkorn u. s. w. (S. 109), Absetzenlassen des Staubgoldes in dem in ein drehbares Stativ eingesetzten Kolben, klares Abgiessen der Säure in eine Porzellanschale oder einen Tassenkopf, dreimaliges Spülen des Goldes mit kochendem destillirten Wasser, Umkippen des mit kaltem Wasser gefüllten Kolbens in ein kleines Porzellanschälchen oder einen kleinen glatten unglasirten Tiegel, indem man einen umgekippten Kolben nach dem andern in das rotirende Gestell stellt, bis das Gold sich in den Tiegeln abgesetzt hat, vorsichtiges seitliches Abziehen des Kolbens²⁾, Abgiessen des Wassers aus den Tiegeln an einem Glasstäbchen, Wegsaugen rückständigen Wassers durch etwas Filtrirpapier, Trocknen und sehr starkes Glühen des Tiegels, damit die Goldtheilchen zusammensintern zu einer zusammenhängenden Masse; Auswägen auf Zehntel-Tausendtheile (0,2 Tausendstel nicht mehr scheidewürdig, erst von 0,5 Tausendstel an). Man kocht auch wohl Legirungen mit unter 100 Tausendstel Gold zuerst mit Säure von 1,2 spec. Gew. bis zur Lösung, dann mit solcher von 1,3 spec. Gew. etwa 10 Minuten.

Eine Goldbestimmung lässt sich auch mit der Volhard'schen Rhodan-silberprobe verbinden (S. 100). v. Jüptner³⁾ schmilzt goldreichere Goldsilber-legirungen mit der 5—8fachen Menge Zink zusammen und löst in Salpetersäure, wobei das Gold zurückbleibt.

1) Dingl. polyt. Journ. 137, 443. 2) Der enge Hals der u. A. von Marquardt in Bonn zu beziehenden Goldprobenkolben verhütet ein den Goldstaub sonst leicht aufrührendes Eindringen von Luft beim Abziehen. 3) Fresen. Ztschr. 1879, S. 104. B. u. h. Ztg. 1879, S. 187.

II. Quartationsprobe mit Cadmium.¹⁾

Verfahren.

Hineinthun von 500 Tausendtheilen der Legirung (doppelt abgewogen) mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Cadmiumblechschneitzeln in vorher über der Gas- oder Spiritusflamme in einem Porzellantiegel geschmolzenes Cyankalium, Erhalten der Schmelzhitze während einiger Minuten, Abkühlenlassen des Tiegels, Fassen desselben mit einer Pincette zum Einstellen in heisses Wasser behufs Weglösung des Cyankaliums, Abspülen des Königs, Erhitzen der beiden Könige zusammen in einem langhalsigen Goldkölbchen während 1 Stunde mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Abgiessen der Lösung, nochmaliges Kochen während 10 Minuten mit starker Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., Auskochen 5 Minuten lang mit Wasser zum Weglösen des Cadmiumsalzes, Abgiessen des Wassers, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kölbchens in einen kleinen Thontiegel, Entfernung des Wassers aus demselben durch Abgiessen und des Restes mit Filtrirpapier, Trocknen und Glühen des Goldes.

Die Probe ist anwendbar bei Goldsilber- und Goldsilberkupfer-Legirungen, und erspart man dabei das bei der Quartationsprobe mit Silber erforderliche Abtreiben (S. 106) zur Entfernung des Kupfers, indem sich dasselbe mit dem Silber und Cadmium in Salpetersäure löst. Bei einem ungefähr bekannten Goldgehalte genügt die $2\frac{1}{2}$ fache Menge fremder Metalle (Silber, Kupfer, Cadmium) zur Erhaltung eines zusammenhängenden Goldkornes, und braucht man dann nur jene Menge Cadmium zuzusetzen, welche zu dem $2\frac{1}{2}$ fachen Gewichte der in Lösung gehenden Metalle fehlt. Die Cadmiumlegirung ist spröde und lässt sich deshalb nicht auswalzen, daher das erforderliche längere Kochen des Kornes mit der Säure. Wesentlich ist das Auskochen des mit der Säure behandelten Königs mit Wasser zur Entfernung des Cadmiumsalzes. — Whitehead²⁾ wendet ein Verfahren mit Cadmium zur Bestimmung kleiner Mengen Silber in Gold an, welches Kupfer oder Platin in beträchtlicher Menge enthält.

III. Elektrolytische Probe.³⁾

Verfahren.

Versetzen einer Lösung von Goldchlorid mit 0,1446 g Gold mit 10—20 ccm Schwefelnatriumlösung und 100 ccm Wasser, Niederschlagen des Goldes durch einen Strom von 2,6 ccm Knallgas pro Minute auf Platin, von welchem sich das Gold durch eine verdünnte Lösung von Cyankalium weglösen lässt. Auch überzieht man wohl die Platinelektrode mit Silber und löst das Gold durch Königswasser weg.

Feingold kann durch elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt werden.⁴⁾

V. Platin.

38. Erze.⁵⁾ Gediiegen Platin, fast stets mit Platinmetallen (Rh, Ir, Pd, Ru, Os), mit edlen (Au) und unedlen Metallen (Fe, Cu) verbunden und im Gemenge mit Osmirid, erdigen und metallischen Mineralien.

Erze.

39. Platinerzproben. Die Untersuchung kann geschehen durch

Erzproben.

A) Trockene Proben⁶⁾, welche sich auf folgende Bestimmungen erstrecken:

Umfang der Proben.

1) Oesterr. Ztschr. 1879, Nr. 50; 1880, Nr. 14 (v. Jüptner); 1881, Nr. 3 (Balling). Dingt. polyt. Journ. 236, 323 (Kraus). B. u. h. Ztg. 1880, S. 152 (Balling), 158 (v. Jüptner). Bestimmung von Gold, Cadmium und Zinn in Legirungen in Iron 1892, Nr. 1003, p. 296. B. u. h. Ztg. 1892, S. 193. 2) Ebend. 1892, S. 40. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 779. B. u. h. Ztg. 1891, S. 276 (Smith); 1893, S. 108 (Rüdorff). Classen, Elektrolyse 1892, S. 98. 4) B. u. h. Ztg. 1891, S. 184 (Hampe). 5) Domeyko, c. l. S. 548. 6) Muspratt's Chem. 4. Aufl. Art. Platin.

1. Sandgehalt. Mengen von 2 g Erz mit 10 g granulirtem Silber in einem mit geschmolzenem Borax ausglasirten Thontiegel, Ueberdecken mit 10 g Boraxglas und darauf ein Stückchen Holzkohle; Schmelzen und Wägen des Regulus, dessen Gewichts-differenz von Erze unter Berücksichtigung des Silberzusatzes den Sandgehalt angiebt.

2. Goldgehalt. Erhitzen von 10 g Erz während einiger Stunden mit Quecksilber, Auswaschen mit heissem Quecksilber und Destilliren des Goldamalgame in einer kleinen Retorte.

3. Platingehalt. Verbleien des Platins durch Schmelzen von 50 g Erz mit 75 g Kornblei, 50 g Bleiglanz, 10—15 g Borax, Hinzufügen von 50 g Glätte zur geschmolzenen Masse (oder Schmelzen von 20 g Erz mit 15 g Borax, 30 g Soda, 1 g Kohlenpulver und 50 g Glätte), Erkaltēlassen, Trennen des Bleiregulus von dem darüber befindlichen Steine (Schwefelungen von Kupfer, Eisen und Blei) und dem darunter sitzenden Osmiridium, Verschlacken des Bleikönigs, wenn er zu gross, mit etwas Borax auf einem Ansiedescherben (S. 40), Abtreiben desselben bei möglichst hoher Temperatur auf der Kapelle und Reinigen des zurückbleibenden Platins mit noch 6—7 Proc. Blei durch Schmelzen im Kalktiegel mit Leuchtgas und Sauerstoff.

Verfahren.

B) Nasse Probe. Behandeln von 5—10 g Erz mit Salzsäure, Auswaschen des Rückstandes, Digeriren desselben mit Königswasser während 8—12 Stunden, Abfiltriren der platinhaltigen Lösung vom Rückstande (Sand, Osmirid), Eindampfen derselben fast zur Trockne, Hinzufügen von absolutem Alkohol und Salmiaklösung, Filtriren, Auswaschen und Trocknen des gelben Platinsalmiaks, Glühen desselben und Wägen des Platinschwammes; bei einem Goldgehalte Fällen desselben aus dem Filtrate vom Platinsalmiak durch Eisenvitriol, Digeriren des Fällgoldes mit Salzsäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Zusammenschmelzen mit etwas Boraxglas. — Elektrolytisch¹⁾ lässt sich Platin aus seinen verdünnten, mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach angesäuerten oder mit Ammoniumoxalat versetzten Lösungen unter gelindem Erwärmen bei einem Strome von 1 Bunsen'schen Element oder 0,01—0,03 Ampère ausscheiden. Smith fügt zur Platinlösung 30 ccm Dinatriumphosphat, 5 ccm Phosphorsäure, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert mit einem Strome von 0,2—0,8 ccm Knallgas in der Minute auf einen mit Kupfer überzogenen Platinkegel. Iridium wird nicht niedergeschlagen, wohl aber aus Chlordoppelsalzen mit Natrium und Ammonium bei schwachem Strome.²⁾ — Oder Auflösen von Platinchlorid in Wasser, Zusatz der 30fachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Natriumphosphat und -Borat, Erhitzen zum Kochen, Zusatz von Salmiak u. s. w.

40. Platinlegirungen. Diese können sein:

Verfahren.

1. Gold und Platin. Abtreiben mit der dreifachen Menge Silber und hinreichend Blei zur Entfernung eines etwaigen Kupfergehaltes (8—30faches Blei bei Kupfergehalten von 200—500 Tausendsteln und mehr), Behandlung des ausgeplatteten Kornes mit Salpetersäure, wie bei der Goldprobe (S. 109), wobei sich Platin mit dem

1) Classen, Elektrolyse 1892, S. 96. Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 455. Strecker, Fortschr. d. Elektrotechnik. Vierteljahrsber. 1888, Heft 3, S. 315. 2) Chem.-Ztg., Rep. 1887, Nr. 25.

Silber löst und Gold zurückbleibt; Ausscheiden des Silbers aus der Lösung durch Kochsalz und Fällen aus dem Filtrate von Platinsalmiak u. s. w. (S. 114). — Bei grösserem Goldgehalte Lösen in Königswasser und Trennen nach S. 114 wie bei Erzen.

Legirungen von Platingold und von solchem mit Kupfer haben wegen Saigerung an verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung.¹⁾ Ein Thalliumgehalt (schon 0.5 Proc.) macht Platin spröde.²⁾

2. Silber und Platin. Nach d'Arcet³⁾: Abtreiben von 0,5 g mit der hinreichenden Bleimenge zur Entfernung eines Kupfergehaltes und mit so viel Silber (durch eine Vorprobe zu ermitteln), dass auf 1 Theil Platin 2 Theile Silber kommen, Ausplatten der Legirung, 2 maliges Kochen (10—12 Min.) mit concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., wobei Platin als Röllchen, bei mehr Silber als Pulver zurückbleibt, Aussüssen mit heissem Wasser, Trocknen, Glühen, Wägen.

Verfahren.

Nach Riemsdijk⁴⁾ erfolgen genauere Resultate, wenn man die 5fache Silbermenge anwendet und das Korn nur $\frac{1}{4}$ Stunde mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Zur Bestimmung des Silberückhaltes im Platin löst man in Königswasser, verdampft, zieht aus dem platinhaltigen Chlorsilber letzteres mit Ammoniak aus und fällt das Chlorsilber mit Salpetersäure.

3. Silber, Gold und Platin. Abtreiben von 200 mg Legirung mit so viel Silber, z. B. 100 mg, dass auf 1 Theil Gold 3 Theile Silber kommen, und mit Blei zur Entfernung der unedlen Metalle, Ausplatten des Königs unter wiederholtem Glühen, Herstellung der Röllchenform, Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, Auswaschen, Glühen und Wägen des Rückstandes, wo dann die Differenz aus dem vorhandenen und zugesetzten Silber besteht; Abtreiben des Gold, Platin und Osmirid enthaltenden Rückstandes mit Blei und wenigstens dem 12fachen vom Platin Silber (weniger Silber bewirkt einen Platinrückstand, mehr einen pulverförmigen Rückstand statt Röllchens), Herstellung eines Röllchens, Kochen mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. und dann von 1,26 spec. Gew., Waschen und Glühen des Rückstandes (Gold und Osmirid), Bestimmung des gelösten Platins aus der Differenz; Digeriren des Rückstandes mit Königswasser und Fällen des Goldes mit Eisenvitriol, während Osmirid zurückbleibt. Dauer zweier Proben circa 3 Stunden. Für goldhaltige Platinsilberlegirungen giebt nach Riemsdijk das d'Arcet'sche Verfahren nur annähernde Resultate.

Verfahren.

Aufschliessen⁵⁾ iridhaltigen Platins durch Schmelzen mit Zink, Weglösen des letzteren mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Königswasser.

4. Gold, Osmirid und Platin.⁶⁾ Abtreiben von 100—200 mg Legirung mit der 3fachen Menge Silber vom Goldgehalt und mit Blei, Kochen des erfolgenden, in Röllchenform gebrachten Königs mit concentrirter Schwefelsäure zur Ausziehung des Silbers, Glühen des ausgewaschenen Rückstandes, Wägen, Legiren mit der 12fachen Menge Silber vom Platingehalt, Abtreiben mit Blei, Behandeln des in Röllchenform gebrachten Königs mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., dann mit solcher von 1,26 spec. Gew., wobei Gold und Osmirid im Rück-

1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 405 (Matthey). 2) Ebend. 1887, S. 297 (Warren). 3) Karsten's Archiv, 1 R. 11, 56. 4) B. u. h. Ztg. 1886, S. 213. 5) Ebend. 1887, S. 52 (Reinhardt). Iridium in Münzmetallen in B. u. h. Ztg. 1887, S. 255. 6) Ebend. 1879, S. 372 (Perry).

stande bleiben und Platin sich aus der Differenz ergibt; Ausziehen des Goldes aus dem Rückstande durch Königswasser, wo dann Osmirid zurückbleibt.

VI. Nickel (und Kobalt).

Erze. 41. **Erze.**¹⁾ KupfERNickel NiAs mit 44 Ni, Antimonnickel NiSb mit 31,4 Ni, Weissnickelkies NiAs₂ mit 28,2 Ni, Nickelkies (Haarkies) NiS mit 64,5 Ni, Nickelspiessglanzerz NiSbS mit 27,6 Ni, Arsennickelglanz NiAsS mit 35,1 Ni, Nickelsilicate als Revdanskite und Garnierit mit 10—20 Ni, Nickelblüthe Ni₃As₂O₈ + 8 H₂O mit 29,5 Ni, nickelhaltige Schwefel-, Kupfer- und Magnetkiese.

Theorie. 42. **Trockene Probe** (Plattner'sche Probe). Beruht auf der Herstellung constanter Verbindungen von Ni₂As und Co₂As mit resp. 60,7 Ni und 61,1 Co und Verschlackung derselben in einer gewissen Reihenfolge mittelst Borax, nachdem andere fremde Beimengungen vorher beseitigt sind. Ein Gehalt an Kupfer, Blei, Wismuth und Antimon bedingt Modificationen.

A) Kupferfreie Substanzen:

Manipulationen.

1. Einwägen von so viel Probirgut, dass demnächst die Könige von Ni₂As und Co₂As 10—15 Probirpfund (0,4—0,6 g) wiegen, also von armen Substanzen etwa 1 Ctr. (5 g), von mittelreichen 30—50 Pfd. (1,5—2,5 g) und von reichen 10—12 Pfd. (0,5—0,6 g).

2. Rösten von Schwefelmetalle enthaltenden Substanzen mit Kohle und kohlensaurem Ammonium (S. 14) vollständig, weil sonst die Körner beim Verschlacken mit Borax demnächst sprühen; Entbehrlichkeit der Röstung bei schwefelfreien Substanzen.

Schmelzen von 1 Ctr. (5 g) Erz, welches durch Rösten nicht zerlegbare Sulfate (Gyps, Schwerspath u. s. w.) enthält, mit 2—3 Ctr. (10—15 g) Borax, 1—2 Ctr. (5—10 g) Glas und 10 Pfd. (0,5 g) Colophonium bei Kochsalzdecke in einer Kupfertute auf (spröden) Rohstein (S. 68), Todtrösten desselben; Verhütung einer Nickelverschlackung, wenn Nickel nicht an Schwefel oder Arsen gebunden war, durch Zusatz von 10—30 Pfd. (0,5—1,5 g) Arsen.

3. **Arseniciren.** Inniges Zusammenreiben des Röstgutes mit der 1—1½ fachen Menge Arsen (Fliegenstein) in einer eisernen Reibschale und Erhitzen in einer bedeckten Kupfertute (Fig. 61, S. 41) so lange (10—15 Minuten) in der gelbrothglühenden Muffel, bis sich Arsenflamme und Arsendämpfe an der Tutenmündung nicht mehr zeigen, wo dann die im Röstgute enthaltenen Metalloxyde von einem Theile Arsen reducirt und von einem andern Theile in nicht constant zusammengesetzte Arsenmetalle (von Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w.) verwandelt und entweder nur gesintert (besonders bei kobaltreichen Geschicken) oder geschmolzen sind.

Schwefelfreie und arsenreiche Substanzen, welche mehr Arsen als zur Bildung von Co₂As und Ni₂As erforderlich enthalten, bedürfen keiner Röstung und keines Arsenicirens. Legirungen (Argentan, Nickelmünzen, nickelhaltiges Schwarzkupfer u. s. w.) müssen ausgeplattet und mehrmals mit

1) Domeyko, c. l. S. 518.

gleicher Menge Arsen arsenicirt werden, desgleichen kobaltreichere Substanzen (z. B. Gemenge von auf nassem Wege gefälltem Nickel- und Kobaltoxyd).

4. Reducirend-solvirendes Schmelzen zur Ansammlung der Arsenmetalle als Speisekönig (Arseneisen, Arsennickel, Arsenkobalt) und zur Verschlackung von Erden und fremden Oxyden unter Verflüchtigung von Zink und theilweise von Antimon. Zusatz zu der Masse in der unversehrten Tute von 2—2 $\frac{1}{2}$ Ctr. (10—12,5 g) Pottasche und Mehl (S. 47), darauf ein Probirlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glaspulver, Kochsalzdecke und Stückchen Kohle; Schmelzen bei geschlossener Muffelmündung und bei bis hoch an die Tuten gelegten Holzkohlen nach dem Abflammen etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden bei starker Gelbrothgluth oder Schmelzen im Windofen. Herausnehmen, Abkühlenlassen und sehr vorsichtiges Entschlacken des spröden Königs.

Vorkommende Modificationen:

a) Zusatz von Eisenfeile schon beim Arseniciren, und zwar 10—15 Pfd. (0,5—0,75 g) bei kobaltreichen strengflüssigen Substanzen, 1—4 Pfd. (0,05—0,20 g) bei eisenfreien oder eisenarmen Substanzen zur demnächstigen Verhütung einer zu frühen Kobaltverschlackung durch Borax; beim Schmelzen 10—15 Pfd. (0,5 bis 0,75 g), seltener bis 25 Pfd. (1,25 g) Eisen in Gestalt eines dicken Eisendrahtstückes bei Anwesenheit von Blei (oder Schmelzen im eisernen Tiegel, wobei sich der Eisenverbrauch besser regulirt), wo sich das Blei dann an dem Speisekönige abscheidet und sich ergibt durch Wägen von Blei und Speise zusammen, Abschneiden des ersteren und Wiederwägen. Bei Anwesenheit von Wismuth würde sich dieses als sprödes, von dem spröden Speisekönige nicht zu trennendes Metall an letzterem abscheiden, dann Zusatz von 10—12 Pfd. (0,5—0,6 g) Kornblei zur Beschickung, wo sich dann eine geschmeidige, abschneidbare Legirung von beiden Metallen am Speisekorne ansetzt; der Wismuthgehalt ergibt sich ungefähr nach Abrechnung des zugesetzten Kornbleies minus 4 Proc. Verlust.

b) Arseniciren und Schmelzen in einer Operation. Zusammenreiben des Röstgutes mit Arsen wie oben, Einwickeln der Masse in einen Sodapapiercylinder, der über einem Holzstäbchen von 16 mm Durchmesser erzeugt und der umgebogene Rand mit Lack geschlossen ist, festes Eindrücken des Cylinders in eine Kupfertute, darauf 3 Ctr. (15 g) schwarzer Fluss (S. 46), 1 Löffelchen voll Borax, 1 Löffelchen voll Glas, 3 Ctr. (15 g) Kochsalz und ein Kohlenstückchen, wobei genaue Resultate erfolgen. — Oder: Zusammenreiben des Röstgutes mit gleicher Menge Arsen und 15 Proc. Arseneisen (Fe, As) und Schmelzen mit obigen Zuschlägen.

5. Verschlacken des Arseneisens. Einlegen von Holzkohlen ringsum in die Muffel, Einsetzen von einem oder zwei Gaarscherben (Fig. 57, S. 40) in die Mitte der Muffel, Schliessen derselben, Weissglühendmachen der Scherben bei starker Feuerung, Einsetzen von 30—40 Pfd. (1,5—2 g) Boraxglas mittelst eines eisernen Löffels oder in einem Skarnitzel in die Scherben, Schmelzen des Borax bei geschlossener Muffelmündung, Einsetzen des Speisekönigs mittelst gekrümmter Backenkluft (Fig. 66, S. 45), möglichst rasches Einschmelzen desselben bei geschlossener Muffelmündung in sehr hoher Temperatur (bei niedrigerer Temperatur und zu langem Einschmelzen verschlackt sich auch Kobalt), Öffnen der nur mit einer niedrigen Kohle zu versehenden Muffelmündung behufs Luftzutritts, wobei Arseneisen unter treibender Bewegung in basisches Eisenarseniat übergeht, dieses den König mit einer Haut oder mit Schuppen überzieht (das Schuppen des Königs) und vom Borax so lange aufgelöst wird, bis der trübe gegangene König blank erscheint, wo dann diese Operation beendigt ist; Heraus-

nehmen des Scherbens mit der Backenkluft, eben Eintauchen seiner Unterfläche in Wasser und erst des ganzen Scherbens, wenn nichts Glühendes mehr darauf zu bemerken ist; bei richtigen Proben: Korn blank, Schlacke schwarz oder grün mit einem Anfluge von Blau am Rande, wo man dann sicher ist, dass alles Eisen entfernt.

Modificationen: Bei eisenreichen Königen wiederholtes Aufsetzen des Königs in frischen Borax, wenn dieser gesättigt ist, steif wird und der König nicht mehr treibt; Abscheidung von kupferrothen Schüppchen von Eisenarseniat aus stark gesättigtem Borax; Eintritt grösserer Verschlackung von Kobalt (stark blauer Schlacke), wenn die Temperatur zu niedrig oder die Verschlackung zu weit fortgesetzt oder wenn kein oder nur wenig Eisen im Könige war (S. 117).

6. Desarseniciren. Verflüchtigung eines Ueberschusses von Arsen durch Erhitzen des Königs in einem kleinen bedeckten Bleischerben (Fig. 58, S. 40) zwischen Kohlenstaub in der gelbrothglühenden Muffel $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde zur Herstellung constanter Verbindungen von $\text{Ni}_2 \text{As}$ und $\text{Co}_2 \text{As}$, Wägen des erkalteten Kornes und Wiederholung des Glühens bis zum constanten Gewichte von $\text{Co}_2 \text{As} + \text{Ni}_2 \text{As}$.

7. Verschlacken des Halbarsenkobalts. Verfahren wie beim Verschlacken des Arseneisens (S. 117), aber bei noch höherer Temperatur, wobei während der Kobaltverschlackung der ruhige König blank bleibt; Unterbrechung des Processes, sobald über die Oberfläche des Kornes Schüppchen von basischem Nickelarseniate eilen; Herausnehmen und Abkühlen des Scherbens wie beim Verschlacken des Arseneisens (S. 118), wo dann bei gut gerathener Probe das blanke weisse Korn oberflächlich grüne Fleckchen von Nickelarseniat zeigt, die Schlacke blau mit einem Stiche ins Violette ist (vom Blau des Kobalts und dem Braun des Nickels) und an der Stelle, wo das Korn gelegen hat, sich ein grünes Fleckchen zeigt; Wägen des aus $\text{Ni}_2 \text{As}$ bestehenden Kornes, Berechnen des Nickelgehaltes (S. 116) daraus, dann Bestimmung des $\text{Co}_2 \text{As}$ aus der Differenz von $\text{Co}_2 \text{As} + \text{Ni}_2 \text{As}$.

B) Kupferhaltige Substanzen.

Ein Kupfergehalt¹⁾ bleibt beim $\text{Ni}_2 \text{As}$ als constante Verbindung von $\text{Cu}_3 \text{As}$ zurück und kann nach Plattner's Methode, wenn der

1. Kupfergehalt gering und den Gehalt an Nickel nicht übersteigt, ermittelt werden durch Versetzen des gewogenen Kornes ($\text{Ni}_2 \text{As} + \text{Cu}_3 \text{As}$) mit der 6—8fachen Menge genau gewogenen Goldes (zur demnächstigen Verhütung der Kupferverschlackung) in einem Skarnitzel, Aufsetzen desselben in auf einem Gaarscherben geschmolzenes Phosphorsalz, welches bei offener Muffel kräftiger als Borax das gebildete Nickelarseniat mit gelbbrauner Farbe und bei schuppendem oder trübgehendem Korne verschlackt; Fortsetzung des Oxydationsprocesses, wenn nöthig, unter Erneuerung des gesättigten Phosphorsalzes, bis der König blank erscheint, wo dann das Nickel verschlackt ist und dann später der König nicht mehr raucht (Kennzeichen für die völlige Verflüchtigung des Arsens); Auswägen der zurückbleibenden Legirung von Au und Cu, Berechnen des Kupfers, durch Ab-

Verbleib des Kupfers.

Kupferarme Substanzen.

1) B. u. h. Ztg. 1866, S. 24; 1868, S. 94 (Kleinschmidt); 1877, S. 88 (Schweder).

ziehen des zugesetzten Goldes erhalten, auf Cu_3As mit 71,7 Proc. Cu, Abziehen desselben vom Gesamtgewichte des $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$, und Erfolg von Ni_2As , aus dem der Nickelgehalt nach S. 116 zu berechnen.

Diese Probe wird mit steigendem Kupfergehalte unsicherer, indem sich während der Verschlackung der letzten Antheile von Nickelarseniat auch schon Kupfer verschlackt, weshalb man

2. bei grösserem Kupfergehalte den nassen Weg mit zu Hilfe nimmt nach folgenden Methoden:

Kupfer-
reiche Sub-
stanzen.

a) Auflösen des aus Ni_2As und Cu_3As bestehenden Königs in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Digeriren des Rückstandes mit wässriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterer, Füllen von Kupfer und Arsen (auch Antimon) durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Ausziehen des Schwefelarsens (und Schwefelantimons) mit warmer Schwefelnatriumlösung, Trocknen des ausgewaschenen Rückstandes im Filter im Röstscherbren vor der Muffelmündung, dann Glühen unter der Muffel, Aufreiben und starkes Erhitzen des Kupfersulfates, zuletzt unter Zusatz von kohlen-saurem Ammonium, Wägen des erzeugten Kupferoxydes, Berechnen auf Cu_3As , Abziehen desselben von $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$ zur Ermittlung des Ni_2As (Patera).

b) Auflösen des Erzes u. s. w. und Füllen des Kupfers auf galvanischem Wege (S. 72), der dann bleibenden Lösung durch Aetzkali, Auswaschen des Eisen, Nickel und Kobalt enthaltenden Niederschlages, Trocknen, Glühen, Arseniciren und Verfahren wie bei der trockenen Probe (S. 116). Bei viel Eisen wegen Umständlichkeit des Auswaschens des Eisenniederschlags besser: Anfertigung einer Probe nach Plattner auf $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$, elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer zweiten frischen Probe, Berechnen des Kupfers auf Cu_3As und Abziehen desselben vom $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$, wobei sich Ni_2As ergibt (Schweder).

Nickelhaltiger Magnetkies mit z. B. 0,82 Proc. Cu und 1,72 Proc. Ni und Co: Auflösen von 2 g. wie oben (S. 72), Füllen des Kupfers aus der mit 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser erhaltenen Lösung elektrolytisch (S. 73); Rösten von 1 Ctr. (5 g) Erz (S. 116), Schmelzen, mit Arsen im Sodapapiercylinder (S. 117) beschickt, mit Flussmitteln in der Tute (S. 117); zweimaliges Verschlacken des Eisens mit Borax, Desarseniciren, wobei bei fehlendem Kobalt $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$ zurückbleibt, dann Berechnung des Nickels, wie oben angegeben (S. 119). Man kann auch Kobalt und Nickel elektrolytisch bestimmen, auf $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{As}$ berechnen und Cu_3As aus der Differenz bestimmen.

Beispiel.

c) Bei schwer löslichen Substanzen, z. B. Schlacken: Rösten, Arseniciren und Schmelzen nach S. 117; wenn nickelarm Aufsetzen mehrerer Könige, z. B. fünf, in einem Skarnitzel in den Borax, Verschlacken des Eisens, Desarseniciren, Wägen des Regulus ($\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$), Auflösen in 20 ccm Salpetersäure, Zusatz von 200 ccm Wasser, elektrolytische Fällung des Kupfers, bis dasselbe anfängt von Arsen schwarz zu werden (S. 74), Berechnen des Cu_3As aus dem Fällkupfer, Abziehen von $\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$ u. s. w.; oder besser, um wegen Mitfällung von Arsen das Kupfer nicht immer im Auge haben zu müssen, Lösen des Regulus ($\text{Ni}_2\text{As} + \text{Cu}_3\text{As}$) in einem bedeckten

Bechergläse in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Fällern von Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff (etwaigenfalls Bestimmen des Kupfers wie oben S. 119), Erwärmen des Filtrates zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Zusatz von schwefelsaurem Ammonium und Ammoniak, elektrolytische Bestimmung von Nickel (S. 120), Berechnen auf Ni_2As , Abziehen desselben von $Ni_2As + Cu_3As$ und Ermittlung des Cu_3As aus der Differenz.

Verfahren.

C) Antimonhaltige Substanzen.

Ein grösserer Antimongehalt macht dessen Beseitigung aus der Erzlösung durch Schwefelwasserstoff erforderlich, worauf man filtrirt, das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs kocht, mit Kaliumchlorat oxydirt, Eisen, Nickel und Kobalt mit Aetzkali fällt, den Niederschlag filtrirt, trocknet, glüht und arsenicirt (S. 119).

Classifica-
tion.

43. Nasse Proben.¹⁾ Von denselben werden seltener maassanalytische als gewichtsanalytische angewandt, weil letztere genauer sind und namentlich die galvanische Probe einfacher ist.

A) Gewichtsanalytische Proben.

Theorie.

1. Galvanische Probe.²⁾ Beruht auf der Fällung des Nickels (und gleichzeitig Kobalts, wenn vorhanden) aus ammoniakalischer Lösung (Kupfer hingegen aus saurer Lösung) durch den galvanischen Strom. Wenn Kupfer und Blei vorhanden: Auflösen von 1 g Erz u. s. w. in 20 ccm Salpetersäure, Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Bildung von Bleisulfat, Auflösen, Fällern des Kupfers, Antimons, Arsens u. s. w. mit Schwefelwasserstoff (es ist diese Fällung vorzuziehen, indem bei der vorhergehenden galvanischen Fällung des Kupfers aus saurer Lösung im Filtrate Antimon und Arsen bleiben, die unter das Ni und Co kommen), Eindampfen des Filtrates in einer Porzellanschale erst über der Lampe, dann im Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und, wenn in der Flüssigkeit Staub schwimmen sollte, von etwas Salzsäure, wobei das frei werdende Chlor die organischen Substanzen zerstört, die durch Schwefelsäure in Zucker übergeführt, beim nachherigen Fällern des Eisens einen Theil davon als Oxydul in Lösung halten können, welches dann mit dem Nickel gefällt würde; Abrauchen der freien Schwefelsäure zuletzt im Sandbade; Auflösen in Wasser und Uebersättigen mit viel Ammoniak zur Herstellung einer ammoniakalischen Nickellösung.

Verfahren.

Bei geringem Eisengehalte kann direct Ammoniak angewandt werden, bei grösserem bleibt das gefällte Eisenoxydhydrat nickelhaltig, alsdann: Lösen des von freier Schwefelsäure durch Abrauchen völlig befreiten Rückstandes in 100 ccm heissem Wasser, völliges Erkaltenlassen, Hinzufügen von 200–300 ccm kaltem Wasser, je nachdem weniger oder mehr Eisen vorhanden, tropfenweises Zulaufenlassen einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ fach kohlensaurem Ammonium (die durchscheinende Masse nach dem Abschaben der Kruste von käuflichem kohlensaurem Ammonium) in 12 Theilen Wasser unter stetem Umrühren aus einer Pipette, bis die Flüssigkeit dunkelbraun erscheint, jedoch ohne Trübung (wenn letztere eintritt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügen) und ohne Entwicklung von Kohlensäure (bei gutem früheren Abdampfen); Bedecken des Gefässes mit einem Uhrgläse,

¹⁾ Classen, quant. Analyse 1891, S. 181, 196, 226. ²⁾ Fresen. Ztschr. 1872, S. 1. B. u. h. Ztg. 1877, S. 5 (Schweder). Classen, Elektrolyse 1892, S. 69. Elektrolyse manganhalt. Nickelproducte in Fresen. Ztschr. 1887, S. 731 (Langbein).

ganz langsames Erhitzen bis zum Sieden, wobei sich der grösste Theil des Eisens als basisches Sulfat mit ledergelber Farbe abscheidet; Herabnehmen vom Feuer, Abspritzen des Uhrglases, Absetzenlassen auf dem Wasserbade. Filtriren, Auswaschen des nickel- und kobaltfreien Niederschlages mit heissem Wasser (bei nicht gutem Absetzen desselben läuft die Flüssigkeit trübe durchs Filter); Filtrat bei eisenreichem Probigute noch etwas eisenhaltig, dann völlig Erkaltenlassen, nochmals wie oben mit kohlen-saurem Ammonium fällen u. s. w., wo dann aber immer noch ein etwas eisenhaltiges Filtrat erfolgt; Eindampfen desselben unter Zusatz von einigen Tropfen essigsäurem Ammonium so weit, dass die Lösung in dem für die elektrolytische Fällung dienenden Becherglase Platz findet, Filtriren oder Uebergiessen der Flüssigkeit bei geringem Eisenabsatze in ein Becherglas, Uebersättigen mit Ammoniak u. s. w. — Eisen kann auch entfernt werden durch Fällen der drei Metalle Kobalt, Nickel und Eisen mit Schwefelammonium und Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, wobei Schwefelnickel und Schwefelkobalt ungelöst bleiben.¹⁾

Statt Uebersättigens der Flüssigkeit mit Ammoniak ist besser ein Versetzen derselben mit 20 ccm Ammoniak und 20 ccm Ammoniumsulfat (s. unten) und Elektrolysiren in dem für die galvanische Kupferprobe angegebenen Apparate (S. 21, 75), an welchem die Polklemme durch öftere Anstriche mit Schellack gegen Ammoniakdämpfe zu schützen ist.

Bei viel Eisen und Anwesenheit von Chlorammonium erzeugt sich aus Chlornickel am positivem Pole Chlor, welches das Platin angreift, weshalb eine schwefelsäure Lösung vorzuziehen und deshalb Ammoniumsulfat günstig für den Process wirkt.

Wegen grösseren Leitungswiderstandes der ammoniakalischen Nickellösungen als der sauren Kupferlösungen gegen den elektrischen Strom setzt sich das Nickel hauptsächlich innen und unten am Platinconus ab, wo sich dann auch wohl Bläschen von Wasserstoff zeigen, die veranlassen, dass sich das Nickel in feinen losen Blättchen ansetzt, welche beim nachherigen Abspülen und Trocknen abspringen und Verluste erzeugen, was zu vermeiden ist einmal durch derartiges Einhängen des Platinconus, dass sein unterer Rand etwa 1,5 cm vom Boden des Glases entfernt bleibt, ferner dass man durch Zusatz von Ammoniumsulfat den Leitungswiderstand der Flüssigkeit schwächt und einen genügend starken Strom anwendet, welcher im Voltmeter in $\frac{1}{2}$ Stunde mindestens 100 ccm Knallgas giebt. Ein am positiven Pole entstehender schwarzer Ueberzug von Nickelsesquioxid verschwindet meist durch starkes Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak, wenn nicht, Herausnehmen des Conus aus der Flüssigkeit, Einstellen in Wasser, Herausnehmen der Platinspirale, Herablaufenlassen von ein paar Tropfen Salzsäure an derselben, wobei der Ueberzug sich unter Chlorentwicklung löst, dann Zusammenstellung des Apparates noch einige Stunden nach Hinzufügung von Ammoniak. Bei Ausscheidung von Eisenoxydhydrat Vereinigung desselben, falls es volumetrisch bestimmt werden soll, mit dem übrigen zuerst gewonnenen (S. 120). Nach etwa 18stündigem Elektrolysiren Herausnehmen des Conus, Einstellen desselben in ein Becherglas mit Wasser, Abspritzen mit heissem Wasser, Aufstellen auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrirpapier, Einbringen in ein Becherglas mit Alkohol,

1) Fresen. Ztschr. 1888, S. 508.

wobei man auch Alkohol am Drahte entlang laufen lässt, Aufstellen auf Fliesspapier, Trocknen des Conus über einem durch eine Lampe erhitzten Eisenbleche oder anderweitig (S. 22), Abkühlenlassen und Wägen des Conus, dessen Mehrgewicht entweder nur Nickel oder Nickel und Kobalt ergibt.

Nach Classen¹⁾ löst man in der etwa 25 ccm betragenden, durch Kali neutralisirten Flüssigkeit mit etwa 0.1 g Nickel und Kobalt 5–6 g Ammoniumoxalat auf, verdünnt auf 150–175 ccm und elektrolysiert unter Erwärmen mit einem Strom von 8–10 ccm Knallgas in der Minute, indem man den Strom gegen das Ende auf 12–15 ccm verstärkt. — Fresenius und Bergemann versetzen die Sulfatlösung mit 15–20 ccm Ammoniumsulfat (300 g im Liter) und 40 ccm Ammoniak von 0.96 spec. Gewicht (bei mehr als 0.5 g Kobalt und Nickel in der Lösung mit 50–60 ccm Ammoniak) und elektrolysiren mit einem Strome von etwa 5 ccm Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur. Chloride, Nitrate, fixe organische Säuren (Citronen-, Weinsäure) und Magnesiumverbindungen sind hinderlich. — Rüdorff versetzt die Lösung mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat und 25 ccm Ammoniak und elektrolysiert mit 4–6 Meidinger-Elementen. — Moore scheidet aus der Lösung Nickelsquioxid aus, löst dasselbe in verdünnter Schwefelsäure, fügt Ammoniak hinzu und elektrolysiert.

Bei einem Zinkgehalte²⁾, welcher mit Nickel theilweise gefällt wird (Salzsäure und Salpetersäure und ihre Salze verhindern die Fällung, nicht aber Schwefelsäure): Versetzen der salz- und salpetersauren Lösung nach Abdunsten des Schwefelwasserstoffs (S. 120) mit kohlensaurem Natrium bis zur schwachsauren Reaction, Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Fällung von Schwefelzink, bis dasselbe nicht mehr zunimmt, Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natrium, ferneres Einleiten von Schwefelwasserstoff noch eine Zeit lang, Stehenlassen während 12 Stunden, Abfiltriren, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Auflösen des Schwefelzinks in Salzsäure und Fällen nach verjagtem Schwefelwasserstoff durch kohlensaures Natrium oder Glühen des Schwefelzinks im Wasserstoffstrome mit Schwefel (S. 77); Erwärmen des nickelhaltigen Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage, Zusatz von Ammoniak und Elektrolysiren nach Abscheidung des Eisens in vorstehender Weise (S. 120).

Einstellen des mit Kobalt und Nickel überzogenen Platinconus in ein Becherglas mit 1 Theile Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 3 Theilen Wasser, Erwärmen bis zu eingetretener Lösung, Herausnehmen des Conus, Abspritzen mit heissem Wasser, Eindampfen der Lösung im Becherglase auf ein geringes Volumen, Zusatz von Aetzkali bis zum eben entstehenden Niederschlage, Auflösen desselben mit etwas Essigsäure, Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium, 24 Stunden Stehenlassen, Abfiltriren des gelben Niederschlages von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kalium, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 3\text{KNO}_2$, Auswaschen mit essigsaurem Kalium, dann mit Alkohol, Auflösen in Schwefelsäure, Digeriren bis zum völligen Verschwinden des Geruches nach salpetriger Säure, Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von 20 ccm Ammoniumsulfat und 20 ccm Ammoniak, Elektrolysiren, Wägen des Kobalts und Bestimmung des Nickels aus der Differenz.

Nickelbestimmung in Kiesen und Steinen³⁾: Auflösen von 2–5 g Substanz in Salzsäure und etwas Salpetersäure, Fällen durch Schwefelwasserstoff (S. 120), Kochen des Filtrates zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes, Zusatz von Salpetersäure oder chloresaurem Kali zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls, dann von Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlage, jedoch ohne vollständige Fällung, Zugießen von Essigsäure bis zum Entstehen einer tiefrothen Lösung, Kochen, Zusatz

1) Classen, Elektrolyse 1892, S. 69. Chem.-Ztg. 1882, Nr. 92; 1885, Nr. 84 u. B. u. h. Ztg. 1887, S. 403 (Moore). Fresen. Ztschr. 1882, S. 116 (Riche); 1880, S. 314 (Fresenius u. Bergemann). B. u. h. Ztg. 1880, S. 203 (Ohl); S. 206 (Fresenius u. Bergemann); 1882, S. 86 (Classen); 1887, S. 143 (Rammelsberg).

2) Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 759. Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 92.

3) B. u. h. Ztg. 1878, S. 41.

Kobaltbestimmung.

Beispiel.

einer Lösung von concentrirtem phosphorsauren Natrium im Ueberschusse, Abfiltriren des Eisenniederschlags, Auswaschen mit heissem, Essigsäure enthaltenden Wasser, Kochen des Filtrates, Zusatz von Aetzkali bis zum deutlich wahrnehmbaren Geruche nach Ammoniak, Auswaschen des apfelgrünen Nickelphosphates, Auflösen desselben in verdünnter Schwefelsäure, starkes Alkalischemachen durch Ammoniak und Elektrolysiren. Wenn mehr als 3 Proc. Nickel vorhanden, nochmaliges Auflösen des Eisenniederschlags, Fällen u. s. w. Es kann Eisen, aber so wenig, dass die Nickelfällung durch die Batterie davon nicht beeinträchtigt wird, noch in der Lösung bleiben, wenn zu wenig Natriumphosphat vorhanden oder die Lösung vor dem Zusatze der Essigsäure schon alkalisch gemacht ist.

2. Sonstige Proben.¹⁾

a) Auflösen des Erzes u. s. w. in Königswasser, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure, Zusatz von schwefligsaurem Wasser zur Reduction der Arsensäure, Wegkochen der schwefligen Säure, Fällen von Kupfer, Arsen u. s. w. durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Wegdunsten des Schwefelwasserstoffes, Oxydiren des Eisenoxyduls durch chloresaurer Kalium, Zusatz von kohlensaurem Natrium in Kochhitze, bis eben bleibender Niederschlag entsteht, Zusatz eines Tropfens Salzsäure, bis der Niederschlag eben verschwindet, Zusatz von viel essigsaurem Natrium zur heissen Lösung, Kochen 10—15 Minuten, rasches Filtriren des Eisen- und Thonerdeniederschlags, Auswaschen, nochmaliges Lösen desselben in Salzsäure u. s. w. zur Abscheidung eines Nickelrückhaltes, Zusatz von Chlorwasser zum kochenden nickelhaltigen Filtrate, dann Aetzkali (es fällt auch etwas Zink mit) und nöthigenfalls noch Chlorwasser, Kochen etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, bis der Niederschlag von den Sesquioxiden des Kobalts und Nickels schwarz geworden, Abfiltriren, Trocknen und Reduciren der Oxyde im Wasserstoffstrome (S. 77). — Auflösen neucealedonischer Erze in Salzsäure, Filtriren, Neutralisiren, Erhitzen, Fällen mit Schwefelcalcium, Behandeln des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure, wobei Schwefelnickel zurückbleibt. — Zur Trennung von Kobalt und Nickel Lösen der gewogenen Metalle in Salzsäure, schwaches Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium, Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium, dann Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction, 24 Stunden stehen lassen, Abfiltriren des gelben Kobaltniederschlags (S. 122), Auswaschen mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Kaliumsulfat, Auflösen in Salzsäure, Fällen durch Aetznatron und Chlorwasser u. s. w., Reduction des Kobaltsesquioxides im Wasserstoffstrome; Fällen des in Auflösung befindlichen Nickels durch Aetzkali und Chlorwasser u. s. w. — Rothe²⁾ hat ein genaues Verfahren angegeben, in Eisencarbureten geringe Mengen anderer Elemente (Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer, Aluminium) zu bestimmen, welches darauf beruht, dass Eisenoxydsalze in salzsaurer Lösung beim Schütteln mit Aether löslich sind, die Salze der genannten Metalle sich aber darin nicht lösen und in bekannter Weise trennen lassen.

Behufs der Eisenabscheidung auch: theilweises Fällen des oxydirten Eisens durch kohlensaures Natrium (S. 123), Zusatz von Essigsäure, Erwärmen auf 30—40° C. zur Auflösung des Eisenniederschlags, dann Kochen, 2—3 maliges Wiederauflösen

Analytische
Proben.

1) Fresenius' Verf. für Erze, Leche und Speisen in dessen Ztschr. 12, 70. Fällung des Nickels als Schwefelnickel in B. u. h. Ztg. 1889, S. 182. Trennung von Kobalt und Nickel in B. u. h. Ztg. 1890, S. 393, 407. Trennung von Nickel und Zink in B. u. h. Ztg. 1889, S. 164; 1890, S. 88. Nickelbestimmung in Stahl in Dingl. polyt. Journ. 285, 143. Schlösser, Münztechnik 1834, S. 38.
2) B. u. h. Ztg. 1892, S. 456. Wedding, Eisenhüttenkunde 1893. 1, 680. 713.

des Eisenniederschlags und Wiederholung des Fällens zur Nickelabscheidung daraus, zuletzt Umwandeln des Eisenoxydes mit Schwefelnatrium in Schwefeleisen und Behandeln desselben mit verdünnter Salzsäure, wobei aber noch Schwefelnickel im Rückstande bleiben kann.

Rhoda-
nprobe.

b) Nickelhaltige Flüssigkeit von der Rhodankupferprobe für Nickelmünzen (S. 76): Eindampfen unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure, wobei die Flüssigkeit erst roth, dann farblos wird, zur Zersetzung der Rhodanverbindung, Füllen des Nickels durch Eingiessen der Nickellösung in 100 ccm einer in einer Platinschale siedenden Lösung von 10 procentiger Natronlauge, Aufkochen, Verdünnen mit Wasser, Wiedererhitzen zum Kochen, Absetzenlassen, Decantiren durch ein Filter, Auskochen des Niederschlags in der Schale 3mal mit je 200 ccm Wasser, Filtriren, Trocknen, Glühen, Zerreiben, Auswaschen mit siedendem Wasser, Trocknen, Glühen und Bestimmung des Nickels aus dem alkalifreien Nickeloxydul¹⁾ mit 78,38 Proc. Nickel.

Falsche Resultate erfolgen bei Anwendung von weniger oder minder concentrirter Natronlauge oder bei zu weitem Fortsetzen des Auswaschens, weil sich dann etwas Nickeloxydhydrat löst.

Schwefel-
natrium-
probe.

B) Volumetrische Probe mit Schwefelnatrium.²⁾ Bestimmung eines etwa vorhandenen, durch Schwefelwasserstoff beseitigten Kupfergehaltes nach der Cyankaliumprobe (S. 78), Eindampfen des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlag mit Salpetersäure, Füllen des Eisens durch Ammoniak, noch 2—3maliges Auflösen und Wiederfällen mit Ammoniak (die Methoden mit essigsäurem Natrium, S. 21, oder anderthalb kohlen-säurem Ammoniak, S. 120, lassen genauere Scheidung zu), Zusatz von titrirter Schwefelnatriumlösung, von welcher 50 ccm 0,25 g Nickel fällen, zur stark kochenden Lösung so lange, bis alles Nickel (und Kobalt) ausgeschieden, langsames Zutropfelnlassen von immer nur $\frac{1}{4}$ ccm Schwefelnatriumlösung zu der jedesmal ins Kochen versetzten Lösung, bis ein filtrirter Tropfen auf einem Porzellanteller sich mit Bleilösung (erhalten durch Auflösen gleicher Mengen Bleiacetat und weinsteinsäurem Kalium in Kalilauge) bräunt. Herstellung der Normalflüssigkeit durch Auflösen von 0,25 g reinem Nickel (oder Kobalt) oder einer äquivalenten Menge reinen Oxydes oder Salzes in 5 ccm concentrirter Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak, Probiren mit einer gesättigten Schwefelnatriumlösung und Verdünnen derselben.

Trennung
von Kobalt
und Nickel.

Zur Kobalttrennung: Abfiltriren der durch Schwefelnatrium gefällten Schwefel-metalle von Nickel und Kobalt, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Auflösen in Königswasser, Vertreiben der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, starkes Verdünnen mit Wasser, fast vollständiges Neutralisiren im Kolben, Zusatz von aufgeschlämmtem kohlen-säurem Baryum, Einleiten von Chlorgas, Auflösen des gefällten schwarzen Kobaltsesquioxides in Salzsäure, Füllen des Baryts mit Schwefel-säure, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Titriren des Kobalts mit Schwefel-natriumlösung; Ausfällen des Baryts aus dem nickelhaltigen Filtrate vom Kobalt-sesquioxid durch Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak und Titriren des Nickels mit

1) Fresen. Ztschr. 1878, S. 58. 2) Journ. f. prakt. Chem. 88, 486 (Küntzel); 92, 450 (Winkler). Fresen. Ztschr. 6, 66 (Braun). Winkler, Maassanalyse nach neuem titrimetr. System 1883, S. 72. Sonstige Methoden: McCulloch, Bestimmung von Nickel nebst Kobalt in Ztschr. f. angew. Chem. 1887, S. 96. Moore in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 254. v. Reis und Wiggert, zur Kobalttitrirung in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 605.

Schwefelnatrium. Bei einem Zink- und Mangangehalte: Schmelzen der Erze mit Cyankalium, arseniger Säure, Soda und schwarzem Flusse auf eine alles Nickel und Kobalt, sowie einen Theil Kupfer und Eisen enthaltende Speise, während Zink und Mangan verschlackt werden, Auflösen der Speise in Königswasser, Ausfällen von Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff in der Wärme und Bestimmung von Nickel und Kobalt wie oben. — Die Schwefelnatriumprobe zur Kobaltbestimmung liefert, wenn man nicht mit zu grossen Mengen arbeitet, zwar nicht ganz scharfe, aber brauchbare Resultate. Bei stärkerem Vorwalten des Nickels fällt der Kobaltgehalt zu hoch aus und muss vorher durch Kaliumnitrit abgeschieden werden. Salpetersäure, Schwefelsäure und Mangan müssen abwesend sein.

C) Colorimetrische Probe¹⁾ für die Nickelbestimmung, in Bedeutung.
Vorschlag gebracht von Winkler, aber wenig verwendbar.

VII. Kobalt.²⁾

44. Erze.³⁾ Speiskobalt, CoAs_2 mit 28,19 Co; Glanzkobalt, Erze.
 CoAsS mit 35,5 Co; Kobaltkies, $(\text{NiS} \cdot \text{CoS} \cdot \text{FeS}) (\text{Ni}_2\text{S}_3 \cdot \text{Co}_2\text{S}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3)$ mit 14,6—42,6 Ni und 11—40,7 Co; Glaukodot, $(\text{Fe} \cdot \text{Co})\text{AsS}$ mit 24,77 Co; schwarzer Erdkobalt, $(\text{CoO} \cdot \text{CuO}) 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; Kobaltblüthe, $\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ mit $37,5 \text{ CoO} = 29,5 \text{ Co}$.

45. Kobaltproben. Dieselben bezwecken:

Zweck der Proben.

1. Die Bestimmung des Kobalts auf trockenem (S. 116) oder nassem Wege, und zwar letzteren Falles gewichtsanalytisch (S. 122) und maassanalytisch (S. 124), worüber im Vorhergehenden beim Nickel bereits Näheres angegeben.

2. Die Ermittlung der blaufärbenden Kraft (Dicke) und Schönheit der Farben (Smaltefarben), welche beim Zusammenschmelzen kobaltoxydulhaltiger Erze und Producte mit verschiedenen Mengen Kaliumsilicates entstehen (Smalteprobe, Probe auf Blaufarbenglas).

46. Probe auf Blaufarbenglas (Smalteprobe). Kobaltoxydul, Theorie.
entweder als solches in den Erzen enthalten (Erdkobalt, Kobaltblüthe) oder durch Rösten geschwefelter und arsenicirter Erze (Speiskobalt, Glanzkobalt u. s. w.) erzeugt, färbt geschmolzenes Kaliumsilicat blau (Smalteglas, wahrscheinlich $\text{CoO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$), und zwar unter gleichen Umständen um so intensiver, je reicher das Erz an Kobaltoxydul. Die Schönheit der Farbe hängt von der Anwesenheit fremder Metalloxyde ab, welche sich im Kaliumsilicat ebenfalls lösen und den blauen Farbenton störend beeinflussen.

Nickeloxydul, am schädlichsten, erzeugt einen sehr ungerne gesehenen Stich ins Röthliche oder Violette; Eisenoxydul färbt in geringen Mengen grünlich, Eisenoxyd nur wenig, desgleichen Wismuthoxyd, Bleioxyd und Manganoxydul; Manganoxyd violett; Kupferoxyd grün; Kupferoxydul roth; Mangan- und Eisenoxydul zusammen heben ihre färbende Kraft auf.

Beim Rösten arsenicirter und geschwefelter Kobalterze oxydiren sich die einzelnen Metalle grossentheils nacheinander, am frühesten

1) Journ. f. prakt. Chem. 97, 414.

2) Ueber Bestimmung des Kobalts neben Nickel s. S. 116 u. f.

Classen, quant. Analyse 1891, S. 197 (Analyse von Kobaltglanz und Kobaltkies).

3) Domeyko, c. I. S. 508.

Kobalt, so dass es darauf ankommt, die Röstung der Erze so zu leiten, dass sich nur Kobaltoxydul erzeugt, welches beim Schmelzen mit Kieselsäure und Pottasche schöngefärbte Smalte giebt, die fremden Metalle aber sich nicht oxydiren, sondern an Arsen oder Schwefel gebunden bleiben und Kobaltspiese geben.

Da beim Rösten der genannten Arsen- und Schwefelmetalle zuerst Kobalt, dann ein Theil Eisen und Wismuth sich früher oxydirt als Kupfer und Nickel, so darf man Kupfer und Nickel enthaltende Erze nicht zu stark, am allerwenigsten todtrösten, während dieses mit ganz reinen oder nur eisenhaltigen Erzen geschehen kann, indem letzteren Falles dann wenig färbendes Eisenoxyd entsteht. Bei zu schwacher Röstung unreiner Erze erzeugt sich zwar eine schöne Smalte, aber es geht viel Kobalt in der Spiese verloren.

Zweck der Proben.

Die Smalteproben bezwecken nun entweder a) die Ermittlung der tingirenden Kraft eines Farbegutes (Probe auf Intensität der Farbe) oder b) den Röstgrad zu erfahren, welcher dem Erze behufs Erzielung eines reinen Farbentones gegeben werden muss (Probe auf den Farbenton), oder c) wieviel von einem bereits bekannten Probirgute zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennüance zu erzielen.

Verfahren.

Mehrmaliges Abwägen je nach der Reichhaltigkeit des Erzes von 25—100 Pfd. (1—5 g) Erz, Abrösten der einzelnen Posten verschieden lange (z. B. die erste $\frac{1}{4}$ Stunde, die folgenden immer 10—15 Minuten länger), während eine Probe ungeröstet bleibt; Theilung jeder Probe in zwei gleiche Gewichtstheile, von denen der eine mit Flüssen auf den Farbenton, der andere damit auf die Intensität der Farbe geprüft wird.

Farbentonprobe.

A) Probe auf den Farbenton. Mengen jeder Probe mit dem dreifachen Gewichte eisen- und manganfreien Quarzes und so viel gereinigter Pottasche, als die Hälfte des Gewichtes von Erz und Quarz beträgt, Schmelzen des Gemenges entweder in besonderen flachen Scherben von feuerfestem weissen Thon (Smaltescherben) oder z. B. in kleinen Oberharzer Bleischerben (Fig. 58, S. 40) in der so stark als möglich geheizten Muffel (Fig. 38, S. 28) bis zur Entstehung eines vollständig homogenen Glases (4 Stunden und länger), Auszwicken einer Probe aus der flüssigen Masse mit einer Zange, Abkühlen in Wasser, Zerstossen der getrockneten Masse in einem blanken Stahlmörser, um eckige Körner zu erhalten (zerriebene Smalte erscheint leicht schmutzig), Sieben auf weisses Papier und Beurtheilung ohne Rücksicht auf Intensität, bei welchem Röstgrade der schönste Farbenton erfolgt ist.

Farbenintensitätsprobe.

B) Probe auf Intensität. Schmelzen des Probirgutes mit verschiedenen Mengen Quarz (z. B. dem 1—10fachen) und der Hälfte von beiden Pottasche auf homogenes Kobaltglas in vorhinniger Weise (S. 126), und zwar Anwendung bei 1—2 sandigen Proben gewöhnlich von 50 Pfd. (2,5 g), bei mehrsandigen von 25 Pfd. (1,25 g) Probirgut, damit der Tiegel nicht zu voll wird; zu viel Sand erschwert das Schmelzen, zu viel Kali giebt schmierige Farben. Nehmen einer Zwickprobe, Trocknen, Zerstossen, Sieben oder Schlämmen derselben in Spitzgläsern (Fig. 6, S. 9) und Vergleichung der Farbe (das Aufmusterlegen) mit einem vorliegenden Muster dem Korne und der Farbe nach, indem man etwas von dem Muster auf einem Brette mit einem Messer eben streicht, eine erbsengrosse Partie der zu vergleichenden Probe darauf-

thut und dieselbe ins Grundmuster eindrückt, wo dann ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct von der Sonne beschienenen Zimmer im reflectirten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Ist dieses der Fall, so macht man noch dadurch einen bestätigenden Versuch, dass man in die Probe von dem Grundmuster etwas eindrückt, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muss, indem man das Korn in beiden Fällen mit der Loupe untersucht.

Da feuchte Smalte dunkler erscheint als trockene, so müssen Muster und Probe vor Anstellung der Untersuchung 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte offen nebeneinander stehen. Es nimmt auch die Intensität der Farbe mit dem Größerwerden des Glases zu, und gehören deshalb ein sehr geübtes Auge und eine erfahrene Hand dazu, der Zwickprobe durch obige Zubereitung gleiche Korngrösse mit dem vorliegenden Muster zu geben. Fällt die Probe gegen das Muster zu licht aus, so muss sie mit einer grösseren Erzmengung wiederholt werden, und umgekehrt. Trifft man das Farbenmuster nicht ganz genau, so hilft man sich bei der Fabrication mit Versetzen des Productes mit helleren oder dunkleren Smaltesorten gleicher Korngrösse. Ein Erz ist um so werthvoller, je mehr Sand es zur Hervorbringung einer gewissen Farbenintensität bedarf.

Vorsichts-
maass-
regeln.

VIII. Zink.

47. Erze.¹⁾ Zinkspath, $ZnCO_3$ mit 52 Zn; Kieselgalmei, $Zn_2SiO_4 + 3H_2O$ mit 53,7 Zn; Willemit, Zn_2SiO_4 mit 58,1 Zn; Zinkblüthe, $Zn_3CO_5 + 2H_2O$ mit 57,1 Zn; Zinkblende, ZnS mit 67,01 Zn; Rothzinkerz, ZnO mit 80,24 Zn; Franklinit, $(Zn, Fe)(Fe_2, Mn_2)O_4$ mit 21 Zn.

Erze.

48. Trockene Proben. Dieselben sind ungenau, geben aber Aufschluss über die Qualität des aus einem Erze zu erwartenden Metalles (Destillationsprobe) oder den Zinkgehalt ungefähr und für manche Zwecke hinreichend genau an (indirecte Probe).

Werth der
Proben.

A) Destillationsprobe: Erhitzen eines Gemenges von 400 bis 500 g zerkleinertem Probirgute mit 80—100 Proc. Kohlenpulver und bei Kieselgalmei mit noch 80—100 g Pottasche oder calcinirter Soda in einer feuerfesten Thonretorte in einem scharf ziehenden Windofen (Fig. 54, S. 37) oder einer Probirresse (S. 36), wobei der Retortenhals etwa 10 cm hervorragt, in welchem mittelst Lutums eine etwa 30 cm lange, von aussen durch feuchte Lappen zu kühlende Glas- oder Porzellanröhre befestigt wird, an deren Ende brennende Gase und Dämpfe entweichen, während sich das überdestillirende Zink im Gemenge mit Oxyd meist im Retortenhalse, weniger in der Porzellanröhre ansetzt; beim Nachlassen der Flamme öfteres Aufstockeln der Röhre und des Retortenhalses mit einem Eisendrahte. Nach mehrstündiger Weissgluth und nach völligem Aufhören der Flamme Herausnehmen der Retorte, Erkaltenlassen, Herauskrazen des metallischen Zinks aus dem Retortenhalse und der Röhre, Schmelzen desselben in einem Tiegel mit schwarzem Flusse und Köchsalzdecke, Ausgiessen zu einem Barren u. s. w. und Wägen; vorsichtiges Zerschlagen der Retorte, Sammeln aller noch Zink oder Zinkoxyd enthaltenden Theile,

Verfahren.

1) Domeyko, c. I. S. 502.

Lösen derselben, wenn erforderlich, von den Retortenscherben weg in einer Porzellanschale in Salpetersäure, Filtriren, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Berechnen des Zinkgehaltes aus dem entstandenen Zinkoxyde mit 80,24 Proc. Zink und Zurechnen desselben zu dem metallischen Zink.

Verfahren.

B) Indirecte Probe: Erhitzen von 1 Probircentner (5 g) Zinkblende in einem bedeckten Bleischerben (Fig. 58, S. 40) unter der Muffel zur Entfernung flüchtiger Substanzen, Wägen nach dem Erkalten, Wiederholung des Glühens bis zur Erzielung constanten Gewichtes; Mengen des genau gewogenen feuerbeständigen Rückstandes mit 60 Pfd. (3 g) rostfreier Eisenfeile und 50 Pfd. (2,5 g) gaarer Holzkohlen-Eisenhochofenschlacke, Einbringen des Gemenges in eine mit Kohle ausgefüllte Eisentute (Fig. 62, S. 41), Bedecken mit 50 Pfd. (2,5 g) Hochofenschlacke, Ausfüllen des Raumes darüber mit Kohlenstaub, Auflutiren eines nicht dicht schliessenden Deckels und Erhitzen während $\frac{3}{4}$ —1 Stunde in Weissgluth im Wind- oder Gebläseofen, wobei Schwefeleisen unter Verflüchtigung von Zink entsteht und die erdigen Bestandtheile mit der Hochofenschlacke zusammenschmelzen; nach dem Erkalten Wägen des aus sprödem Leche und Schlacke bestehenden Kegels, Abziehen seines Gewichtes von dem des feuerbeständigen Blenderückstandes + 60 Pfd. (3 g) Eisenfeile + 100 Pfd. (5 g) Schlacke, wo dann die Differenz den Zinkgehalt um so genauer angiebt, je weniger Verbindungen von Metallen in der Blende waren, die unter Verflüchtigung der Metalle (Antimon, Blei, Wismuth u. s. w.) vom Eisen abgeschieden werden.

Werth.

49. Nasse Proben.¹⁾ Man wendet sowohl gewichts- als maassanalytische Methoden an, welche letzteren, zwar etwas ungenauer, doch für die Praxis in vielen Fällen anwendbar sind.

A) Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren.

1. Zinksulfürprobe.²⁾ Auflösen von 1 g mehlfeiner, in einer Glasröhre mit eingeriebenem Stöpsel bei 100° C. getrockneter Probesubstanz in einem langhalsigen Kolben in Salpetersäure oder Blende besser in 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew.³⁾, Wegkochen jeder Spur von salpetriger Säure und starkes Eindampfen der Flüssigkeit, Zusatz von 30 ccm Salpetersäure und etwa 200 ccm Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff ohne vorherige Filtration, nunmehr Abfiltriren des Ganzen (Schwefelmetalle, Quarz u. s. w.), Auswaschen, Stellen eines Lösekolbens unter den Trichter, Behandeln des Filterinhaltes mit heisser, nicht zu concentrirter Salpetersäure, Durchstossen des Filters, Abspritzen des Ungelösten in den Kolben, Auswaschen des Filters, starkes Einkochen der Flüssigkeit, Zusatz von Wasser und 30 ccm Salpetersäure, abermalige Fällung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Zusatz des noch zinkhaltigen Filtrates zur Hauptzinkflüssigkeit; Kochen des Gesamtfiltrates in einem langhalsigen Kolben bis fast zur Trockne zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und,

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 148, 173 (Laur). Classen, quant. Analyse 1891, S. 122, 130, 219. Probenahmen von Zinkasche u. a. in B. u. h. Ztg. 1894, S. 79, 103. 2) B. u. h. Ztg. 1885, S. 194; 1886, S. 24 (Hampe); 1881, S. 405; 1888, S. 250 (Schneider); 1887, S. 87, 100; 1889, S. 63 (Bragard); 1888, S. 259, 369 (Ribban); 1884, S. 531 (Osborne). Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1715 (Jawein). Fresen. Ztschr. 1885, S. 588; 1889, S. 57. Kerl, Fortschritte 1887, S. 52. Eng. and Min. Journ. 1891, Vol. 51, Nr. 6 (Finkener). 3) Dingl. polyt. Journ. 246, 280 (Lunge).

unter Zusatz von Kaliumchlorat, zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls, Uebersättigen mit reinem Ammoniak, Abfiltriren des Eisenniederschlag, Auswaschen und Lösen desselben in heisser, mässig starker Salpetersäure, abermaliges Fällen mit Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Filtriren durch das nämliche Filter und noch 1—2malige Wiederholung dieser Manipulationen; Ansäuern des gemeinschaftlichen Filtrates mit Essigsäure, Verdünnen auf mindestens 2 l, Einleiten von Schwefelwasserstoff (bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt), Stehenlassen 24 Stunden, Abgiessen der klaren Flüssigkeit auf ein Filter, zuletzt Aufgiessen des Schwefelzinks, Ausspülen des Glases mit Schwefelwasserstoffwasser, Auswaschen des Niederschlages damit, mit etwas Ammoniumacetat versetzt, Uebersättigen des Filtrates vom Schwefelzink mit Ammoniak, Stehenlassen im bedeckten Glase mindestens 24 Stunden, um zu sehen, ob sich noch Schwefelzink abscheidet. Trocknen des Filters, vorsichtiges Abreiben des Schwefelzinks davon bei gänzlich verschlossenem Filter, Erhitzen des Schwefelzinks nebst Filterasche im Rose'schen Tiegel (Fig. 70, S. 77) mit etwas destillirtem Schwefel, so dass Frittung eintritt, dann in einem Strome trockenen Wasserstoffes, bis zwei Wägungen übereinstimmen ($Zn S = 67,01 Zn$). Geringe Mengen Schwefelcadmium verflüchtigen sich beim Glühen, bei Anwesenheit geringer Mengen von Chlorammonium kann sich Chlorzink verflüchtigen, weshalb Salzsäure als Lösungsmittel zu vermeiden ist.

Nach Schneider, Finkener und Bragard (in ähnlicher Weise nach Osborne) bietet die Fällung des Zinks aus schwach schwefelsaurer Lösung und dadurch seine Trennung von anderen Elementen viele Vortheile; aus salz- und salpetersaurer Lösung gelingt die vollständige Ausfällung nur bei starker Verdünnung: Digeriren von 1 g Erz in einem langhalsigen Kolben mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 2 ccm concentrirter Salpetersäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, Aufnehmen des Rückstandes mit angesäuertem Wasser, Zusatz von 70 ccm Wasser, Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Fällung von Kupfer, Arsen u. s. w. während $\frac{1}{4}$ Stunde, ohne vorher zu filtriren, Kochen der Lösung, Filtriren, Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Zusatz von Ammoniak oder Soda zum Filtrat bis zum bleibenden Niederschlag, vorsichtiges Lösen desselben in Normalschwefelsäure, bei einem Volumen von 400 ccm Zusatz von höchstens 2 ccm Normalschwefelsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff während einiger Zeit, nochmals Verdünnen mit Wasser, vollständige Ausfällung von Schwefelzink, welches sich wegen pulveriger Beschaffenheit¹⁾ leicht filtriren lässt. Bei zu saurer Lösung scheidet sich ein Theil des Schwefelzinks an den Wandungen des Glases in regenbogenfarbigen Häuten ab. Die Sulfurprobe ist sehr genau. Die Trennung des Zinks von Mangan, Nickel und Kobalt durch Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer Lösung²⁾ ist bei passend saurer Lösung auch genau. Jannasch³⁾ trennt Zink von Mangan in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, welches letztere als Superoxydhydrat fällt. In imprägnirten Eisenbahnschwellen bestimmt Grittner⁴⁾ das Zink als Sulfür oder Oxyd.

Modifica-
tionen.

2. Zinkoxydprobe.⁵⁾ Auflösen von 1 g Erz in Königswasser, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und kohlen-saurem Ammonium, wobei Zink (und Kupfer) in Lösung gehen, nochmaliges Lösen des entstandenen Niederschlages (Eisen, Blei u. s. w.) und Fällen mit Am-

Verfahren.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2530 (Lohr). 2) B. u. h. Ztg. 1887, S. 101 (Bragard); 1889, S. 63 (Neumann). 3) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 402. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 386. B. u. h. Ztg. 1890, S. 311. 5) Fresen. Ztschr. 1879, S. 189 (Classen); 1886, S. 25 (Maquardt). B. u. h. Ztg. 1864, S. 45 (Jacob). Bestimmung geringer Zinkmengen in Eisenerzen in Stahl u. Eisen 1889, S. 494 u. B. u. h. Ztg. 1890, S. 61 (Platz).

moniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Ausfällen von Zink (und Kupfer) aus dem Filtrate durch Schwefelnatrium, Filtriren, Weglösen des Schwefelzinks vom Schwefelkupfer auf dem Filter durch verdünnte Salzsäure, Auswaschen des zurückbleibenden Schwefelkupfers, Fällen des Zinks in dem kochenden Filtrate durch Natriumcarbonat, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Zinkoxydes mit 80,24 Proc. Zink oder Glühen des Schwefelzinks bei Luftzutritt mit wenig Salpetersäure, dann mit Ammoniumcarbonat zur möglichsten Entfernung letzter Antheile Schwefelsäure. Der aus Zinksulfatlösung mittelst Natriumcarbonates gefällte Zinkniederschlag kann Schwefelsäure enthalten, welche bei Rothgluth nicht entweicht, weshalb die Ueberführung des Oxydes in Sulfür sicherer ist. Auch kann man das Zink aus dem neutralisirten Filtrate vom Schwefelkupfer durch Schwefelnatrium fällen und als Schwefelzink bestimmen (S. 129). Die Oxydprobe ist weniger genau als die vorhergehende. Beim Verbrennen des Filters mit dem Zinkoxyd kann sich Zink verflüchtigen.

Verfahren.

3. Pyrophosphatprobe.¹⁾ Nach Tamm's Vorschlag lässt sich Zink als Pyrophosphat, $Zn_2P_2O_7$, mit 42,763 Zn (53,29 Zn O), 20,395 P (46,71 P_2O_5) und 36,842 O bestimmen.

Nach Aaron: Auflösen des Zinkerzes, Fällen des Kupfers durch Natriumthiosulfat, des Eisens nach der Oxydation und der Thonerde durch Ammoniak, der Magnesia- und Kalkerde durch Natriumphosphat in ammoniakalischer Lösung, Filtriren, Fällen des Zinks aus der schwach angesäuerten Lösung durch Natriumphosphat und Glühen des Niederschlages. — Nach Meyer: Zinkbestimmung in Schwefelkies durch Aufschliessen mit Soda und Kaliumchlorat, Auslaugen der Schmelze, Lösen des Rückstandes in Königswasser, Fällen des Eisens durch viel Ammoniak, Filtriren eines aliquoten Theils der Flüssigkeit, Neutralisiren mit Salzsäure und Fällen des Zinks mit Natriumphosphat.

Verfahren.

4. Galvanische Probe.²⁾ Nach Beilstein und Jawein: Auflösen von 0,5—1 g Erz in Salpetersäure oder Schwefelsäure, Zusatz von Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlages, allmählicher Zusatz von Cyankaliumlösung bis zur klaren Lösung, Eintauchen der Platinelektroden (S. 21) in die Flüssigkeit, Durchleiten eines Stromes von 4 Bunsen'schen Elementen (Zinkcylinder von 15,5 cm Höhe und die Kohle in Salpetersäure eintauchend, wobei stündlich 0,1 g Zink gefällt wird), Eintauchen des die Lösung enthaltenden Becherglases in eine Schale mit Wasser, falls sich bei wenig Flüssigkeit dieselbe nach dem Einleiten des elektrischen Stromes stark erhitzen sollte, nach muthmaasslich beendigter Fällung Ausheben der Elektroden aus der Lösung, Abwaschen des Zinks mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether und Trocknen im Exsiccator; nach dem Wägen Weglösen des Zinks vom Platin mit Salz- oder Salpetersäure und Wiedereinbringen der Elektroden in die Flüssigkeit

1) Chem. News 1874, S. 128 (Tamm). Journ. of the Amer. Chem. 1882, S. 26 (Stone). Chem.-Ztg. 1885, S. 1904 (Meyer); 1886, Nr. 103 (Bragard); 1886, S. 729 (Lösekann und Meyer). B. u. h. Ztg. 1887, S. 35 (Aaron). 2) Liebig's Jahresber. 1865, S. 686 (Luckow). Fresen. Ztschr. 15, 303 (Whrightson); ebend. 16, 469 (Parodi und Mascazzini). Ber. deutsch. chem. Ges. 1879, Nr. 5, S. 446 (Beilstein und Jawein). Chem.-Ztg. 1882, S. 410 (Millot); 1885, S. 338 (Luckow). B. u. h. Ztg. 1878, S. 26 (Riche); 1883, S. 252 (Killiani); 1884, S. 18 (Deros); 1892, S. 272 (Rüdorff). Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, 193 (Reinhard und Ihle). Classen, Elektrolyse 1892, S. 71.

zur Untersuchung derselben auf einen Zinkrückhalt. Nach Entfernung des Zinks auf den Elektroden wahrnehmbare schwarze Flecke rühren von fein zertheiltem Platin her.¹⁾ Es bedarf eines starken Stromes und die Entwickelung von Blausäure ist ein Uebelstand.

Nach Reinhardt und Ihle: Versetzen der mit Kali neutralisirten salz- oder salpetersauren Lösung mit einem Ueberschuss von neutralem oxalsauren Kalium mit 166 g Salz im Liter (1:6), bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von oxalsaurem Zink wieder gelöst hat; Zusatz von neutralem schwefelsauren Kalium (100 g im Liter) zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit, Elektrolysiren bei einer Stromstärke von 90 bis 130 ccm Knallgas in 1 Stunde, Zwischenraum zwischen dem verkupferten Platinconus und der Platinspirale etwa 5 mm; das mit bläulichweisser Farbe fest anhaftende Zink hinterlässt, wenn der Platinkegel nicht verkupfert ist, schwarze Flecken auf demselben nach dem Weglösen mit Säure. — Nach Classen: Concentriren der etwa 0,1 g Zink enthaltenden Lösung auf etwa 50 ccm, Neutralisiren der freien Säure, Zusatz von oxalsaurem Ammonium im grossen Ueberschusse, Erhitzen der Lösung, Auflösen von 4–5 g festem oxalsauren Ammonium, Zersetzung der heissen Lösung durch einen Strom von zwei Bunsen'schen Elementen, Prüfung eines Tröpfchens Flüssigkeit mit Schwefelammonium zur Erkennung des Endes der Reaction. — Nach Luckow: Eingiessen der etwa 0,10–0,15 g Zink enthaltenden Lösung nebst einem Tropfen Quecksilber in die den negativen Pol bildende, nebst Quecksilber gewogene Platinschale, Elektrolysiren mit 6–8 Meidinger-Elementen bei einem Strome von 120–150 ccm Knallgas pro Stunde, Auswaschen des gebildeten Zinkamalgams mit Wasser und Alkohol und nach dem Trocknen Wägen der Schale. — Deros bestimmt einen Zinkgehalt in Eisenerzen elektrolytisch. — Nach Rüdorff: Galvanisches Ueberziehen der sonst von Zink schwarzschekig werdenden Platinschale (S. 130) mit Kupfer, Eingiessen der höchstens 0,25 g Zink als Sulfat enthaltenden Lösung (bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden setzt sich das Zink schwammförmig oder unvollständig ab) in die Schale, Zusatz von Wasser bis 1–2 cm unter dem Rande, nach Hinzufügung von 20 ccm einer 25proc. Lösung von Natriumacetat und etwa 3 Tropfen 50proc. Essigsäure Elektrolysiren mit 5–6 Meidinger-Elementen, Öffnen des Stromes, wenn einige Tropfen Ammoniak und Schwefelammonium kein Zink mehr nachweisen, möglichst rasches Ausgiessen der Flüssigkeit, mehrmaliges Ausspülen der Schale mit Wasser, Trocknen über Schwefelsäure oder bei höchstens 60° C. während 30–40 Minuten, Wägen der Schale und Weglösen des Zinks sammt Kupfer mit Salpetersäure. — Auch lässt sich Zink galvanisch aus mit etwas Citronensäure versetzter Alkalilösung ausfällen.

Bei einem Kupfergehalte (z. B. Messing) Auflösen in Salpetersäure, Verdunsten der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und elektrolytische Fällung des Kupfers (S. 72) aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung, wobei Blei sich als Superoxyd an der Platinspirale ansetzt, dann Fällung des Zinks in obiger Weise.

Blei und Zink lassen sich durch Elektrolysiren, und zwar des ersteren in salpetersaurer, des letzteren in schwefelsaurer Lösung trennen, während sich aus letzterer Mangan am positiven Pol ausscheidet. Eisen muss letzteren Falles zuvor entfernt werden.

B) Volumetrische Proben. Von den empfohlenen Proben sind einige directe (Schaffner, Galletti), andere indirecte²⁾ (Schwarz, Schober, Balling, Mann, Renard, v. Berg), bei welcher letzteren umständlicheren Schwefelzink mit einer bestimmten Menge Silbersalz in Schwefelzink oder mit Jod u. s. w. umgesetzt und das dem Zink entsprechende Silber mit Rhodankalium und ausgeschiedenes Jod mit Natriumhyposulfid titirt wird. Am gebräuchlichsten sind folgende directe Proben:

Modifica-
tionen.

All-
gemeines.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2753 (Vortmann).
S. 123. Oesterr. Ztschr. 1879, S. 64 (Schober); 1881, S. 35 (Balling). Compt. rend. 67, 450 (Renard). Fresen. Ztschr. 1887, S. 23 (v. Berg).

2) Schwarz, Maassanalyse 1853,
S. 123. Oesterr. Ztschr. 1879, S. 64 (Schober); 1881, S. 35 (Balling). Compt. rend. 67, 450 (Renard). Fresen. Ztschr. 1887, S. 23 (v. Berg).

Werth der Probe.

1. Die Schaffner'sche Schwefelnatriumprobe¹⁾, welche, auf der Ausfällung des Zinks in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium beruhend — wobei Schwärzung von Eisenoxydhydrat die bedingte Fällung anzeigt —, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln eine Genauigkeit bis zu 0,5 Proc. zulässt. Die Anwesenheit in Ammoniak löslicher Metalle (Kupfer und Mangan, selten kommen Nickel und Kobalt vor) bedingt Modificationen.

Verfahren.

Auflösen von 0,5 g oxydischen Erzen (Zinkspath, Kieselgalmei) mit über 35 Proc. Zink, sonst von mehr Erz in erhitzter Salzsäure, Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens, dann Uebersättigen mit Ammoniak; oder Lösen von Zinkblende roh oder geröstet in Königswasser, Eindampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser. Bei der häufigen Anwesenheit von Kupfer (auch Blei, Antimon u. s. w.) Fällern mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Verdunsten des Gases durch Kochen, Zusatz von 10 ccm Königswasser (auch wohl von Chlorwasser oder einigen Tropfen Brom zur sauren Lösung oder von Chamäleon bis zur schwachrothen Färbung zur ammoniakalischen Lösung und 1 Stunde stehen lassen) zur höheren Oxydation von Eisen und Mangan (bei Eisen allein genügt ein Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat), welche dann bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden, während sich Zink auflöst; nochmaliges Lösen der Hydroxyde in Salzsäure und Fällern mit überschüssigem Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Verdünnen beider vereinigter Filtrate (bei Anwendung von 5 g Erz auf 500 ccm, bei 0,5 g auf 175—225 ccm), Entnahme von 50 ccm Flüssigkeit in ein Becherglas, Eintröpfeln von 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung von der unten angegebenen Concentration in 1 ccm Ammoniak in einem Porzellantiegel, nach 1 Minute vorsichtiges Spülen des ringförmigen Eisenhydroxydes in das Becherglas, welches sich darin zu Boden begiebt, und Zusatz von titrirter Schwefelnatriumlösung (1 ccm = 0,008—0,009 g Zink) unter stetem vorsichtigen Umschwenken, so dass die Flocken am Boden bleiben, bis dieselben eine Missfarbe zeigen, sich bräunen, wo dann alles Zink ausgefällt ist.²⁾

Indicatoren.

Zur Erkennung des Reactionsendes, als Indicatoren, sind noch empfohlen, ohne jedoch das Eisenhydroxyd³⁾ verdrängt zu haben: mit Eisenchlorid getränktes Porzellan (Barreswill) oder Papier (Streng), welche (letzteres durch einen Platindraht beschwert) auf den Boden des Becherglases gelegt werden; Tupfproben mit Nickelchlorür (Küntzel), Kobaltchlorür (Deus), alkalischer Lösung von Bleitartrat (F. Mohr), mit Bleizucker getränktes und dann mit Ammoniumcarbonat behandeltes Fliesspapier (Fresenius), Nitroprussidnatrium (C. Mohr), gealtes, mit Bleiweiss überzogenes Papier, sogenanntes Polkapapier (Schott), Thalliumpapier (Schröder⁴⁾) u. a. Man muss dann Tupfproben anwenden, indem man das mit dem Metallsalz imprägnirte Papier auf eine Porzellanplatte legt, dasselbe mit einem Streifen Filtrirpapier bedeckt und auf dieses einen Probetropfen bringt,

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 231, 306; 1857, S. 60 (Schaffner); 1876, S. 148, 174 (Laur), S. 225 (Thum), S. 304 (Tobler); 1880, S. 282. Journ. f. prakt. Chem. 88, 486 (Küntzel). Fresen. Ztschr. 1870, S. 465 (Deus); 1871, S. 209 (Schott). Mohr-Classen, Titrimethode 1886. Winkler, Maassanalyse 1888, S. 123. Dingl. polyt. Journ. 148, 115 (C. Mohr). Preuss. Ztschr., Bd. 25 (Hampe). Berggeist 1874, Nr. 3 (Altenberger Pr.). Ber. deutsch. chem. Ges. 1873, Nr. 3, S. 270 (Aarland). 2) Zweckmässig ist ein Stativ mit drei Büretten resp. für Zink-, Schwefelnatrium- und Eisenchloridlösung (Altenberg). 3) Chem.-Ztg. 1889, Nr. 95. B. u. h. Ztg. 1889, S. 465 (Minor). 4) Ebend. 1882, S. 4.

weil sich bei directer Berührung das Schwefelzink das Metall des Papierses schwefeln kann. Hinsichtlich der Schärfe der Reaction gilt nach Bragard folgende Reihenfolge: salpetersaures Thallium, essigsäures oder weinsaures Blei in alkalischer Lösung, Chlorkobalt, Nickelsulfat, Eisenhydroxyd. Balling¹⁾ umgeht die Tupfprobe dadurch, dass die Fällung des Zinks statt aus ammoniakalischer aus neutraler Lösung vorgenommen und als Indicator Phenolphthalein angewandt wird, welches mit Alkali eine prachtvoll rothe Farbe giebt. Bragard²⁾ empfiehlt als Indicator Corallin; Benedict und Cantor³⁾ benutzen Methylorange, Moldenhauer⁴⁾ Kupferzuol. Während nach Hampe⁵⁾ die Probe nur auf $\frac{1}{2}$ Proc. genau ist, so ist nach Alexandrowicz der Fehler nicht so gross, und nach Schröder erhält man bei Anwendung von Thalliumpapier gegen die analytische Probe nur Differenzen von einigen Zehntelprocent.

Zum Gelingen der Probe ist zu beachten:

a) Dass die Menge des zugesetzten Eisenhydroxydes nicht zu sehr schwankt und dasselbe eine thunlichst gleichbleibende Cohärenz zeigt, dadurch zu erzielen, dass man 3 g Claviersaitendraht in Königswasser löst, auf 100 ccm verdünnt und von der Lösung immer die nämliche Tropfenzahl (1—2 Tropfen) z. B. aus einer Bürette in 1 ccm unverdünntes Ammoniak tröpfelt (S. 132), wo man dann nach etwa 1 Minute den entstandenen ringförmigen Klumpen von Eisenhydroxyd in die zu titirende Flüssigkeit spülen kann.

b) Dass zum Ausfällen des Zinks immer derselbe Farbenton des Eisenhydroxydes gewählt wird, weil bei verschiedenen Tönen die Mengen des zu ihrer Hervorbringung verbrauchten Schwefelnatriums schwanken.

c) Dass die Flüssigkeitsmenge, in welcher beim Titiren das überschüssig zugesetzte Schwefelnatrium vertheilt ist, einen wesentlichen Einfluss bezüglich dessen Wirkung auf das Eisenhydroxyd ausübt, indem mit dem Geringerwerden der Flüssigkeitsmenge um so weniger überschüssiges Schwefelnatrium zur Schwärzung des Eisenhydroxydes ausreicht.

Zur Berücksichtigung dieses Umstandes wird nach Tobler auf den Werken der Vieille Montagne am Schlusse der Titirung das Volum der Flüssigkeit gemessen und für je 100 ccm desselben die verbrauchte Schwefelnatriummenge um 0,7 und 0,5 ccm vermindert, bei einem Titer derselben von 0,008—0,009 g Zink auf 1 ccm. Nach Thum lässt sich diese Correction vermeiden, wenn man, was vorzuziehen, vor dem Titiren sämtliche Flüssigkeiten auf ein stets gleiches Volum bringt, für die Titerstellung so viel Zink anwendet, als dem mittleren Gehalte und dem angewandten Quantum Zinkerze entspricht, dieses Zink löst, auf ein der Erlösung gleiches Volum bringt und davon den Titer nimmt, unter welchen Umständen die zur Titerbestimmung und zu den Analysen verbrauchten Schwefelnatriummengen nicht wesentlich verschieden sein können, mithin auch die Flüssigkeitsmengen nach der Titration fast gleich sein müssen, in Folge dessen Fehler wegen Verschiedenheit der Volumina ausgeschlossen sind.

d) Dass es für den Erfolg einerlei ist, ob das Eisenhydroxyd zu Anfang oder gegen Ende der Titirung eingeführt wird, wenn man nur immer dasselbe Verfahren beobachtet; auch hat ein Erwärmen der Flüssigkeit nur geringen Einfluss.

e) Dass die störend wirkenden Beimengungen⁶⁾ beseitigt werden, von denen sich Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel,

Vorsichts-
maass-
regeln.

1) Chem.-Ztg. 1888, Nr. 30.

2) B. u. h. Ztg. 1887, S. 102.

3) Ebend. 1889, S. 184.

4) Chem.-Ztg. 1889, Nr. 75.

5) B. u. h. Ztg. 1880, S. 282.

6) Ebend. 1880, S. 282.

Chrom, Mangan, Arsen und Antimon, in geringer Menge auch Blei in Ammoniak lösen, welches letztere nach der Fällung durch Ammoniak als Carbonat, Sulfat und basisches Chlorid oder Oxydsalz vorhanden sein kann, von welchen sich letztere beiden am meisten in Ammoniak und seinen Salzen lösen; am häufigsten kommen Kupfer, Blei, Mangan und Eisen vor.

Kupfer ist nebst Cadmium, Silber, Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen; ist nicht viel davon vorhanden, so kann man dasselbe nach der Heine'schen colorimetrischen Probe (S. 81) bestimmen, ungeachtet der blauen Färbung der ammoniakalischen Zinkflüssigkeit mit Schwefelnatrium titriren und den Gesamtverbrauch daran um das dem gefundenen Kupfergehalte entsprechende Volum reduciren. Auch Fällern des Kupfers durch Natriumhyposulfit, Filtriren, Abscheidung des Mangans aus dem Filtrat durch Brom und Titriren des Zinks. Mangan¹⁾, in Ammoniak löslich, schwefelt sich erst nach dem Eisenoxydhydrat und kann der Zinkgehalt richtig bestimmt werden, wenn die beginnende Schwärzung des Eisenoxydhydrates als Endreaction angenommen wird, nicht aber das vollständige Schwarzwerden; es ist jedoch immer vorzuziehen, bei einem merklichen Mangangehalte, welcher sich meist daran zu erkennen giebt, dass eine concentrirte saure Lösung beim Verdünnen ihre ursprünglich dunkle Farbe auffallend verliert, denselben vorher auszufällen. Stadler fällt das Mangan bei geringer Menge mit Natriumphosphat; Jensch durch Eindampfen der salz- oder schwefelsauren Lösung zur Syrupdicke, Zusatz von verdünnter Säure, Uebersättigen mit Ammoniak, Fällung des Mangans durch Wasserstoffsperoxyd, Erwärmen zur Zersetzung des Ueberschusses des letzteren und Titriren mit Schwefelnatrium; Probst besser durch Zusatz von Bromwasser zur sauren Lösung, als von Wasserstoffsperoxyd zur ammoniakalischen, weil letzteren Falles der Niederschlag ($5\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$) leichter Zink zurückhält; Stahl durch Lösen von z. B. 0,5 g Zinkblende in concentrirter Salpetersäure, Eindampfen, Zusatz von Kaliumchlorat behufs Fällung des Mangans, Wegkochen des Chlors, Zusatz von kaltem Wasser und 20–30 ccm Ammoniak, Fällern eines geringen darin gelösten Bleigehaltes durch einige Cubikcentimeter Ammoniumphosphat, Filtriren nach einigem Warmstellen und Titriren mit Schwefelnatrium, colorimetrische Bestimmung eines etwaigen Kupfergehaltes und Abziehen desselben. Blei entfernt man durch Schwefelwasserstoff mit dem Kupfer oder durch Eintrocknen der mit Säuren aufgeschlossenen Substanz mit Schwefelsäure, Wiederaufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren des Bleisulfates u. s. w. Bei einem Eisengehalte²⁾ über 5 Proc. ist stets ein nochmaliges Auflösen des ammoniakalischen Niederschlages vorzunehmen, weil das Eisenoxydhydrat Zink mit niederreißt, was sich nach Coda³⁾ verhindern lässt, wenn man die mit Ammoniak zu fällende Lösung mit Ammoniumsulfat versetzt. Man kann auch der Titirflüssigkeit eine entsprechende Menge Eisen zusetzen,⁴⁾ Organische Substanzen, zuweilen in überseeischen Zinkerzen vorkommend, sind durch Glühen derselben bei Luftzutritt zu zerstören, weil sie sonst leicht Eisenoxyd zu Oxydul reduciren können, welches sich etwas in Ammoniak löst und Schwefelnatrium zersetzt.

f) Dass das zur Titerstellung anzuwendende Zink hinreichend rein ist (S. 50).

g) Dass gleichmässiges Licht beim Titriren zur richtigen Beobachtung der Eisenfärbung vorhanden ist, am besten durch Anbringung von Zeichenleinwand oder Seidenpapier vor dem Fenster (Altenberg).

Beispiele.

Brunnlechner's Verfahren⁵⁾: Auflösen von Schwefelnatriumkrystallen in Wasser bis zur Uebersättigung in der Wärme, Kaltstellen, Absetzenlassen, Abziehen der klaren Lösung, Verdünnen mit der 10–11fachen Menge Wasser

1) Journ. f. prakt. Chem. 91, 318 (Stadler). B. u. h. Ztg. 1889, S. 156 (Jensch); 1890, S. 5 (Stahl); 1888, S. 21 (Headden); 1892, S. 272 (Probst und Hassreidter). 2) B. u. h. Ztg. 1880, S. 282 (Hampe); 1887, S. 102 (Bragard). 3) Ebend. 1890, S. 151. 4) Ebend. 1892, S. 272. 5) Oesterr. Ztschr. 1879, Nr. 37.

dem Volum nach; Einfüllen der Lösung in eine Flasche von 4—5 l Rauminhalt mit Kork, durch welchen einerseits ein Glasheber mit Kautschukrohr und Quetschhahn bei etwas ausgezogenem Ende geht, andererseits ein kurzes, mit einem Hahne oder Korkhütchen verschliessbares oder fein ausgezogenes Glasröhrchen; Umschwenken des Flascheninhalts, Füllen des Hebers bei geschlossener Flasche durch Einblasen am kleinen Röhrchen und gleichzeitiges Öffnen des Quetschhahnes; Stehenlassen der Flüssigkeit mindestens 12 Stunden vor dem Gebrauche; Veränderlichkeit ihres Gehaltes durch Oxydation des Schwefelnatriums innerhalb 24 Stunden um 2,5—3 Tausendtheile minus. — Abwägen von so viel chemisch reinem Zink, als annähernd in der Erzprobe enthalten ist, bei z. B. 40 Proc. der letzteren und 0,5 g Einwaage zur Probe etwa 0,2 g Zink, Auflösen desselben in einem Halbliterkolben mit 10 ccm concentrirter Salzsäure, Verdünnen mit 100 ccm Wasser, Versetzen mit 50 ccm Ammoniak, Umschwenken und einige Zeit Stehenlassen, weil sonst der Indicator zu schnell angegriffen wird und ein zu hoher Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit resultirt. 1 ccm Lösung soll wenigstens 8 und höchstens 10 mg Zink aus der Probe fällen. — Auflösen (von 0,5 g bei über 20 Proc. Gehalt, 1 g bei weniger) von Galmei und gerösteter Zinkblende in concentrirter Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure, rohe Zinkblende und Kieselzinkerz mit Königswasser; bei Abscheidung gallertartiger eisenhaltiger Kieselsäure Verdünnen, Abgiessen der Flüssigkeit vom Rückstande, Ablösen des Ansatzes vom Boden mit einem Glasstabe, Erhitzen desselben nochmals mit Säure und Vereinigung der Flüssigkeiten; bei Ausscheidung von Schwefel aus kiesigen Erzen Zusatz rauchender Salpetersäure oder von Kaliumchlorat; stetes Eindampfen der Lösung zur Syrupconsistenz zur Entfernung überschüssiger Säure; Aufnehmen mit einigen Tropfen Salzsäure, Verdünnen mit 20 ccm Wasser, Zusatz von 30 ccm Ammoniak und 15 ccm Ammoniumcarbonat, Absetzenlassen, Filtriren in einen Kolben von 500 ccm Fassungsraum, Auswaschen mit 30 ccm warmem ammoniakhaltigen Wasser; bei viel Eisenoxydhydrat nochmals Lösen und Füllen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. — Bleihaltige Erze: Aufschliessen mit Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure, Abfiltriren von Blei- und Calciumsulfat; bei geringem Kalkgehalte auch Behandlung des Erzes mit Salpetersäure und Fällung des Bleies mit 30 ccm Ammoniak und 15 ccm Natriumphosphat; bei viel Kalk Auflösen des Niederschlages und nochmalige Fällung. — Anwendung eines Gestelles mit 3 Etagen zum Titriren, die oberste zur Aufnahme der Flasche mit Schwefelnatrium, die zweite schmalere zur Aufnahme der Indicatorflüssigkeit in einem Fläschchen mit Pipette, die unterste mehr hervorragende zur Aufnahme des Kolbens mit der Zinklösung, darüber die Quetschhahnbürette an an der verticalen Wand befestigten Armen und ihre Mündung unter dem Quetschhahnrohre der Flasche mit Titerflüssigkeit. Zunächst zweimaliges Austitriren des Probetiters, wobei Differenzen höchstens in den Decimalen zulässig sind. Ist E das Gewicht des eingewogenen Zinks in cg, Q die zur Ausfällung verwendete Menge Titrirflüssigkeit in Cubikcentimetern, M die Gesamtmenge der Probeflüssigkeit in Cubikcentimetern, so ist der Titer

$$T = \frac{100 E}{[Q - (M \times 0,007)]}$$

wenn Eisenoxydhydratflocken, oder

$$T = \frac{100 E}{[Q - (M \times 0,005)]}$$

wenn in Eisenchlorid getränktes Papier (S. 132) als Indicator angewendet worden. Beim Titriren der Proben jedesmaliges Zulaufenlassen von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der beiläufig notwendigen Menge Fällungsmittel, mehrmals Umschwenken, Tröpfeln aus einem Glasröhrchen mit angeblasener Kugel, in welches Eisenchloridlösung durch Luftverdünnung gesogen, durch Erwärmen der Kugel mit der Hand einen Tropfen in die Probe, Zerschlagen des entstandenen Klümpchens von Eisenoxydhydrat durch heftiges Umschwenken in möglichst gleich grosse Flocken von 1—1,5 mm Durchmesser, unter stetem Schwenken Zusatz von Schwefelnatriumlösung in Cubikcentimetern bis zum Eintritte eines Verfärbens der Flocken, Abwarten noch 1 Minute der Reaction der noch unwirksam gebliebenen Flüssigkeitstheilchen und Beendigung der Ausfällung durch tropfenweises Zugeben von Schwefelnatrium. Wenn V die verbrauchte Menge des Fällungsmittels in Cubikcentimetern, T der Titer, M die

Gesammtmenge der Flüssigkeit in Cubikcentimetern nach Beendigung der Probe, so ist der Zinkgehalt in Procenten

$$Z = \frac{T}{100} [V - (M \times 0,007)]$$

für Flockenreaction und

$$Z = \frac{T}{100} [V - (M \times 0,005)]$$

bei Anwendung getränkter Papierstreifen von 2 cm Seitenlänge. Bei Anwendung von Flocken Fortsetzung des Titirens behufs Feststellung des Titers bis zum vollständigen Schwarzwerden, beim Titiren der Erzlösungen aber nur so lange, bis das Rothbraun der Flocken in eine grünliche Missfarbe übergegangen. Zur Erzielung einer scharfen Reaction sind Bedingung: ungefähre gleiche Grösse der Flocken; vorsichtiges Umschwenken des Kolbens, damit die Flocken nicht weiter zerschlagen werden; nicht zu viel Zusatz des Fällungsmittels auf einmal, dessen Strahl die Flocken nicht treffen darf, sondern nach den Kolbenwandungen abfließen muss; Austitiren bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Reaction allmählicher und gleichförmiger eintritt, aber dabei Beobachtung der Vorsicht, dass man die Titirflüssigkeit in längeren Intervallen zusetzt; Gleichartigkeit in Bezug auf Quantität und Zeit in der Behandlung der Proben; Beurtheilung des Farbentons im reflectirten Lichte und Fixirung des Eindrucks des Gesamtbildes; Controle der Flockenreaction durch eine Tupfprobe. — Erforderliche Bestimmung eines über 0,5 Proc. betragenden Bleigehaltes im Zinkerze durch Auflösen von 2 g in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen bis zum Entweichen weisser Dämpfe, Erkaltenlassen, Verdünnen mit 20 ccm Wasser, Filtriren, Auswaschen bis das Waschwasser mit Schwefelammonium keine Reaction mehr zeigt, Abspülen des Niederschlages (Blei- und Calciumsulfat, Gangart) in ein Becherglas, Digeriren mit einem Gemenge von weinsaurem Ammonium und überschüssigem Ammoniak, Abfiltriren der Bleilösung, Fällen des Bleies mit Schwefelsäure, Trocknen und Wägen des Bleisulfates oder Trennen desselben vom Filter, Verbrennen des Filters und Glühen des Niederschlages (siehe auch S. 62). — Das auf den Stolberger Hütten¹⁾ übliche Verfahren berücksichtigt die Anwesenheit von Kupfer und Blei in den Zinkerzen. — Von Probst und Hassreiter²⁾ ist eine Normalprobe für industrielle Zinkbestimmung in Erzen und Hüttenproducten angegeben. — Voigt bestimmt in Kieselzinkerz³⁾ zunächst den gesammten Zinkgehalt, zieht das vorhandene Zinkcarbonat durch Ammoniak aus, bestimmt den Zinkgehalt in der Lösung nach Schaffner's Verfahren, zieht denselben vom Gesammtgehalt ab und berechnet aus der Differenz den Zinksilicatgehalt. — Zur Bestimmung des Zinks im Zinkstaub⁴⁾ sind theils volumetrische Methoden angegeben (Drevesen, Weil, Kupferschläger), theils gründet sich dessen Werthbestimmung auf die Menge daraus entwickelten Wasserstoffgases (Morse, Barnes, Beilstein und Jawein) oder die Ausfällung von Kupfer aus Kupfervitriollösung (Kosmann, Liebschütz, Weil) u. A. Kieselzinkerz schliesst man zweckmässig durch Schmelzen mit Kalinatrongemisch auf.

Theorie.

2. Galletti's Ferrocyankaliumprobe.⁵⁾ Ausfällen des Zinks aus saurer Lösung durch Eisenkaliumcyanür und Anwendung von Uransalz als Indicator, welches mit letzterem nach der Zinkfällung bei einer Tupfprobe auf Porzellan einen braunen Fleck giebt.

1) Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 744. Kerl, Fortschr. S. 58. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 166. B. u. h. Ztg. 1892, S. 271. 3) Ebend. 1889, S. 81 (Voigt); 1890, S. 39, 406 (Minor). 4) Fresen. Ztschr. 1878, S. 465 (Fresenius); 1880, S. 50 (Drevesen); 1886, S. 448 (Liebschütz). Chem.-Ztg., Rep. 1886, Nr. 37 (Weil). Chem.-Ztg. 1885, Nr. 56 (Morse); 1885, S. 1560 (Kosmann). Dingl. polyt. Journ. 237, 145 (Beilstein und Jawein); 260, 383 (Barnes); 264, 47 (Kupferschläger). B. u. h. Ztg. 1889, S. 394, 402; 1890, S. 406 (Klemp), S. 419 (Minor); 1891, S. 447 (Weil). 5) Dingl. polyt. Journ. 195, 260 (Galletti). Fresen. Ztschr. 1875, S. 189, 343 (Lyte und Galletti); 1874, S. 379; 1875, S. 145 (Fahlberg). B. u. h. Ztg. 1882, S. 91 (Monger), S. 375 (Mahon), S. 489 (Gindice); 1887, S. 102 (Bragard); 1888, S. 21 (Headon); 1890, S. 61 (Voigt), S. 131 (Donath und Hattensaur), S. 406 (Blum); 1891, S. 185 (Moldenhauer), S. 275 (Luckow); 1893, S. 106 (Allen). Dingl. polyt. Journ. 190, 229 (Renard); 190, 395 (Reindl).

Auflösen von 1 Probircentner (5 g) Erz in Königswasser, Eindampfen, Zusatz überschüssiger Salzsäure, Fällen des Kupfers u. s. w. mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Kochen des Filtrates, Oxydiren des Eisenoxyduls durch Kaliumchlorat, Zusatz von Ammoniak, Abfiltriren von Eisenoxyd und Thonerde, nochmaliges Auflösen und Fällen, Neutralisiren des Filtrates mit Salzsäure, dann weiterer Zusatz von 10 bis 15 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew., Titiren mit der Ferrocyanalkaliumlösung (1 ccm = 0,01 g Zink) bis zum Entstehen des ersten bräunlichen Fleckes mit der Uranlösung-Tupfprobe.

Verfahren.

Dieses auf amerikanischen Hütten¹⁾ übliche Verfahren ist für dieselben Erze von verschiedenen Probirern untersucht worden und hat sich das Verfahren von Schultz und Low als das zweckmässigste erwiesen: Erhitzen von 1 g Erz mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat in Salpetersäure, Zusatz von 7 g Chlorammonium (10 g in 1 l), 15 ccm starkem Ammoniak und 25 ccm heissem Wasser, Filtriren, mehrmaliges Auswaschen mit heisser Chlorammoniumlösung, Ausfällen eines vorhandenen Kupfergehaltes durch 40 g granulirtes Probirblei nach Zusatz von 25 ccm starker Salzsäure und Titiren der Lösung mit einer Normallösung von 1 ccm = 0,01 g Zink oder ungefähr 1 Proc., wenn 1 g Erz zur Probe genommen worden; Uranacetatlösung als Indicator. — Nach Allen's schneller Methode: Lösen von 1 g Erz mit 20 g Ammonnitrat in 5 ccm Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Zufügen von 20 ccm heissem Wasser und 15 ccm Ammoniak, Sieden 4 Minuten, Zufügen bei von Mangan bräunlich erscheinendem Filtrat von noch 10 ccm Ammoniak, Sieden, Filtriren, Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von 7 ccm davon im Ueberschuss, Fällen vorhandenen Kupfers durch 30 g Bleigranalien, Filtriren, Titiren mit Ferrocyanalkaliumlösung (44 g in 1 l) bei Anwendung von Uranacetat oder -Nitrat als Indicator. — Headon fällt vorher Mangan durch Bromwasser und Kupfer durch einen Aluminiumstreifen. Moldenhauer Magnesia und Mangan durch Natriumphosphat; Voigt, Donath und Hattensaur fallen aus weinsaurer ammoniakalischer Lösung zur Umgehung einer Abscheidung des Eisens, nach Blum ist dabei Mangan durch Bromwasser zu beseitigen, und Luckow zieht Kupferacetat als Indicator vor.

IX. Cadmium.

50. Erze. Seltener als selbstständiges Erz (Greenockit CdS mit 77,6 Cd) als in Galmei und Zinkblende.

Erze.

51. A) Galvanische Probe.²⁾ Nach Beilstein und Jawein: Fällen von Schwefelcadmium durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Auflösen desselben (oder auch von Cadmiumoxyd) in Salpetersäure, Abstumpfen der freien Säure mit Kali unter Zusatz von Cyankaliumlösung bis zum Lösen des Niederschlages, Verdünnen mit so viel Wasser, dass in 75 ccm etwa 0,2 g Cadmium, Fällen des letzteren auf den Platinconus (S. 21) mit 3 Bunsen'schen Elementen nach Einstellung des Glases in eine Schale mit kaltem Wasser, Fällung von 80—90 mg Metall in 1 Stunde, Abspülen des hellgrauen Cadmiums mit Wasser, dann mit Alkohol und Einführen in eine erhitzte Platinschale zum Trocknen (S. 22).

Verfahren.

Nach Rüdorff: Zusatz von so viel Cyankalium zu der möglichst neutralen Lösung mit höchstens 0,4 g Cadmium, bis eine klare Flüssigkeit entsteht, Verdünnen auf 100 ccm, Elektrolysiren mit 3—6 Meidinger-Elementen, Aus-

¹⁾ B. u. h. Ztg. 1893, S. 337, 347.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1879, Nr. 7, S. 759; 1880, S. 1885; 1881, S. 1122. Classen, Elektrolyse 1892, S. 84.

waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen bei 70–80°. — Nach Classen: Zusatz von Kalium- oder Natriumoxalatlösung im Ueberschusse, Verdünnen der Lösung auf 175 ccm, Fälln in der Wärme mit einem Strome von 0,05 ccm Knallgas in 1 Minute bei wiederholtem Zusatz von Wasser, damit das Metall davon bedeckt bleibt, Fällung von etwa 0,2 g Cadmium in 4–5 Stunden. — Nach Eliasberg u. A.: Versetzen der neutralen, höchstens 0,5 g Cadmium enthaltenden Lösung mit 3 g Natriumacetat, schwaches Ansäuern mit Essigsäure. Erwärmen auf 45°, Elektrolysiren mit Strom von 0,02–0,07 Amp., Auswaschen des Metalles ohne Unterbrechung des Stromes und Trocknen bei 100°. — Nach Brand: Zusatz von Natriumpyrophosphat, Lösen des Niederschlages in viel Ammoniak, nach und nach Anwendung eines Stromes von 2–3, dann 0,3–1 und zuletzt von 5 ccm Knallgas in der Minute.

Verfahren.

B) Sonstige Proben. 1) Nach Kupferschläger: Fällung des Cadmiums aus durch Kochen von Luft befreiter Sulfatlösung durch Zinkblech, Auswaschen mit ausgekochtem Wasser und Alkohol und Trocknen bei Luftabschluss. — Nach Minor Cadmiumbestimmung im Zinkstaub: Auflösen von 20 g Staub in nicht zu überschüssiger Salzsäure, Filtriren, Verdünnen des Filtrates auf 1 l, Entnahme von 50 ccm = 1 g Staub in ein Becherglas, Verdünnen auf $\frac{1}{2}$ l, Fälln mit Schwefelwasserstoff, Sammeln des zinkhaltigen Schwefelcadmiums auf einem gewogenen Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen bei 110°, Wägen und Wiederholen der Lösung und Fällung noch zwei Mal bis zur Erzielung eines constanten Gewichts von zinkfreiem Schwefelcadmium.

Nach Minor: Lösen des zinkhaltigen Schwefel-Cadmiumniederschlages in verdünnter Salzsäure. Filtriren, Eintragen in siedende verdünnte Natronlauge, Auswaschen des zu filtrirenden Cadmiumoxydhydrates mit 1 proc. Natronlauge, dann heissem Wasser, Trocknen und Glühen im Sauerstoffstrome.²⁾ — Oder: Lösen der Substanz (Cadmium, Staub, Galmei u. s. w.) in Salpeter- oder Salzsäure, Ausfällen des Bleies durch Schwefelsäure, Filtriren, Fälln mit Natronlauge von eisenhaltigem Cadmiumoxydhydrat, Behandeln mit Ammoniak, Abfiltriren der Cadmiumlösung, Fälln mit Schwefelammonium und Trocknen des Schwefelcadmiums bei 140–150° bis zum constanten Gewicht. Auch lässt sich das Cadmium aus Ammoniaklösung mittelst Schwefelnatriums volumetrisch bestimmen.

X. Zinn.

Erze.

52. Erze.³⁾ Zinnstein SnO_2 mit 78,7 Sn, meist mit viel anderen metallischen Erzen und mit viel erdigen Bestandtheilen vorkommend.

Anwendung.

53. Waschprobe für Zinnstein. Kommt in Anwendung zur Untersuchung von Bohrmehl in Gruben, um die Abbauwürdigkeit armer Zinnerze (Zinnzwitter) zu erforschen (Sachsen), oder in Aufbereitungswerkstätten zur Ermittlung der Menge des schmelzwürdigen Gutes, welches sich aus einem Haufwerke Erz erzielen lässt (Cornwall). Spec. Gew. des Zinnsteins = 6,8–7,0.

Verfahren.

A) Sächsische Zinnprobe. Schlämmen einer dem Volumen nach genommenen Probe Bohrmehl auf dem Sichertroge (Fig. 7, S. 11).

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1126 (Kupferschläger). B. u. h. Ztg. 1889, S. 402; 1890, S. 63, 152, 229 (Minor).

2) Ebend. 1890, S. 19.

3) Domeyko, c. 1. S. 488.

B) Cornische Waschprobe.¹⁾ Nehmen von 50 kg Probirgut von verschiedenen Seiten eines Haufwerks, Zerkleinern, inniges Mengen, wieder Probenehmen, Sieben, Trocknen, Abmessen oder Wägen einer Probe (50–60 g), Versetzen auf einer eisernen Schaufel in rotirende, dann von oben nach unten gehende und von Stößen begleitete Bewegung zum Abschlämmen der nicht haltigen Theile, während das Haltige je nach dem specifischen Gewichte an verschiedenen Stellen der Schaufel angehäuft, davon weggenommen, nöthigenfalls geröstet und wieder gewaschen wird. Erfordert viel Uebung.

Verfahren.

Nach Hofman²⁾ können beim Verwaschen von 200–1000 g Zinnstein bei diesem Eisengranat, Arsen-, Schwefel- und Kupferkies, Wolfram, Tantalit, Columbit zurückbleiben; Kiese kann man nach dem Rösten mit Königswasser ausziehen, durch Salzsäure abgeschiedene Wolframsäure durch Ammoniak. Aufbereiteten Zinnstein nennt man Schwarzzinn.

54. Trockene Proben. Dieselben bezwecken die Reduction des Zinnoxides (Zinnsäure) und Verschlackung beigemengter Erden durch solvirende Zuschläge. Das Resultat wird hinsichtlich der Genauigkeit beeinträchtigt oder die Probe erschwert durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxides durch Säuren und Basen, durch das schwierige Zusammenfließen der reducirten Zinntheilchen zu einem Korne und die Anwesenheit von viel Erden und fremden Metallverbindungen, welche resp. eine Verschlackung oder Verunreinigung des Zinnes begünstigen.

Theorie.

H. O. Hofman³⁾ hat umfangreiche vergleichende Versuche mit den verschiedenen trockenen Proben angestellt und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass die Cyankaliumprobe den Vorzug verdient, wiewohl, wenn die Menge der beigeeselten Mineralien klein ist, auch die deutsche Probe befriedigende Resultate giebt. In Aufbereitungswerken, wo die Kostenfrage in Betracht zu ziehen ist, wird die deutsche Probe der Billigkeit wegen vorzuziehen sein, zumal wenn es sich nur darum handelt, den Betriebsleiter die Reinheit seiner Schliege wissen zu lassen. Beim Ankauf von Erzen und Schliegen leistet die Cyankaliumprobe bessere Dienste, weil die mitbrechenden Mineralien (Quarz, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Columbit⁴⁾) dabei weniger von Einfluss sind. Hofman giebt gleichzeitig Anleitung zur Vorbereitung der Zinnerze für das Probiren. — Nach Peele⁵⁾ besteht die Zubereitung armer Zinnerze in Bolivia in einem Rösten, Feinmahlen, Sieben durch ein 60maschiges Sieb, Waschen von 50–200 g in einer Goldpfanne, Trocknen, nochmals Feinmahlen, Behandeln mit einem Gemisch von $\frac{1}{4}$ Salpeter- und $\frac{3}{4}$ Salzsäure bei mässiger Wärme, Eindampfen, Zusatz von Wasser, Absetzenlassen, wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Säure, nochmaliges Verwaschen des Endrückstandes zur Entfernung von Kieselsäure und Schmelzen mit Cyankalium.

Probir-
methoden.

Die auf trockenem Wege erfolgenden Zinnkönige müssen auf nassem Wege⁶⁾ auf einen Gehalt an Kupfer, Eisen u. s. w. untersucht

1) B. u. h. Ztg. 1859, S. 358. Muspratt's Chemie, 3. Aufl., 7, 1375. 2) B. u. h. Ztg. 1889, S. 204.
3) Ebend. 1890, S. 342, 350, 367. 4) Ebend. 1890, S. 358. 5) Ebend. 1893, S. 418.
6) Classen, quant. Analyse 1891, S. 62.

werden, meist hinreichend dadurch, dass man sie mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. behandelt, den Rückstand mit Wasser digerirt, filtrirt, trocknet, glüht und das Zinnoxid (Zinnsäure) wägt.

Föhr¹⁾ reinigt den Zinnstein durch Rösten, Auskochen mit Salzsäure, Filtriren, wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Flusssäure und Glühen mit Fluor- ammonium, wo dann reiner Zinnstein zurückbleibt, welcher auf Zinn berechnet werden kann.

Verfahren.

A) Deutsche Probe.²⁾ Inniges Zusammenreiben von 1 Probircentner (5 g) reinem Erze mit 15—20 Pfd. (0,75—1 g) Kohlenstaub, Einschütten des Gemenges in eine Kupfertute (Fig. 61, S. 41), darauf 2,5—3 Ctr. (12,5—15 g) kohlereichen schwarzen Fluss oder Pottasche mit 50 Proc. Mehl, 20—25 Pfd. (1—1,25 g) Boraxglas, Kochsalzdecke, Stückchen Kohle und Aussetzen einer $\frac{3}{4}$ —1stündigen sehr starken Rothgluth im Windofen (S. 33) oder Muffelofen (S. 27), oder $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde im Gebläseofen (S. 36), Herausnehmen des Tiegels, vollständiges Erkaltenlassen, da das Zinn einen niedrigen Schmelzpunkt hat, Entschlacken, wobei ein einziges zinnweisses, dehnbares, dem Magnete unter Wasser nicht folgendes Korn erfolgen muss, während bei Vertheilung des Zinnes in der Schlacke dieselbe zu schlämmen ist. Hofman erhielt nach diesem Verfahren ein Ausbringen von 67,58 und 67,46 Proc. Zinn gegen den wahren Gehalt von 67,84 Proc. Bei längerer Schmelzdauer wachsen die Verluste, jedoch bleiben die Könige eisenfrei.

Andere Beschickungen: 25 g Erz, 5 g Weinstein, 20 g Soda und 3 g Kalk gut gemengt und mit einer Decke von Soda und 10 g Borax versehen, Schmelzen und Erhalten während 20 Minuten bei starker Rothgluth im Flusse. — Für kieselige Erze: 10 g Erz und 10—20 g Flussspath oder Kryolith im Kohlentiegel mit Kohle bedeckt, lutirt und 1 Stunde sehr stark erhitzt oder Schmelzen von 5 g Erz mit 2,5 g Flussspath und 2,5 g Kalk während $1\frac{1}{2}$ Stunde im Windofen. Bei der nicht leichten Schmelzbarkeit des Flussspathes muss das Schmelzen im Windofen geschehen, wobei aber bei der höheren Temperatur stärkere Metallverflüchtigung eintritt.³⁾ Ein Zusatz von Eisenoxyd zum Flussspath und Kohlenpulver nach Mitchell's Verfahren⁴⁾ gab keine genauen Resultate.

Modifica-
tionen.

Modificationen werden veranlasst:

1. Durch viel erdige Beimengungen (z. B. Zinnzwitter). Schlämmen vor der Reduction (weil namentlich Kieselsäure zur Zinnverschlackung führt) auf einem Sichertrog (Fig. 7, S. 11), in Spitzgläsern (Fig. 6, S. 9) oder in Bechergläsern, wirksam wegen hohen specifischen Gewichtes des Zinnsteins; metallische Beimengungen sind nicht oder nur unvollständig hierbei zu entfernen.

Spec. Gew. von Zinnstein 6,8—7, ged. Wismuth 9,6—9,8, Wolfram 7,2—7,5, Arsenkies 6—6,4, Kupferglanz 5,5—5,8, Schwefelkies 4,9—5,1, Kupferkies 4,1—4,3, Molybdänglanz 4,5—4,6, Magneteisenstein 4,8—5,2, Eisenglanz 6—6,5, Rotheisenstein 4,5—4,6, Zinkblende 3,9—4,2, Quarz 2,65—2,80, Chlorit 2,65—2,85, Schiefer 2,5.

2. Durch fremde Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle. Behandlung

a) entweder des rohen Erzes in Digerirwärme während $\frac{1}{2}$ Stunde mit Königswasser, Auswaschen durch Decantiren, Entfernung der ab-

1) Chem.-techn. Ztg. 1887, S. 452.
1890, S. 343.

2) B. u. h. Ztg. 1890, S. 343; 1893, S. 109.

3) Ebend.

4) Ebend. 1890, S. 357.

geschiedenen Wolframsäure aus etwa vorhandenem Wolframerze durch Digeriren während $\frac{1}{2}$ Stunde mit Aetzammoniak unter öfterem Umschütteln, Auswaschen durch Decantiren und Trocknen (Levol¹⁾), dann Reduction;

b) oder des todtgerösteten Erzes (S. 14) mit Salzsäure so oft, als die Säure nach dem wiederholten Decantiren und Auswaschen des Erzes mit Wasser bei einem neuen Aufgusse in Kochhitze noch gelb erscheint, dann Auswaschen durch Decantiren, Trocknen in der Kochflasche und reducirend-solvirendes Schmelzen wie oben (S. 140).

3. Durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxides, und deshalb

a) inniges Zusammenreiben des Erzes mit Kohlenstaub (S. 140) oder kohlenstoffreicherem schwarzen Flusse, wobei jedoch ein zu grosser Kohlenstoffgehalt die Strengflüssigkeit erhöht.

b) Reduction des Zinnoxides vor dem reducirend-solvirenden Schmelzen durch starkes Glühen des Erzes im Gemenge von $\frac{1}{5}$ Holzkohlenpulver in der Tute und dann erst Beschicken wie oben (S. 140).

4. Durch die Entstehung einzelner Zinnkörnchen. Ansammeln derselben in Kupfer unter Bronzebildung (Winkler's Bronzeprobe²⁾) durch Mengen von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 1 Ctr. (5 g) reinem Kupferoxyde (mit 79,84 Cu), Einthun des Gemenges in eine Kupfertute (Fig. 61, S. 41), Zusatz von 3 Ctrn. (15 g) schwarzem Flusse nebst 25 Pfd. (1,25 g) Boraxglas, Kochsalzdecke, Stückchen Kohle, Erhitzen bei allmählich gesteigerter Temperatur, Aussetzen nach dem Abflammen einer $\frac{3}{4}$ —1 stündigen angehenden Weissglühhitze im Muffelofen (Fig. 38, S. 28) oder Windofen (Fig. 48, S. 33) oder einer $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ stündigen Hitze im Gebläseofen, nach dem Erkalten Ausschlacken des spröden Bronzekönigs, Wägen desselben und Abziehen des im zugesetzten Kupferoxyde enthaltenen Kupfergehaltes, oder bei nicht völlig reinem Kupferoxyde Verschmelzen von 1 Ctr. (5 g) Kupferoxyd mit obiger Beschickung auf Kupfer und Abziehen des Kupferkorngewichtes von dem Gewichte des Bronzeregulus.

Nach Hofman giebt diese Probe wandelbare Resultate infolge der durch Einbringen des Kupferoxydes in die Beschickung entstehenden Schwierigkeiten, indem das Zinnausbringen mit der Menge des Kupfers zu wechseln scheint. Während in einigen Fällen genaue Ergebnisse erzielt wurden, kamen unter denselben Umständen bis zu 3,24 Proc. zu niedrige Gehalte vor. Miller³⁾ erhielt bessere Resultate bei Zusatz von 10 g reinem Kupferoxyd zu 5 g Erz bei der später zu erwähnenden Cyankaliumprobe.

5. Durch Vorhandensein von Zinnoxidsilicat, z. B. in Zinnerzschlacken. Feinreiben von 1—5 Ctrn. (5—25 g) Schlacke, Abgieben des metallischen Zinnes, allmähliches Eintragen des Siebfeinen in die 12—15fache Menge sauren schwefelsauren Kalis, in einem Porzellan- oder Eisentiegel vorher unter der Muffel geschmolzen, Schmelzen bis zum Aufhören der Gasblasen, Aufkochen der Schmelze

1) Polyt. Centralbl. 1857, S. 466.

2) B. u. h. Ztg. 1864, S. 17; 1890, S. 357 (Hofman).

3) Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 13. B. u. h. Ztg. 1893, S. 109.

mit Wasser, Auswaschen mit heissem Wasser und Reduction des Rückstandes wie oben. — Oder: Mengen von 25 g Schlacke mit 10 g Eisenoxyd, 6 g Flussspath und 100 g Kohlenpulver, Erhitzen des Gemenges in einem bedeckten Tiegel allmählich bis zu starker Rothgluth, Erhalten derselben während $\frac{1}{2}$ Stunde, dann noch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen bei Weissgluth.

Verfahren.

B) Cornische Zinnprobe.¹⁾ Mengen von 50—100 g reichem Zinnstein mit $\frac{1}{4}$ davon Anthracit und etwas Flussspath, Füllen eines grossen Windofens für Eisenproben (z. B. 254 mm breit, 178 mm lang und 380 mm tief) etwa $\frac{2}{3}$ hoch mit Cokes, Versetzen derselben in starke Gluth, Hinzuthun einiger kalter Cokes, Einstellen in dieselben und Rothglühendmachen eines Graphittiegels, Herausnehmen des Tiegels, Einschütten der Beschickung mittelst langschnauziger offener Mengkapsel (Fig. 11, S. 12), Aufsetzen eines Deckels, 20 Min. langes Schmelzen, Herausnehmen des weissglühenden Tiegels, Entleeren seines Inhalts in eine eiserne Barrenform, Entschlacken, Feinstossen der Schlacke, Sieben derselben durch ein Weissblechsieb mit stecknadelkopfgrossen Löchern, Siebgröße zu dem Barrenzinne gethan, Siebfeines auf einem Sichertroge (Fig. 7 u. 8, S. 10) verwaschen, Verwaschenes in einer Schale getrocknet und die drei Zinnpartien zusammen gewogen. — Raffiniren des Barrenzinnos durch Einschmelzen in einem eisernen Löffel, Abziehen der entstandenen Haut so oft, bis das flüssige Metall bei blanker Oberfläche keine Regenbogenfarben mehr zeigt, Eingiessen in eine Rinne in einer Marmorplatte und Beobachten der Oberfläche und der Biegsamkeit der Stange, indem Blei und Kupfer die Oberfläche bei wechselnder Farbe namentlich in der Mitte krystallinisch machen.²⁾ Ausbringen gegen die Anlage von etwa 10 Proc. zu wenig.

Nach Hofman³⁾: Schmelzen von 10 Unzen à 437,5 g gereinigtem Erz mit 20 Proc. gepulvertem Anthracit und etwas Flussspath im vorher erhitzten Graphittiegel während 15 Min. bei Rothgluth, Ausgiessen, Verwaschen der zerkleinerten Schlacke. — Oder: Mengen in einem Tiegel von 400 Grain à 0,0648 g Erz, 100 Grain Weinstein, 300 Grain Soda und 50 Grain Kalk, Decke aus Soda und 200 Grain Borax, starkes Erhitzen im Windofen während 20 Min.

Die cornische Probe ist ungenauer (Differenzen bis 10 Proc.) als die deutsche, gewährt aber bei gutem Blicke Resultate, welche mit den im Grossen erhaltenen vergleichbar sind, gestattet namentlich eine Beurtheilung der Qualität des aus einem Erze zu erwartenden Zinnes, um danach mit dem Erz zu bezahlen.⁴⁾

Verfahren.

C) Cyankaliumprobe.⁵⁾ Einstampfen einer etwa 12—15 mm dicken Lage gepulverten Cyankaliums in einen geräumigen Porzellanoder dichten Thontiegel (Batterseatiegel), Hinzuthun eines zusammengeriebenen Gemenges von 5 g Erz mit der 5fachen Menge Cyankalium, Bedecken mit einer schwachen Lage von letzterem, mässiges Erhitzen bis zum Schmelzen, Erhalten während 10 Min. in stetem Flusse, Aufstossen des Tiegels zur Ansammlung der Körner zu einem Könige, nach dem Erkalten Reinigen desselben von anhaftender Schlacke durch

1) Kerl, metallurg. Probirkunst 1882, S. 481. B. u. h. Ztg. 1889, S. 204; 1890, S. 358 (Hofman). 2) Ebend. 1889, S. 74; 1890, S. 171. 3) Ebend. 1889, S. 204. 4) Ebend. 1862, S. 261. 5) Journ. f. prakt. Chem. 95, 503. Polyt. Centrbl. 1857, S. 466 (Levol). Mitchell, Manual of Assaying 1881, S. 481. B. u. h. Ztg. 1889, S. 204; 1890, S. 350 (Hofman); 1893, S. 109 (Rennie).

Wasser. Bei einem Kupfer- oder Bleigehalte muss das Erz vor der Reduction durch Behandlung mit Säure davon befreit werden.

Nach Hofmann erfolgen die genauesten Resultate (0,35 Proc. Differenz gegen die nasse Probe), wenn man in einen Batterseatiegel (Grösse F) 5 g Cyankalium stampft, darauf das Gemenge von 10 g Erz und 30 g Cyankalium thut, als Decke 5 g von letzterem giebt, mit Heissfeuer beginnt und dasselbe auf dem höchsten Punkte erhält, bei dem Cyankalium ohne zu sieden und schwere Dämpfe auszustossen erhitzt werden kann; Schmelzdauer etwa 15 Min., bis die obere reine Schlacke so durchscheinend geworden, dass man die auf dem Tiegelboden befindlichen Unreinigkeiten sehen kann. Diese Probe ist die genaueste Zinnprobe, weil das Cyankalium schon bei niedriger Temperatur rasch reducirend wirkt, allerdings etwas kostspielig und giftig ist, weshalb beim Zusammenreiben der Beschickung und dem Abspülen des Zinnkönigs mit Wasser Vorsicht zu beobachten ist. — Ein vorheriges Glühen des Zinnsteins mit Kohle¹⁾ vor dem Schmelzen mit Cyankalium, sowie ein theilweiser Ersatz des letzteren durch Pottasche¹⁾ oder Soda¹⁾ oder Kaliumsulfat¹⁾, sowie ein Zusatz von Eisenoxyd²⁾ zum Cyankalium oder Kaliumferrocyanid³⁾ verringerten das Ausbringen. Es empfiehlt sich das Aufstampfen eines Theils des Cyankaliums auf dem Tiegelboden, damit sich die Zinnkörner leichter zu einem König vereinigen.

55. Nasse Proben.

Das Aufschliessen des in Säuren unlöslichen Zinnsteins kann geschehen durch Schmelzen mit Schwefel und Soda⁴⁾; oder durch Erhitzen von 1 g während etwa 20 Min. im Wasserstoffstrom⁵⁾, Abkühlen im Porzellanrohr während $\frac{1}{2}$ Stunde bei allmählich geschwächtem Feuer und Auflösen des reducirten Zinnes in Salzsäure; oder durch Behandlung mit Salzsäure unter Zusatz von Zink und Platin durch nascirenden Wasserstoff.⁶⁾

Aufschliessen.

A) Gewichtsanalytische Proben.⁷⁾

1. Elektrolytische Proben. Nach Classen⁸⁾: Versetzen der Zinnsalzlösung mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat (20 ccm auf 0,1 g Zinn), Verdünnen auf 150 ccm, Elektrolysiren der erwärmten Lösung mit einem Strom von 2,5—3, zuletzt 5 ccm Knallgas in 1 Min., Auswaschen nach Stromunterbrechung mit Wasser, Trocknen bei 80—90°. — Nach Rüdorff⁹⁾: Neutralisiren der höchstens 0,3 g Zinn enthaltenden Lösung mit Ammoniak, Zusatz von 10 ccm saurem Ammoniumoxalat auf je 0,1 g Zinn, Erwärmen bis zum Verschwinden der Trübung, Verdünnen auf 100—120 ccm, Elektrolysiren mit 3—6 Meidinger-Elementen.

Verfahren.

2. Sonstige Proben:

a) Digeriren von 1 g Zinnstein mit verdünntem Königswasser, Auswaschen des Rückstandes durch Decantiren, Trocknen, Schmelzen mit 3 Theilen Schwefel und 3 Theilen Natriumcarbonat, Auslaugen des löslichen Schwefelsalzes (Schwefelnatrium — Schwefelzinn) mit Wasser, Fällen des Schwefelzinnes durch Salzsäure, Einleiten von

Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 351. 2) Ebend. S. 357. 3) Ebend. S. 358. 4) Ebend. 1889, S. 207. 5) Ebend. 1886, S. 173; 1887, S. 35. Chem.-Ztg. 1887, Nr. 2. 6) Iron 1891, Nr. 976, S. 268. 7) Analysiren von Zinnstein u. s. w. in B. u. h. Ztg. 1891, S. 390. Bestimmung des Zinnes in Härtlingen in Fresen. Ztschr. 1885, S. 412. Bestimmung eines Goldgehaltes in Zinnstein in B. u. h. Ztg. 1886, S. 173. Analyse von Phosphorzinn in Ber. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 2478 (Hempel). Bestimmung des Zinnes in Schlacken in Oesterr. Ztschr. 1888, Nr. 38; B. u. h. Ztg. 1893, S. 101 (Warren). Classen, quant. Analyse 1891, S. 92. 8) Chem.-Ztg. 1883, S. 650. B. u. h. Ztg. 1882, S. 87; 1889, S. 207. Classen, Elektrolyse 1892, S. 102. 9) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 121. B. u. h. Ztg. 1892, S. 273.

Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, Filtriren, Trocknen, Rösten und Wägen des entstandenen Zinnoxides (Zinnsäure) mit 78,7 Sn. — Oder: Digeriren mit Königswasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang, Decantiren, Trocknen, Schmelzen mit der 4fachen Menge Aetzkali (letzteres in Wasser gelöst, sehr feingepulverter Zinnstein eingerührt und zur Trockne gebracht) im Silbertiegel, der in einem Thontiegel steht, bei schwacher Rothgluth $\frac{1}{2}$ Stunde, Behandlung der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit etwas Salzsäure, Erwärmen, Filtriren, Fällern mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen, Trocknen und Rösten des Schwefelzinn, zuletzt unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, und Wägen des Zinnoxides.

Verfahren.

b) Digeriren des Erzes mit Königswasser, Glühen des Rückstandes mit Kohle im Porzellantiegel, Auflösen des reducirten Zinnes in Salzsäure, Fällern des Zinnes (bald in glänzenden Nadeln, bald schuppig, moosartig oder schwammig, je nach dem Verhältnisse von Zinnchlorür zur Säure) durch Zink, in Gestalt eines Knopfes an einem Kupferdrahte in die Flüssigkeit gehängt, Herausnehmen des Zinkknopfes nach Eintritt des von Wasserstoffgas erzeugten schwammigen Zustandes des Zinnes mit demselben, Zusammendrücken des Zinnes in einer Reibschale mit einem Achatpistill, Trocknen und Schmelzen des Zinnes mit etwas Stearin zum Korne (Moissenet¹⁾). — Oder: Digeriren des Erzes mit Königswasser, Aufschliessen mit Aetzkali und Herstellung einer Zinnchloridlösung in Salzsäure wie oben, Fällern von Zinn durch eine Zinkstange, Waschen und Trocknen des Zinnes, Behandlung desselben mit starker Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Anfeuchten, wenn erkaltet, mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Zinnoxides. Blei und Kupfer werden schon anfangs durch Königswasser oder beim Auflösen des Fällzinn in Salpetersäure entfernt.

B) Maassanalytische Proben.²⁾

Verfahren.

1. Jodometrische Proben. Zusatz von einigen Tropfen Jodkalium von beliebigem Gehalte zu der sauren Lösung von Zinnchlorür, dann von verdünntem Stärkekleister, tropfenweises Zufügen einer Lösung von Kaliumbichromat mit 0,02 oder 0,01 g festem Salze in 1 ccm unter Umrühren so lange, bis das ausgeschiedene Jod nicht wieder verschwindet und sich die Stärke blau färbt³⁾, wo dann alles Zinnchlorür in Chlorid umgewandelt ist ($3 \text{ SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_6 = 3 \text{ SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$). Empirische Bestimmung der Menge des Chromates, welche von 100 Theilen reinem, in Salzsäure gelösten Zinne zerstört wird (100 Zinn = 83,2 Chromat).

Erhitzen von 1–2 g Zinnstein mit der 4fachen Menge Cyankalium in einer Porzellanschale während 15–20 Min., Ausgiessen auf eine eiserne Platte, Behandeln der Masse mit Wasser, Lösen des metallischen Rückstandes (Zinn und Eisen) in Salzsäure, Fällern des Zinnes durch Zink, Wiederauflösen des Zinnes in Salzsäure und Titriren desselben mit Kaliumbichromat bei Gegenwart von Jodkaliumkleister (Hart⁴⁾). Ein ähnliches Verfahren ist von Crismes⁵⁾ angegeben.

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 170. 2) Mohr-Classen's Titrimethode 1886. 3) Studien über Jodstärkereaction in Chem.-Ztg. 1894, Nr. 10 (Meinecke). 4) Dingl. polyt. Journ. 210, 394. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 646.

Genauere Resultate erfolgen nach Lenssen¹⁾ durch Auflösung von Zinnoxidulsalz, resp. Chlorür, unter Zusatz von Weinsäure oder weinsaurem Kaliumnatrium in Natriumbicarbonat, Zusatz von Stärkekleister zur klaren Lösung und Titriren mit Jodlösung bis zum Eintritte einer blauen Färbung ($\text{SnO} + 2\text{J} + \text{Na}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + \text{NaJ}$). Darstellung titrirter Jodlösung durch Auflösung von 12,7 g reinem Jod und 20–30 g Jodkalium in 1000 ccm destillirtem Wasser; Auflösen einer abgewogenen Menge reinen Zinnes in Salzsäure, Zusatz von Weinsäure, Uebersättigen mit Natriumbicarbonat, Zusatz von Stärkelösung, dann Jodlösung aus der Bürette bis zum Blauwerden der Flüssigkeit. 2 Atome Jod (254) entsprechen 1 Atom Zinn (118). Diese Probe empfiehlt sich besonders bei kleinen Zinnmengen.

Modification.

Wie schon von Streng, Kessler und Löwenthal beobachtet, hat auf das Resultat in der Zinnlösung enthaltener Sauerstoff einen störenden Einfluss; ausserdem auch nach Benas' Untersuchungen²⁾ der Sauerstoffgehalt der lufthaltigen Titirflüssigkeit und in concentrirten Lösungen auch der die Flüssigkeitsoberfläche beim Titriren umgebende Sauerstoffgehalt der Luft. Zur Vermeidung der zu niedrige Resultate gebenden Fehlerquellen verwendet Benas zur Auflösung des Zinnchlorürs luftfreies Wasser, giesst die Zinnchlorürlösung in die Jodlösung und verdünnt die erstere genügend (z. B. 250 mg Salz auf mindestens 100 ccm Wasser), wo dann die äussere Luft keinen merklichen Einfluss ausübt.

2. Chamäleonprobe.³⁾ Versetzen von 5–10 ccm Zinnchlorürlösung mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid mit freier Salzsäure ($\text{SnCl}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$), Titriren des gebildeten Eisenchlorürs nach Zusatz von Wasser durch Chamäleonlösung bis zum Röhlichwerden der Flüssigkeit (S. 51), deren Titer dadurch bestimmt ist, dass man 0,2 g frisch gefälltes Zinn im Kohlensäurestrom in einem Platintiegel in Salzsäure löst, Eisenchlorid im Ueberschusse zugiesst und so lange Chamäleonlösung hinzufügt, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit deutlich färbt. 2 At. Eisen = 1 At. Zinn. Erforderliche Correction wegen erfahrungsmässigen Mehrverbrauchs von Chamäleon zum Eisenchlorür als zum Zinnchlorür.

Oxydationsprobe.

XI. Wismuth.

56. Erze.⁴⁾ Gediengen Wismuth, Wismuthglanz Bi_2S_3 mit 81,25 Bi, Kupferwismutherz CuBiS_2 mit 62 Bi und 18,9 Cu, Tellurwismuth Bi_2Te_3 mit 51,94 Bi, Wismuthocher Bi_2O_3 mit 89,65 Bi u. a.

Erze.

57. Trockene Proben. Dieselben sind ungenau wegen Flüchtigkeit des Wismuths und Ansammlung fremder Metalle bei unreinen Erzen in dem spröden Könige, der sich nicht, wie das geschmeidige Blei, von Eisen trennen lässt.

Werth der Proben.

1) Journ. f. prakt. Chem. 78, 200. Mohr-Classen, Titrimethode 1886. 2) Inaugur.-Dissert. der Berliner Universität 1884. (Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinnes und über einige Zinnoxidulsalze.) 3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 261 (Löwenthal und Strohmeier). Fresen. Ztschr. 1878, S. 495 (Pellet). 4) Domeyko, c. l. S. 547.

Verfahren.

1. Schwefelfreie Substanzen (gediegenes Wismuth, Tellurwismuth, wismuthhaltige Testasche u. s. w.). Schmelzen von 1 Ctr. Erz (5 g) mit $2\frac{1}{2}$ –3 fadem schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, 50–100 Pfd. (2,5–5 g) Boraxglas und Kochsalzdecke in einer Bleitute (Fig. 61, S. 41) nach dem Abflammen 25–30 Min. in der Muffel bei nicht zu hoher Temperatur. — Oder: Erhitzen von 10–20 g Substanz mit der $2\frac{1}{2}$ –3 fachen Menge Boraxglas, gleichem Gewichte Soda und 5–10 g Cyankalium bei Kochsalzdecke. Blei, Zinn und Kupfer gehen theilweise ins Wismuth und müssen auf nassem Wege daraus entfernt werden.

Verfahren.

2. Geschwefelte Wismutherze. Bedecken von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 25–30 Pfd. (1,25–1,5 g) dickem Eisendrahte und 50–200 Pfd. (2,5–10 g) feinen Silberschnitzeln in einer Bleitute mit dem $2\frac{1}{2}$ - bis 3 fachen schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, darauf 30–50 Pfd. (1,5–2,5 g) Borax, Kochsalzdecke und Schmelzen nach Art einer Bleiprobe (S. 55), wo dann die hinreichend geschmeidige Silberwismuthlegirung sich vom Eisen trennen lässt und nach Abzug des Silbers der Wismuthgehalt sich ergibt. Ein Arsengehalt ist durch vorheriges Glühen bei Luftabschluss, Antimon bei Luftzutritt zu entfernen; Blei geht ins Wismuth und Kupfer wird, wenn nicht zu viel vorhanden, verschlackt.

Beispiele.

Joachimsthal: Schmelzen von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 40 Pfd. Soda (2 g) und 25 Pfd. (1,25 g) Eisendrehspänen bei einer Kochsalzdecke, Auflösen des erfolgenden bleiischen Königs in Salpetersäure, Abscheidung des Bleis nach der später zu erwähnenden Paterna'schen Methode als Chlorblei oder des Wismuths als Metall aus schwach-saurer Lösung mittelst eines Bleistreifens. — Tamm's Verfahren: Schmelzen kupferfreier Erze mit einem Flusse aus 2 Theilen Pottasche oder Soda und 1 Theile Kochsalz unter Zusatz von etwas Cyankalium; von kupferhaltigen Erzen 3 Theile mit 5 Theilen Pottasche oder Soda, 2 Theilen Kochsalz, 1 Theil Holzkohlenpulver und 2 Theilen Schwefelblumen, wobei sich das Wismuth (bei etwa 8 Proc. Verlust) mit wenig Kupfer abscheidet und letzteres meist als Schwefelmetall in die Schlacke geht. Anwesenheit von Eisen erzeugt kupferreicherer Wismuth; Antimon und Arsen, sowie auch zum Theil Blei gehen in die Schlacke. — Rose schmilzt das Erz mit der 5 fachen Menge Cyankalium in einem Porzellantiegel, wäscht die erfolgenden Metallkörner rasch mit Wasser, dann mit wässrigem Alkohol aus und wiegt. Es darf beim Schmelzen kein schwarzes Pulver von Schwefelwismuth zurückbleiben.

Werth der Proben.

58. Nasse Proben.¹⁾ Während die empfohlenen maassanalytischen Methoden²⁾ keine praktische Bedeutung haben, sind auch die gewichtsanalytischen Methoden bis auf die elektrolytischen Proben meist complicirt.

A) Elektrolytische Proben.³⁾ Nach Classen: Erwärmen einer abgewogenen Menge von Wismuthnitrat in einer tarirten Platinschale mit 10 ccm oxalsaurem Kalium in Lösung (1:3), Zusatz von noch festem oxalsaurem Ammonium bis zur völligen Lösung, Verdünnen auf 150 ccm, Elektrolysiren bei 70–80° mit so schwachem Strome, dass derselbe im Voltameter kaum Gasentwicklung zeigt; Zu-

1) Classen, quant. Analyse 1891, S. 56, 57, 208, 225. Analyse von Tellurwismuth in Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 214 u. B. u. h. Ztg. 1890, S. 228 (Donath). 2) Fleischer, Titrimethode. 2. Aufl. Muir in Ber. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 2051. Buisson in Fresen. Ztschr. 1874, S. 61. Pearson in Mitchell's pract. Assaying 1868, S. 643. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1622, 2771 (Classen); 1883, S. 1862 (Smith); 1886, S. 323 (Eliasberg). B. u. h. Ztg. 1882, S. 87 (Classen). Classen, Elektrolyse 1892, S. 81. Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 701 (Smith).

satz von reiner Oxalsäure bis zur sauren Reaction, wenn nach etwa 16 Stunden das meiste Wismuth ausgefällt ist; weiteres Elektrolysiren, bis nach etwa 24 Stunden Schwefelwasserstoff auf einen herausgenommenen Tropfen Flüssigkeit nicht mehr reagirt; Lösen des leicht Oxyd enthaltenden Metalles in wenig Salpetersäure, Eindampfen im Wasserbade zur Trockne, Glühen des Nitrates zu Oxyd.

Nach Rüdorff¹⁾: Zusatz zu der schwach salpetersauren Lösung mit höchstens 0,1 g Wismuth von so viel einer Lösung von von A. Brand²⁾ empfohlenem Natriumpyrophosphat, dass sich der entstehende Niederschlag wieder löst, Zusatz von 20 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat und ebensoviel Kaliumsulfat, Verdünnen auf 120 ccm und Elektrolysiren mit 4 Meidinger-Elementen während mindestens 20 Stunden, Trocknen des ausgewaschenen Metalles bei 60°.

B) Sonstige Proben.

1. Erzprobe. Auflösen von 2—3 g in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne, Zufügen von etwas Schwefelsäure, Umrühren, Eindampfen zur Trockne, Auflösen in Wasser, Filtriren, Fällen des Filtrates mit einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen, Wägen des Oxydes mit 89,65 Proc. Wismuth.

Verfahren.

2. Trennung von Wismuth und Blei (Glätte, Herd, Testasche).

a) Nach Patera. Auflösen des durch reducirendes Schmelzen erhaltenen Königs in Salpetersäure, starkes Verdünnen mit Wasser, wobei aber keine Trübung entstehen darf, Fällen des Wismuths durch einen blanken Bleistreifen aus der schwach sauren Lösung, Entfernen des pulverigen schwarzen Wismuths davon, Aussüssen desselben mit Wasser und Alkohol, Trocknen bei höchstens 120° C. und Wägen. — Oder: Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure zur verdünnten salpetersauren Lösung, dann von starkem Weingeiste, Abfiltriren des Chlorsilbers und Chlorbleies, Fällen des Wismuths aus dem Filtrate durch kohlen-saures Ammonium, Aussüssen des Carbonates, Trocknen, Glühen, Wägen des Oxydes (Bi_2O_3 mit 89,65 Bi).

Verfahren.

Zur Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes: Lösen in Salpetersäure, Fällen des Silbers durch Salzsäure, des Bleies durch Schwefelsäure, aus dem Filtrat des Wismuths durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat, entweder reducirendes Schmelzen oder Glühen des Niederschlages oder Lösen in Salzsäure, Fällen des Wismuths als basisches Chlorwismuth durch Wasser und Reduction desselben durch Schmelzen mit der 5fachen Menge Cyankalium im Porzellantiegel über der Gaslampe, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Trocknen des Königs bei 100°. — Oder: Wägen der Chlormetalle beider auf einem gewogenen Filter, Abtreiben mit Blei, Umrechnung des Silbers auf Chlorsilber, Abziehen des Gehaltes von dem Gewichte beider Chloride und Berechnung des Bleies aus dem aus der Differenz sich ergebenden Chlorblei; Abtreiben von silber- und goldhaltigem Wismuth³⁾; Kupfer durch Eindampfen des ammoniakalischen Filtrates mit Schwefelsäure zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser und Fällen des Kupfers durch Eisen, Zink oder Cadmium (S. 69).

b) Nach Ullgreen. Fällen der salpetersauren Bleiwismuthlösung mit kohlen-saurem Ammonium, Lösen des Blei- und Wismuthcarbonates

Verfahren.

1) Classen, Elektrolyse 1892, S. 83. 2) Chem.-Ztg. 1893, Nr. 31. B. u. h. Ztg. 1893, S. 233 (Smith). Wismuth- und Bleibestimmung in Silber in B. u. h. Ztg. 1888, S. 47. Wismuthbestimmung in Silberaffinirschlacken in Chem.-Ztg. 1891, Nr. 24. B. u. h. Ztg. 1891, S. 187 (Hampe). Trennung von Bi u. Cu, Bi u. Pb in Classen, quant. Analyse 1891, S. 56, 57 u. B. u. h. Ztg. 1893, Lit.-Bl. S. 4 (Hampe).

in Essigsäure, Fällen des Wismuths mit einem blanken Bleistreifen in einem gut verschlossenen Gefäße, Filtriren, Auswaschen, Lösen in Salpetersäure, Eindampfen der Masse zur Trockne und Erhitzen, wobei Wismuthoxyd zurückbleibt (S. 147).

Zinnoxid (auch antimonige Säure) bleibt bei Auflösung der Legirung in Salpetersäure zurück; alsdann Auswässern des Rückstandes mit Weingeist, Trocknen und Wägen; Niederschlagen von Blei und Wismuth aus dem Filtrate durch kohlenensaures Ammonium (s. oben) und aus dem Filtrate davon wie oben (S. 147) des Kupfers.

XII. Quecksilber.

Erze. 59. **Erze.** Zinnober HgS mit 86,2 Hg, ged. Quecksilber, Fahlerze mit 0,5—17 Proc. Hg.

Theorie. 60. **Trockene Proben.** Dieselben bezwecken durch Erhitzen der Erze in Retorten, Röhren oder Tiegeln die Bindung des Schwefels durch Zuschläge (Alkalien, Eisen, Kalk) oder dessen Oxydation durch solche (Bleioxyd) und die Condensation der entbundenen Quecksilberdämpfe zu flüssigem Quecksilber, welches entweder für sich oder, meist genauer, an Gold gebunden gewogen wird. Auf Hüttenwerken, wo viele Proben zu machen sind, sind wohl für diesen Zweck kleine Destilliröfen¹⁾ vorhanden. — Die trockenen Proben, von denen die Eschka'sche Probe die genaueste, lassen sich durch einfache nasse Proben²⁾, z. B. die elektrolytische, ersetzen.

Verfahren. A) Proben, bei welchen freies Quecksilber erfolgt. Erhitzen von 140—1800 g Zinnobererz, je nach der Reichhaltigkeit, mit der Hälfte oder gleichen Theilen schwarzem Flusse oder mit 50 Proc. Eisenfeile oder 30 Proc. Kalk und 30 Proc. Holzkohlenpulver in thönernen oder eisernen Retorten, in letzteren ohne Eisenfeile (ged. Quecksilbererz, Amalgam u. s. w. am besten in Glasretorten), bei langsam steigender Hitze in einem passenden Ofen (Fig. 52—55, S. 37), Verdichtung der Dämpfe in einem der Fig. 52—55, S. 37 gezeichneten Condensatoren oder in einem nassen leinenen, ans Ende des Retortenhalses gebundenen Sacke, indem man gleichzeitig den unteren Theil des Halses durch umgewickelte nasse Papier- oder Leinwandstreifen kühlt; Entfernung des im Halse haftenden Quecksilbers durch leises Klopfen und Auswischen, Trocknen des Quecksilbers aus der Vorlage mit Löschpapier und Aetzkalk und Wägen in einem Uhrgläse.

Modifikationen. Idria³⁾: Erhitzen von 140 g Erz mit 2—3 Löffel voll gepulvertem Kalk, beschickt in eisernen Destillirröhren von 52 mm Durchmesser, welche in zwei Reihen übereinander auf jeder Seite eines Galeerenofens liegen, Anlutiren der Vorlagen, Beendigung des Processes, wenn die Röhren stark rothglühen; Quecksilberverluste bedeutend.⁴⁾ — Ungarische Fahlerze⁵⁾: Erhitzen mit der gleichen Menge Eisenbohrspänen, geröstete Erze gleichzeitig mit einer gleichen Menge Bleioxyd⁶⁾ in Glasretorten, die auf Thonscherben ruhen, in einem kleinen Galeeren-

1) B. u. h. Ztg. 1854, S. 394 (Idria). Atwood's Oefchen für Amalgame ebend. 1857, S. 60, 153.

2) Muspratt's Chem., 3. Aufl., 5, 1296. Mohr-Classen, Titrimethode 1886.

3) B. u. h. Ztg. 1854, S. 394.

4) Ebend. 1854, S. 357.

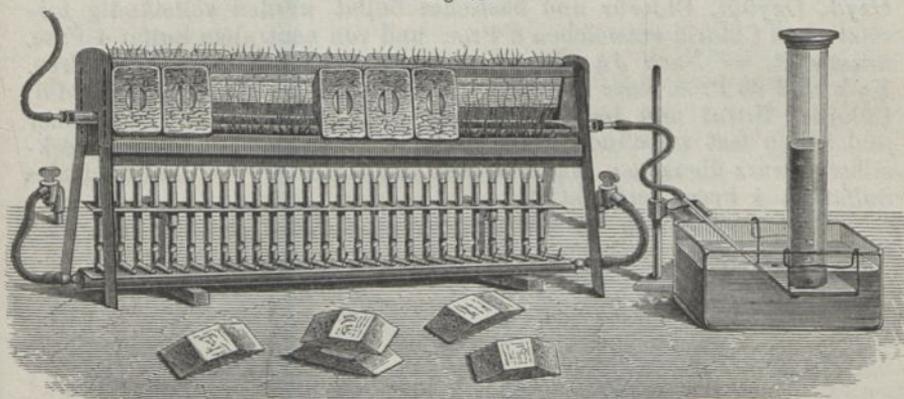
5) Ebend. 1866, S. 24, 262. Oesterr. Ztschr.

1880, S. 640.

6) Bergwerksfreund 5, 127 (Berthier). B. u. h. Ztg. 1879, S. 206 (Atwood).

ofen, Abtrennen des Retortenhalses durch einen Schlag vom Retortenbauche, Auswaschen des Quecksilbers mit einem Wischer aus Hasenpelz, Vereinigen desselben zu einer Kugel und Wägen. — Verfahren von Rose: Einbringen in das hintere zugeschmolzene Ende einer 314—470 mm langen und 9—13 mm weiten Glasröhre einer etwa 26—52 mm langen Lage von Magnesit (oder Kreide mit gleicher Menge Natriumbicarbonat), dann des innigen Gemenges von Erz mit überschüssigem gebranntem Kalk, davor nochmals Kalk, womit man die Reibschale ausgespült hat, davor reinen Kalk und zuvorderst eines losen Asbestpfropfens; Eintauchenlassen des zu einem stumpfen Winkel gebogenen und ausgezogenen offenen Endes der Glasröhre eben mit der Spitze in Wasser in einem enghalsigen Kolben und Erhitzen des horizontalen Rohrstücks in einem Verbrennungsofen für organische Analysen (Fig. 76, ohne den Cylinder rechts) allmählich von vorn nach

Fig. 76.



hinten, wo dann die entweichenden Quecksilberdämpfe sich in dem Wasser und dem geneigten Röhrende verdichten; Abschneiden des letzteren, Ausspülen des durch den entwickelten Kohlensäurestrom vor Oxydation geschützten Quecksilbers daraus in den Kolben, Umschütteln desselben, Absetzenlassen, Abgiessen des klaren Wassers, Einschütten des Quecksilbers in einen gewogenen Porzellantiegel, Wegnehmen des Wassers mit Löschpapier, Trocknen unter einer Glocke über Schwefelsäure oder bei 100° im Luftbade und Wägen.

B) Proben, bei welchen das Quecksilber an Gold gebunden wird. Dieses sind die genauesten Proben.

1. Eschka's Golddeckelprobe.¹⁾ Mengen des Erzes (bei bis 1proc. 10 g, bei 1,5—10proc. 5 g und bei über 10proc. 2 g) in einem Porzellantiegel mit abgeschliffenem Rande mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile, Ueberdecken 5—10 mm hoch mit Eisenfeile, Aufdecken eines tarirten gut passenden Silber- oder besser Golddeckels, in dessen Aushöhlung sich destillirtes Wasser befindet; Erhitzen des Tiegels am unteren Theile mittelst einer Flamme etwa 10 Min. (nach Sanduhr), Abnehmen des Deckels mit freier Hand, Entfernung des Wassers daraus, Abspülen des Quecksilberspiegels mit Alkohol bei bituminösen Zeugen, sonst trocken Abwischen oder Trocknen des Deckels 2—3 Min. im Wasserbade, Erkaltenlassen im Exsiccator auf einem tarirten Porzellantiegel und gleichzeitiges Mitwägen des letzteren; Zurückgiessen

Werth der Proben.

Verfahren.

¹⁾ Oesterr. Ztschr. 1872, Nr. 9; 1879, Nr. 35; 1883, Nr. 47, 52; 1890, Nr. 75; 1891, Nr. 50. B. u. h. Ztg. 1872, S. 173 (Eschka); 1879, S. 390; 1886, S. 226; 1887, S. 381 (Kuss); 1890, S. 149 (Kroupa); 1892, S. 42 (Janda); 1894, S. 33 (Farbaky). Oesterr. Ztschr. 1881, S. 561 (Hansamann).

von Amalgam in die Höhlung des Deckels, wenn dasselbe bei reichen Erzen beim Abspülen mit Alkohol etwa davon abfließen sollte. Leichtes Erhitzen des Golddeckes zur Reinigung vom Quecksilber. Genaueste Resultate erfolgen bei ärmeren Erzen bis zu 10 Proc. Hg.

Modifica-
tionen.

Nach Kuss: Erhitzen von 1 Theil Erz mit 2 Theilen Eisenfeile und 1 Theil Mennige bei einer Decke von etwas Eisenfeile und Mennige während 10 Min. in dunkler Rothgluth über einer Spirituslampe im Porzellantiegel mit Golddeckel. — Kroupa's Modification zur sichereren Zerstörung eines Bitumengehaltes: Mengen von 10 g armem oder 2 g reichem Erze oder 0,5 g Stupp mit 10 g Eisenhammerschlag, dann Decke von 10 g Eisenhammerschlag und 5 g Zinkweiss. Sulfid, Oxyd, Oxydul, Chlorür und basisches Sulfat werden vollständig zersetzt; von Chlorid entweichen 8 Proc. und von neutralem Sulfat 4 Proc. unzersetzt. — Nach Janda: Erhitzen des Probegutes mit 25 Proc. Kalk und 25 Proc. Russ während $\frac{1}{4}$ Stunde, wobei sich Oxyd, Oxydul, Chlorür, Nitrat und basisches Nitrat vollständig zerlegen, Zinnober und Stupp fast vollständig, nur ist das Amalgam mit etwas Quecksilberschwarz überzogen, während sich Chlorid zu 8 Proc. und neutrales Sulfat zu 4 Proc. verflüchtigt.

Ausgleichsdifferenzen bei der Eschka'schen Betriebsprobe in Idria nach Balling:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenzen:
0,0—0,4 Proc.	0,04 Proc.
0,4—0,7 „	0,06 „
0,7—1,0 „	0,08 „
1,0—3,0 „	0,15 „
3,0—5,0 „	0,20 „
5,0—10,0 „	0,25 „
10,0—20,0 „	0,35 „
20,0—30,0 „	0,45 „
30,0 und darüber	0,50 „

Verfahren. 2. Küstel's Probe.¹⁾ Dieselbe wird, namentlich vor dem Löthrohre, ähnlich ausgeführt, wie die vorige, nur geschieht das Erhitzen in einer Röhre, in deren vorderes Ende eine Goldspirale gelegt ist. — Biewend schlägt das Quecksilber auf einem Goldplättchen in einer Probirröhre nieder.

Verfahren. C) Probe auf Zinnober. Erhitzen von 10 g Zinnobererz in einer Glasretorte (Fig. 54, S. 37), Sammeln und Wägen des im Retortenhalse abgesetzten Sublimates von Schwefelquecksilber, welchem etwas metallisches Quecksilber, durch anwesende organische Substanzen frei gemacht, beigemischt sein kann; alsdann Weglösen des Quecksilbers aus dem Sublimate durch Salpetersäure und Bestimmung desselben aus der Differenz. 86 Theile Quecksilber entsprechen 100 Theilen Zinnober.

61. Nasse Proben.²⁾ Dieselben können sein:

Verfahren. A) Gewichtsanalytische Proben.

1. Elektrolytische Proben.³⁾ Probe zu Almaden nach de Escosura: Erhitzen von 0,5 g Zinnobererz mit 10—15 ccm Salz-

1) B. u. h. Ztg. 1874, S. 70 (Küstel); 1880, S. 435 (Biewend).
 2) Classen, quant. Analyse 1891, S. 63, 205.
 3) Chem.-Ztg. 1886, S. 100 u. B. u. h. Ztg. 1886, S. 329, 375 (Escosura).
 Classen, Elektrolyse 1892, S. 94. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1886, S. 404 (Classen).
 Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2319 (Wolff); 1886, S. 325 (Classen u. Ludwig).
 B. u. h. Ztg. 1891, S. 278 (Smith). Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 401 (Smith).

säure und 20 ccm Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, Zusatz von 0,5—1 g Kaliumchlorat in kleinen Mengen bis zur völligen Lösung des Quecksilbers, Zusatz von 50 ccm Wasser, Wegkochen des Chlors, Fällen von Selen und Tellur in Kochhitze durch 20—30 ccm einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Ammonium, Filtriren nach $\frac{1}{2}$ Stunde, Auswaschen bis zum Erfolg von etwa 200 ccm Flüssigkeit, Einsetzen eines gewogenen Goldbleches, mit dem Zinkpol in Verbindung, und eines Platinbleches, verbunden mit dem anderen Pole, Elektrolysiren mittelst zweier Bunsen'schen Elemente, Wägen nach 20—30 Stunden des Quecksilber enthaltenden Goldbleches. — Auch hat de Escosura ein Verfahren angegeben, direct Erz (z. B. 0,2 g 10 proc.), mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniumsulfid übergossen, direct zu elektrolysiren, desgleichen nach Classen¹⁾, indem man die unlösliche Quecksilberverbindung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser oder einer 10 proc. Kochsalzlösung suspendirt.

Nach Classen: Zusatz von 1—2, bei Anwesenheit anderer Metalle von 5 ccm Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. zu der höchstens 2 g Quecksilber enthaltenden salpetersauren Lösung, Elektrolysiren mit bezw. 1 oder 0,5 Amp. — Nach Rüdorff: Zusatz von etwa 5 Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu der bis 0,3 g Quecksilber enthaltenden Lösung, Verdünnen bis 100 ccm, Elektrolysiren mit 2—6 Meidinger-Elementen, Zusatz nach etwa 14 Stunden nach beendigter Fällung von 10 Tropfen Natriumacetat und Auswaschen nach Stromunterbrechung; oder: Zusatz von 0,5 g Weinsäure und 10 ccm Ammoniak von 0,91 spec. Gew. zur wässrigen Lösung und Elektrolysiren mit 2—6 Meidinger-Elementen. — Nach Brand: Versetzen von Oxydsalzlösungen mit Natriumpyrophosphat in geringem Ueberschuss, Lösen des Niederschlags in Ammoniak und Elektrolysiren mit einem Strom von 2 ccm Knallgas in der Minute. — Nach Smith: Zusatz von 0,25—2 g Cyankalium zur 0,2 g Quecksilber enthaltenden Oxydlösung, Verdünnen auf 175 ccm und Elektrolysiren mit einem Strom von 0,2 ccm Knallgas. — Sonstige Methoden sind noch von Vortmann, Wolff und Classen-Ludwig angegeben.

Modifica-
tionen.

2. Sonstige Proben. Erhitzen von 1 g Zinnober mit Königswasser, wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zum völligen Austreiben der Salpetersäure, Kochen der Chloridlösung mit einem Ueberschusse von Zinnchlorür, Abgiessen der klaren Flüssigkeit, Vereinigung der Metallkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, indem man nochmals mit etwas Zinnchlorür und einigen Tropfen Salzsäure erwärmt, Waschen des Quecksilbers anfangs mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser durch Decantiren, Ausgiessen des Quecksilbers in einen kleinen tarirten Porzellantiegel, Entfernung des grössten Theiles des adhären den Wassers mit Filtrirpapier, Trocknen im mit concentrirter Schwefelsäure versehenen Exsiccator (Fig. 24, 25, S. 20) und Wägen des Quecksilbers. — Fällung des Quecksilbers aus neutraler Lösung mit Schwefelammonium, Auflösen der Schwefelung in siedender Kalilauge, Fällen von reinem Schwefelquecksilber durch Ammoniumnitrat und Sammeln des ersteren auf einem gewogenen Filter.²⁾

Verfahren.

B) Maassanalytische Proben.³⁾ Dieselben sind meist complicirt und haben dann vor der gewöhnlichen analytischen Gewichtsbestimmung keine Vorzüge, oder sind nicht allgemein anwendbar, indem sie die Abwesenheit gewisser Metalle erfordern.

Werth der-
selben.

1) Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 770.

2) Liebig's Annal. 1889, Bd. 255,

S. 253 (Volhard).

3) Mohr-Classen, Titrimethode 1886. Oesterr. Ztschr. 1881, Nr. 4 (Balling); 1882, S. 370 (Haswell); 1883, Nr. 47, 52 (Kroupa). Fresen. Ztschr. 2, 381. B. u. h. Ztg. 1889, S. 393 (Carnot). Rev. univ. d. min. 1892, Julihft (Namias).

XIII. Antimon.

Erze. **62. Erze.**¹⁾ Grauspiessglanz Sb_2S_3 mit 71,77 Sb, Antimonblüthe Sb_2O_3 mit 83,56 Sb, Rothspiessglanz $Sb_2O_3 \cdot Sb_2S_3$ mit 77,21 Sb.

Werth der Proben.

63. Trockene Proben. Die Proben mit Schwefelantimon, dem Haupterze, sind unsicher wegen Flüchtigkeit des Antimons, unvollständiger Zerlegung durch kohlen-saure Alkalien und selbst durch Cyankalium (4 Theile), sowie durch Eisen, welches immer theilweise ins Antimon geht und dessen Menge daher genau zu normiren ist (Sb_2S_3 wird stöchiometrisch durch 42 Proc. Eisen zerlegt). Meist sind auch die Proben auf nassem Wege²⁾ complicirt. Zuweilen soll durch eine Probe im Kleinen das Ausbringen an Schwefelantimon (Antimonium crudum) aus dem Erze durch Saigerung controlirt werden.

Verfahren.

A) Saigerprobe auf Antimonium crudum. Erhitzen von 1—1½ kg Erz von Hasel- bis Wallnussgrösse in einem bedeckten Tiegel mit durchlochtem Boden, luftdicht in einen anderen Tiegel theilweise eingesetzt; Umgeben des unteren Tiegels mit schlechten Wärmeleitern (Asche) und des oberen Tiegels mit glühenden, durch einen Blasbalg anzufachenden Kohlen, wobei in mittlerer Rothglüh-hitze das Schwefelantimon in den unteren Tiegel aussaigert.

B) Antimonbestimmung in Schwefelantimon.

Verfahren.

1. Niederschlagsprobe. Schmelzen von 1 Ctr. (5 g) Erz mit dem 1—2fachen schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, mit bis 40 Pfd. (2 g) Eisenfeile und 15—25 Pfd. (0,75—1,25 g) Borax-glas, mit Kochsalz bedeckt, in einer Bleitute etwa ¾ Stunden im Muffel- oder Windofen, vorsichtiges Entschlacken des spröden Regulus und Entfernung adhärirender Schlacken-theile durch Waschen mit Wasser. Ausbringen bis 68 Proc., welches bei zunehmendem Eisen-zuschlage durch Verunreinigung des Antimons mit Eisen steigt. Namentlich bei armen Erzen können grosse Differenzen vorkommen.³⁾

Modifica-tion.

Mengen von 5 g Antimonerz mit 10 g entwässertem Blutlaugensalze in einem Bleitiegel (Fig 58, S. 40), Bedecken mit 2,5 g Cyankalium, Erhitzen zur Kirsch-rothgluth; Ausbringen bis 72 Proc.⁴⁾ — Oder: 10 g Erz und 40—50 g Cyankalium bei Kochsalzdecke in höherer Temperatur geschmolzen. — Oder: Schmelzen von 100 Schwefelantimon, 42 Eisenfeile, 10 Natriumsulfat und 2 Holzkohlenpulver; Ausbringen 62 Proc. Antimon. — Oder: 100 Schwefelantimon, 80 Eisenfrischschlacke, 50 Soda, 10 Holzkohle; Ausbringen 60 Proc. — Lösen unreiner Könige nach der Zerkleinerung in Salpetersäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen im Porzellantiegel, Wägen und Multipliciren des Gewichts mit 0,7922 zur Ermittlung des metallischen Antimons.

Verfahren.

2. Röstreductionsprobe. Vorsichtiges Rösten des sehr leichtschmelzigen Erzes bei ganz allmählich steigender Temperatur, bis ein gelblich weisses Pulver entstanden, Schmelzen mit dem 1—2fachen

1) Domeyko, c. l. S. 540. 2) Fresen. Ztschr. 17, 185 (Becker's gewichtsanalytische Probe). Muspratt's Chem. 4. Aufl. Art. Antimon. 3) B. u. h. Ztg. 1892, S. 423. 4) Ebend. 1856, S. 319.

schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, nöthigenfalls bei Zusatz von etwas Borax, und mit Kochsalzdecke etwa $\frac{3}{4}$ Stunden. Ausbringen höchstens 64—65 Proc. Sb. Oxydische Erze bedürfen keiner Röstung und werden bei nicht zu hoher Temperatur verschmolzen mit 3 Theilen schwarzem Flusse (mit 1 Theil Weinstein), 1 Theil Soda und 15 Proc. Holzkohlenpulver; — oder 10 g Erz mit 25 g schwarzem Flusse und 1 Weinstein bei Kochsalzdecke. — Schmelzen oxydischer Erze (von Constantine) mit Soda, Kohle und 10 g Blei, Wägen des Königs, Abziehen des Bleizusatzes und Ermittlung des Antimons aus der Differenz. ¹⁾

64. Nasse Proben.

Aufschliessen ²⁾ antimonhaltiger Substanzen nach Becker durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder besser nach Donath und Fröhde mit entwässertem Natriumhyposulfit, wo dann beim Auslaugen der Schmelze die Flüssigkeit bei Säurezusatz weniger Schwefel abscheidet. — Erhitzen von 4—5 g oxydischer Erze (der Chireuse) mit 10—15 Proc. Kohlenstaub in einem mit Papier ausgekleideten Porzellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis eben zur Rothgluth, dann Lösen in Salzsäure. — Carnot behandelt unlösliche oxydische Erze mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 300° in einem Kolben (5 g während 1 Stunde) und löst in Salzsäure.

Verfahren.

A) Gewichtsanalytische Proben. ³⁾

1. Elektrolytische Proben. ⁴⁾ Nach Classen: Auflösen des Schwefelantimons in gelbem Schwefelnatrium, Zusatz von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, Elektrolysiren in einer Platinschale bei einem Strome von 1,5—2 ccm Knallgas pro Minute, Abspülen des grauen glänzenden, fest anhaftenden Niederschlages mit Wasser und Alkohol, Trocknen kurze Zeit bei 80—100° C. und Wägen; Entfernung des Antimons vom Platin durch Behandeln mit Salpetersäure, dann mit Aetznatronlauge.

Verfahren.

Nach Rüdorff: Zusatz von 30 ccm einer 10proc. Natriummonosulfidlösung zur Antimonlösung und Elektrolysiren mit 2—3 Meidinger-Elementen; Erkennung des Reactionsendes mit Essigsäure, welche keine orangefelbe Trübung geben darf.

2. Sonstige Methoden. ⁵⁾ Auflösen von 0,5 g Grauspiessglanzerz in Königswasser, Zusatz von Weinstensäure, Filtriren, Uebersättigung des Filtrates mit Ammoniak und einem Ueberschusse von gelbem Schwefelammonium, längere Zeit Digeriren im Wasserbade, Filtriren, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, nochmaliges Digeriren desselben mit Schwefelammonium, Filtriren, Ausscheidung von Schwefelantimon aus dem Filtrate durch Zusatz von verdünnter Salzsäure, Verdunsten des Schwefelwasserstoffs im Wasserbade, Filtriren auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter unter Aus-

1) Ann. d. min. 1892, S. 301. 2) Fresen. Ztschr. 17, 185 (Becker); 1880, S. 23 (Donath). Poggend. Ann. 119, 317 (Fröhde). Ann. d. min. 1892, S. 291 (Erze der Chireuse). B. u. h. Ztg. 1892, S. 424 (Carnot). 3) Classen, quant. Analyse 1891, S. 71, 194, 218. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1104. Fresen. Ztschr. 1886, S. 100 (Classen und Ludwig). B. u. h. Ztg. 1882, S. 87; 1892, S. 273 (Classen). Chem.-Ztg. 1889, Nr. 75 (Leerenier); 1889, S. 782 (Classen, Trennung von Antimon und Zinn). Borchers, Elektrometallurgie 1891, S. 148. Classen, Elektrolyse 1892, S. 98. 5) Kerl, Fortschr. S. 63.

waschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte, Erhitzen eines im Porzellanschiffchen abgewogenen Theiles des Filterinhaltes in einer Glasröhre im Kohlensäurestrome (Fig. 76, S. 119) zur Entfernung überschüssigen Schwefels so lange, bis letzterer nicht mehr entweicht, Wägen des Sb_2S_3 mit 71,8 Proc. Sb und Berechnen des Antimons auf die ganze Masse im Filter. — Fällern des Antimons aus salzsaurer Lösung durch Eisenfeile in der Wärme, Abwaschen mit stark verdünnter heisser Salzsäure, Abspritzen des Antimons vom Filter, Lösen in Salzsäure und Kaliumchlorat, Kochen der verdünnten Lösung mit schwefliger Säure und Fällern mit Schwefelwasserstoff. — Indirect lässt sich Antimon in Sb_2S_3 durch daraus entwickeltes Schwefelwasserstoffgas bestimmen (s. Schwefel).

Nach Carnot¹⁾: Erhitzen von 2–5 g Erz (mit etwa 1 g Antimon) im Glaskolben mit 50–60 ccm Salzsäure, Filtriren, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Fällung des Antimons aus dem Filtrat durch Zinn bei 80 – 90° , Auswaschen des Niederschlages durch Decantiren mit salzsäurehaltigem Wasser, Filtriren durch ein gewogenes Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, zuletzt bei Alkoholzusatz, Trocknen bei 100° und Wägen.

Eisen und Zink sind unschädlich, Blei wird mit Antimon gefällt und letzteres lässt von ersterem durch Natriumpolysulfid sich weglösen; Arsen²⁾ findet sich in Antimonerzen selten in grösserer Menge, wird aber mit dem Antimon durch Zinn gefällt.

Verfahren.

B) Maassanalytisches Verfahren.³⁾

1) Jodprobe. Auflösen des Schwefelantimons in Salzsäure unter Erwärmen, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr wahrzunehmen, Zusatz von Weinsäure oder Seignettesalz, Uebersättigen mit Natriumhydrocarbonat (oder mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, etwa 20 ccm auf 0,1 g Sb_2O_3), wobei in alkalischer Lösung befindliches Antimonoxyd erfolgt (welches sich mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoff umsetzt: $SbH_2O_2 + 2J + H_2O = SbHO_3 + 2HJ$). Hinzufügen von Stärkekleister und Zufließen lassen aus der Bürette von so viel titrirter Jodlösung, dass eine blaue Färbung entsteht. Herstellung einer $\frac{1}{10}$ Normallösung durch Auflösen von 12,7 g Jod in Jodkalium und Verdünnen auf 1 l, wo dann 2 Atome verbrauchten Jods 1 Molekül Antimonoxyd entsprechen oder 1 ccm Jodlösung 0,0061 g Antimon. Feststellung des Titers der Jodlösung auf Brechweinstein und Beobachtung ähnlicher Verhältnisse dabei, wie bei der Titrirung hinsichtlich der Concentration und der Menge der Reagentien (Weinsäure, Natriumhydrocarbonat u. s. w.).

2) Chamäleonprobe⁴⁾: Lösen von 0,5 g Antimonsäure in Salzsäure, Reduciren mit schwefliger Säure und Titriren der antimonigen Säure mit Kaliumpermanganatlösung. — Weil⁵⁾ titriert mit Zinnchlorür.

1) B. u. h. Ztg. 1892, S. 423.

1890, S. 125; 1892, S. 424.

S. 103. Mohr-Classen, Titrimethode 1886.

1884, S. 164.

Ztg. 1884, S. 164 (Balling).

2) Erkennung von Arsen neben Antimon in B. u. h. Ztg.

3) Chem. News 45, 101 (Herroun). Winkler, Maassanalyse 1888,

Fleischer, Titrimethode. 2. Aufl. B. u. h. Ztg.

1888, S. 261 (Jolles), S. 155 (v. Knorre). B. u. h.

3) Fresen. Ztschr. 17, 438; 23, 348. B. u. h. Ztg. 1884, S. 164, 532.

XIV. Arsen.

65. Erze. Gediegen Arsen (Scherbenkobalt), Arsenkies FeAsS mit 46 As, Arsenikalkies Fe_2As_3 mit 66,8 As, Nickel- und Kobalterze u. s. w. Erze.

66. Trockene Proben. Dieselben erstrecken sich auf die Bestimmung der aus Erzen darstellbaren Mengen von folgenden Arsenikalien: Zweck.

A) Gediegen Arsen (Fliegenstein). Erhitzen von 300—500 g Arsenkies oder Arsenikalkies (bei Anwesenheit von arseniger Säure mit 16—20 Proc. Kohlenpulver und von Schwefelmetallen mit etwas Pottasche gemengt) am geschlossenen Ende einer Thonröhre, in deren offenes Ende eine Eisenblechspirale eingesteckt und davor eine Blechtüte lose anlutirt ist, während 1—1½ Stunden in einem Windofen mit seitlicher Oeffnung allmählich zur Rothgluth, indem das die Spirale tragende Ende aus dem Ofen hervorragt; nach dem Erkalten Herausnehmen und Aufrollen der Blechspirale, wobei bei richtig geleiteter Temperatur schuppiger weisser Fliegenstein nebst etwas grauem Pulver, beide allotropische Zustände des Arsens, abspringt; Wägen desselben ($\text{FeAsS} = \text{FeS} + \text{As}$ und $\text{Fe}_2\text{As}_3 = 2\text{FeAs} + \text{As}$). Verfahren.

Weisser Fliegenstein in Schuppen erfolgt bei kleiner Vorlage und wenn deren Temperatur nahe dieselbe ist, wie die der Arsendämpfe; graues Pulver dagegen, wenn die Vorlage eine merklich niedrigere Temperatur besitzt, als die Arsendämpfe, dieselbe geräumig ist und der Arsendampf sich mit anderen erhitzten Gasen entwickelt (z. B. bei Reduction von arseniger Säure durch Kohle).

Nach Föhr¹⁾ werden Arsenkies enthaltende Erze mit Schwefel im bedeckten Tiegel bis zur Gewichtsgleichheit geglüht, wo dann die Gewichtsabnahme den Arsengehalt ausdrückt, indem Schwefelarsen und überschüssiger Schwefel sich verflüchtigen ($2\text{FeAsS} + 3\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{FeS}$).

B) Arsenige Säure. Erhitzen von 2—5 g Erz an der einen offenen Seite einer schwerschmelzigen, etwas ansteigenden, über einer Feuerung (z. B. in einem Verbrennungsofen, Fig. 76, S. 149) liegenden Glasröhre, deren anderes rechtwinklig gebogenes und etwas ausgezogenes Ende in eine grosse Woulff'sche Flasche ragt; Verbinden derselben mit einem Aspirator (Wasserflasche mit Heber), wobei sich arsenige Säure im geraden und gekrümmten Theile der Röhre und in der Woulff'schen Flasche absetzt; Vertreiben derselben durch Hitze aus dem horizontalen Theile der Röhre in den gekrümmten, Abschneiden desselben, Herauswischen der arsenigen Säure mit einer Federfahne und Verwägen derselben mit der in der Flasche befindlichen. Verfahren.

C) Farbige Arsengläser (Realgar AsS mit 70,03 As und Rauschgelb As_2S_3 mit 60,9 As). Die docimastischen Proben bezwecken entweder die Ermittlung der darstellbaren Menge von Glä- Zweck der Proben.

1) Chem.-Ztg. 1887, S. 452.

sern aus vorliegenden Rohmaterialien oder die Ausmittlung desjenigen Beschickungsverhältnisses, bei welchem die schönste Farbe des Productes oder eine im Handel verlangte bestimmte Farbennuance erhalten wird.

Verfahren.

1. Realgarproben. Erhitzen von Schwefelkies ($7 \text{ FeS}_2 = \text{FeS}_2 + 6 \text{ FeS} + 6 \text{ S} = 23 \text{ Proc. S}$) und Arsenkies ($\text{FeAsS} = \text{FeS} + \text{As} = 46 \text{ Proc. As}$) in verschiedenen Verhältnissen (20—30 g und mehr) in einer einseitig geschlossenen Glasröhre oder Glasretorte, wobei Realgar sublimirt; Umschmelzen desselben in einem Porzellantiegel und Beurtheilen der Farbe, welche durch Zusatz von Arsen oder Schwefel resp. dunkler oder heller nuancirt werden kann.

Verfahren.

2. Rauschgelbproben. Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel (zusammen 10—20 g) in verschiedenen Verhältnissen (gewöhnlich mit 6—12 Proc. Schwefel, aber auch weniger) in einem Glaskolben bei allmählich steigender Temperatur, bis die Sublimation des gelben Productes beendigt.

Während das natürliche Rauschgelb eine in Säuren schwer lösliche Verbindung von As_2S_3 ist, so besteht das künstliche im Wesentlichen aus arseniger Säure, gefärbt durch einige Procent Schwefelarsen, und ist infolge dessen sehr giftig.

67. Nasse Proben. Dieselben können sein:

A) Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren.

1. Nasse Proben.¹⁾ Glühen von $\frac{1}{2}$ —1 g Erz mit dem 4—5fachen Kalisalpeter und dem $1\frac{1}{2}$ fachen calcinirter Soda, bei einer starken Decke aus diesen Flussmitteln, in starker Rothgluth in einem Porzellantiegel, Auslaugen des Alkaliarsenates mit heissem Wasser, Abdampfen mit Salpetersäure zur Trockne, Aufweichen, Abfiltriren der Kieselsäure, Versetzen des Filtrates mit Ammoniak im Ueberschusse, dann mit einer Lösung von Magnesiumsulfat (oder gleich mit Magnesiummixtur, hergestellt aus 110 Theilen krystallisirtem Chlormagnesium, 700 Theilen concentrirtem Ammoniak, 140 Theilen Salmiak und 1300 Theilen Wasser), Stehenlassen während 12 Stunden, Abfiltriren des arsen-sauren Ammonium-Magnesium, $2 (\text{Mg} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{AsO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, auf ein bei 105°C . getrocknetes Filter und Wägen nach dem Trocknen, wo dann 100 Theile Salz, $\text{Mg} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{AsO}_4$, 63,534 Theile Arsensäure (entsprechend 41,452 Arsen und 54,701 arseniger Säure) enthalten. Bei vorsichtigem, nicht zu raschem Glühen bis 400° geht das Magnesiumsalz in $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ über, wovon 100 Theile entsprechen 74,208 Arsensäure, 63,891 arseniger Säure und 48,416 Arsen. Oder: Digeriren der Probe mit starker Salpetersäure unter Zusatz einiger Krystalle von Kaliumchlorat, Verdünnen mit Wasser, Filtriren, Zusatz von Bleinitrat in Auflösung zur sauren Flüssigkeit, wobei sich Bleisulfat abscheidet, Bleiarseniat aber in Lösung bleibt, Filtriren, Sättigen des Filtrates

¹⁾ Bestimmung des Arsens in Pyriten in Dingl. polyt. Journ. 266, 523 u. B. u. h. Ztg. 1888, S. 11 (Clark); Chem.-Ztg. 1887, Nr. 46 u. B. u. h. Ztg. 1887, S. 305 (Nahnsen); in Kupfer in Fresen. Ztschr. 1889, S. 702 (Clark); in Eisenerzen in Stahl u. Eisen 1888, Nr. 8 u. B. u. h. Ztg. 1888, S. 479 (Pattinson); in Eisen, Ferromangan u. s. w. ebend. 1886, S. 30 (Perillon), S. 374 (Gründahl), S. 472 (Sprenger); 1888, S. 479 (Pattinson). Stahl u. Eisen 1884, S. 485 (Lundin). Fresen. Ztschr. 1890, S. 188. B. u. h. Ztg. 1892, S. 231. In Geweben in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 32; Fresen. Ztschr. 1888, S. 179. Classen, quant. Analyse 1891, S. 73, 177. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Arsen.

mit Soda, wobei sich Bleiarseniat niederschlägt, Abfiltriren desselben, Auswaschen, Trocknen und Wägen. 100 Theile Arseniat = 22,2 Theilen metallischen Arsens = 29 Theilen arseniger Säure. — Oder: Erhitzen des Arsensulfides mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid in starker Schwefelsäure, Einleiten des Destillates in Wasser und Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff.¹⁾

2. Nasse Probe combinirt mit der trockenen.²⁾

Verfahren.

Eindampfen von $\frac{1}{2}$ —1 g Substanz mit Salpetersäure zur Trockne, Schmelzen des Rückstandes mit dem 2—3fachen Pottasche oder Soda und ebensoviel Salpeter im Platintiegel, Auslaugen mit heissem Wasser, Filtriren, Kochen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates zum Austreiben der Kohlensäure und salpetrigen Säure, Zusatz von Ammoniak zur abgekühlten Lösung bis zur Bläuung von rothem Lackmuspapier, dann von einigen Tropfen Salpetersäure bis zur sauren Reaction, hierauf von verdünntem Ammoniak, so dass sich Lackmuspapier erst binnen einer halben Stunde bläut, Abfiltriren des Thonerdeniederschlages, Zusatz von neutraler Silberlösung in geringem Ueberschusse, Umrühren, Filtriren, Prüfung des Filtrates mit etwas salpetersaurem Silber, verdünnter Salzsäure und Ammoniak, Abtreiben des Silberarseniat und Berechnung des Arsengehaltes aus dem Silberkorn; 100 Silber entsprechen 23,15 Arsen oder 35,5 Arsensäure. Auch kann man die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure ansäuern, mit Silbernitratlösung versetzen, einen etwaigen Niederschlag von Chlorsilber abfiltriren und zur klaren Lösung Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzufügen, wobei Silberarseniat sich abscheidet.

B) Maassanalytische Proben.³⁾ Die gebräuchlichste derselben ist die Probe auf arsenige Säure nach F. Mohr, nach welcher arsenige Säure, an Natron gebunden, durch Jod vollständig in Arsensäure übergeführt wird ($As_2O_3 + 2J_2 + 2Na_2O = 2NaJ + As_2O_5$).

Theorie.

Zusatz einer Lösung, welche in 500 ccm 2,5 g Jod und 4 g Jodkalium, also in 1 ccm 0,005 g Jod enthält, zu einer Flüssigkeit, welche arsenigsaures Natrium, doppeltkohlensaures Natrium und etwas Stärkekleister enthält. Titerbestimmung: Auflösen von 4,95 g arseniger Säure in einem Kochkolben in Natriumbicarbonat und etwa 200 ccm Wasser, Abgiessen der klaren Lösung, Zusatz in kleinen Portionen von Natriumsalz und Wasser bis zur völligen Lösung, Uebergiessen in einen Literkolben, Zusatz von noch 20—25 g Natriumbicarbonat, Auffüllen bis zur Marke, Abmessen von 10 ccm, Zusatz von frischer Stärkelösung, Natriumbicarbonat und etwa 150 ccm Wasser und Titiren mit der Jodlösung bis zum Eintritte der blauen Farbe, welche auch durch Zusatz von Natriumbicarbonat nicht verschwindet. — Arsensäure muss durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch schwefligsaure Salze in heisser saurer Lösung zu arseniger Säure reducirt werden. —

Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1891, S. 353 (Clark). Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäuren in Fresen. Ztschr. 1888, S. 632 (McCay), S. 508 (Brauner). 2) Plattner-Richter's Löhrohrprobirkunst 1878, S. 651. Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2317 (McCay). Chem. News 48, 85 (Low). 3) Mohr-Classen, Titrimethode 1886. Winkler, Maassanalyse 1888, S. 103. Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 160 (Jolles). Chem.-Ztg., Rep. 1890, S. 232 (Gooch).

Zur Bestimmung des Arsens in Säuren: Entwicklung von Arsenwasserstoff mittelst arsenfreien Zinks, Einleiten des ersteren in titrirte Silbernitratlösung ($12 \text{ AgNO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ AsH}_3 = 12 \text{ Ag} + 12 \text{ HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$) und Zurücktittiren des Silbers mit Rhodankalium.¹⁾

XV. Uran.

Erze.

68. Erze. Uranpecherz U_3O_8 mit 84,9 Ur.

69. Nasse Proben.²⁾ Dieselben können sein:

A) Gewichtsanalytische Proben, und zwar

Verfahren.

1. Genaueres analytisches Verfahren. Zersetzen von 1—2 g Erz u. s. w. mit concentrirter Salpetersäure, Verdünnen, Abfiltriren des Rückstandes und des Niederschlages (Kieselsäure, Bleisulfat, basische Antimon- und Wismuthsalze), Reduction der Arsensäure im Filtrate mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure, Wegkochen der schwefligen Säure, Füllen mit Schwefelwasserstoff (As, Sb, Pb, Bi, Cu), Filtriren, Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, Oxydation des Eisens durch chloresaures Kalium, Zusatz von überschüssigem kohlen-sauren Ammonium, Filtriren, vorsichtiger Zusatz von Schwefelammonium ohne Anwendung von Wärme behufs Fällung von Mn, Zn, Ni, Co, während Uran in Lösung bleibt, Filtriren, Erhitzen des Filtrates mit Salpetersäure zur Abscheidung von Schwefel, Filtriren, Füllen aus der erkalteten Lösung durch Ammoniak bräunlich gelbes Ammoniumuranat (Uranoxydammonium), Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen zu grünem Oxyduloxyd ($\text{UO}_2 \cdot 2 \text{UO}_3 = \text{U}_3\text{O}_8$) mit 84,927 Uran, entsprechend 96,22 Oxydul (UO_2) und 101,9 Oxyd (UO_3).

Verfahren.

2. Patera's technische Probe.³⁾ Auflösen von 5 g Erz in nicht überschüssiger Salpetersäure, Uebersättigen der unfiltrirten, durch Abdampfen vom Säureüberschusse befreiten Lösung mit Soda, kurzes Kochen, Filtriren der kohlen-sauren Uranoxyd-Natrium enthaltenden Lösung in eine goldene Schale, Auswaschen, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Ausziehen desselben mit heissem Wasser, Abfiltriren des unlöslichen sauren uran-sauren Natriums (Uran gelb = $\text{U}_4\text{Na}_2\text{O}_7$), Glühen und Wägen, wo man dann 100 Theile des erhaltenen Gewichtes = 88,3 Theile Uranoxyduloxyd rechnet.

Bei Mangel einer goldenen Schale: Versetzen der Lösung des Uranoxydes in Soda mit Aetznatron zur Fällung von wasserhaltigem sauren uran-sauren Natrium, Filtriren, ein wenig Auswaschen, Trocknen, möglichstes Abnehmen des Niederschlages vom Filter, Glühen desselben mit der Filterflasche, nochmaliges Auswaschen auf dem Filter, abermaliges Trocknen und Glühen. Bei bedeutendem Kupfergehalte geht eine geringe Menge davon in die alkalische Lösung über.

Verfahren.

B) Maassanalytische Probe.⁴⁾ Auflösen von 1—2 g Erz in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen der schwefelsauren (nicht salz-

1) B. u. h. Ztg. 1891, S. 186. Chem.-Ztg. 1891, Nr. 18 (Praussu. Kretschmar). 2) Classen, quant. Analyse 1891, S. 209. 3) Dingl. polyt. Journ. 180, 242 (Patera). Fresen. Ztschr. 5, 229 (Fresenius); S. 387 (Winkler). B. u. h. Ztg. 1881, S. 44 (Lallemand). 4) Journ. f. prakt. Chem. 99, 231 (Belouhoubeck). Fresen. Ztschr. 11, 179; 16, 104 (Follenius). Gouyard's Probe in Chem. Centr. 1864, S. 339. Liebig's Ann. 213, 307, 317 (Zimmermann). Mohr-Classen, Titrirmethode. 6. Aufl. S. 489. Analyse der Uranoxydalkalien n Fresen. Ztschr. 3, 71 (Stolba).

sauren) Lösung je nach der Reichhaltigkeit auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ l, Entnehmen von 50 ccm in einen Kochkolben, Verdünnen mit 100 ccm Wasser, Kochen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit Zink, bis die gelbe Lösung von Oxyd in eine meergüne von Oxydul übergegangen, Auflösen alles Zinks, Titriren des Oxyduls mit Chamäleon (S. 145). Uranoxydul braucht zu seiner Oxydation dieselbe Menge Chamäleon wie Eisenoxydul.

C. Colorimetrische Probe.¹⁾ Dieselbe beruht darauf, dass Eisenkaliumcyanür in verdünnten Lösungen von Uransalzen eine rothe Färbung hervorbringt.

XVI. Chrom.

70. Erze.²⁾ Chromeisenstein, Cr_2FeO_4 mit 30—65 Cr_2O_3 , Rothbleierz, PbCrO_4 mit 30,96 CrO_3 .

71. Nasse Proben. Seltener maassanalytische als gewichtsanalytische Methoden, welche letzteren besonders nach der Art des Aufschliessens des schwer zersetzbaren Chromeisensteins abweichen.

A) Gewichtsanalytische Proben.³⁾

1. Directe Probe. Nach Pourcel's Methode: Erhitzen von etwa 2 g des groben Eisenerzpulvers behufs leichterer Zerkleinerung bei hoher Temperatur, Zerreiben zum unfühlbaren, keine glänzenden Theilchen mehr zeigenden Pulver im Achatmörser oder auf einer Porphyrplatte, Erhitzen des Pulvers auf 120°C ., bis es nichts mehr an Gewicht verliert, schnelles Abwägen von 0,5 g, Erwärmen von 5 g Natriumcarbonat im Platintiegel in der Muffelmündung behufs des Trocknens, ohne dass Schmelzung eintritt, Zusammenreiben des Erzes mit 0,5 g Salpeter und dem warmen Natriumcarbonat im Achatmörser bis zum Eintritt einer gleichmässigen Farbe, Einschütten der Masse in einen Platintiegel, starkes Erhitzen desselben im Muffelofen anfangs vorn, dann hinten in der Muffel bei Weissgluth während 3 Stunden, Herausnehmen des Tiegels, Abwischen desselben äusserlich nach dem Erkalten, Einstellen in eine 0,5 l destillirtes Wasser enthaltende Porzellanschale, welches den Tiegelinhalt vollständig eintränkt, Stehenlassen während etwa 12 Stunden auf einem Sandbade bei einer Temperatur von etwas unter 100°C ., Filtriren auf ein sehr kleines Filter, Auswaschen des Tiegels und der Schale mit heissem destillirten Wasser, völliges Aussüssen der Masse auf dem Filter, schwaches Ansäuern des Alkalichromat und Natrium-Kalium-Aluminat enthaltenden Filtrates mit Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse,

Verfahren.

1) Chem.-Ztg. 1893, S. 147 (Bruttini). 2) Domeyko, c. l. S. 544. 3) Classen, quant. Analyse 1891, S. 113. Journ. f. prakt. Chem. 57, 256 (Calvert). Fresen. Ztschr. 1, 497 (O'Neill, Oudesluis, Genth); 4, 63 (Souhay); 1861, S. 34 (Mitscherlich); 1870, S. 71 (Storer). Polyt. Centralbl. 1856, S. 701 (Hart). Dingl. polyt. Journ. 193, 33 (Clouet); 197, 503 (Britton); 221, 450 (Dittmar); 224, 86 (Fels). Bullet. de la soc. de l'industr. minér., St. Etienne 1878, livr. 4, p. 867 (Pourcel). B. u. h. Ztg. 1888, S. 196 (Priwoznik). Fresen. Ztschr. 1890, S. 596 (Rinnicutt). Chem.-Ztg. 1887, Nr. 4 (Venator); 1891, Nr. 65 (Smith); 1891, Nr. 88 (Haeussermann). Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 15 (Waller). Bestimmung in Stahl: Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 302 (Arnold). Dingl. polyt. Journ. 275, 92; 285, 140. Fresen. Ztschr. 1890, S. 28. Stahl u. Eisen 1890, Nr. 11. B. u. h. Ztg. 1886, S. 32, 472. Oesterr. Ztschr. 1884, S. 403. Kerl, Fortschr. S. 80.

Erwärmen bis nahe zu 100° C. während wenigstens 3 Stunden, Abfiltriren der Thonerde, Zusatz von Salzsäure in starkem Ueberschusse zum Filtrate und von 100 ccm reinem Alkohol von 40° in einem geräumigen Kolben, starkes Umschwenken desselben, Verschliessen des Kolbenhalses durch Einstecken eines kleineren Kolbenhalses in denselben, Erwärmen der Flüssigkeit bis nahe 100° C. während etwa 48 Stunden, bis dieselbe durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd smaragdgrün geworden und der Alkoholgeruch verschwunden ist, Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse, Stehenlassen bei sehr nahe 100° C. etwa 12 Stunden, so dass sich Blasen an den Kolbenwänden entwickeln, Abfiltriren des gefällten Chromoxydhydrates auf ein kleines Filter, Auswaschen desselben mit kochendem, etwas ammoniakalischem Wasser, Trocknen, Glühen und Wägen des Chromoxydes.

Nach Fels sind die besten Methoden zum Aufschliessen des Chromeisensteins die von Calvert, Britton und Dittmar. Priwoznik schliesst mit Natronkalk, Kinnicut und Patterson mit Soda und Baryumsuperoxyd, Smith mittelst Aetzkali und des elektrischen Stromes, Haeussermann mit Pottasche und Aetznatron, Walter mit Natrium-Kaliumcarbonat und Borax auf.

Verfahren.

2. Indirecte Probe.¹⁾ Schmelzen des Erzes mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat (wie bei Arsen, S. 156), Auslaugen des chromsauren Alkalis, Sättigen mit Essigsäure, Kochen zur Entfernung der Kohlensäure, Verdünnen mit Wasser (zur Verhütung der Abscheidung von Silberacetat), Zusatz von hinreichend Silbernitrat, wobei das gefällte Silberchromat auf 1 Atom Chrom $\frac{1}{2}$ Atom Silber enthält ($100 \text{ Ag} = 48,69 \text{ Cr} = 70,92 \text{ Cr}_2 \text{O}_3 = 93,15 \text{ CrO}_3$); Kochen des Niederschlags mit dem Filter in stark verdünnter Salzsäure, Abfiltriren des gebildeten Chlorsilbers, Ansieden desselben mit Blei, Abtreiben und Berechnen des Chroms nach der erfolgenden Silbermenge.

Verfahren.

B) Maassanalytische Probe.²⁾ Ueberführen von 1 g sehr fein geriebenem Erzpulver durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Alkalichromat (S. 159), Uebersättigen mit Schwefelsäure und Zusatz einer abgewogenen Menge von reinem Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, wobei unter Oxydation von Eisenoxydul die Chromsäure in Chromoxyd und die rothgelbe Lösung in eine deutlich grüne übergeht ($2 \text{ CrO}_3 + 6 \text{ FeSO}_4 + 6 \text{ SO}_3 = \text{Cr}_2 \text{S}_3 \text{O}_{12} + 3 \text{ Fe}_2 \text{S}_3 \text{O}_{12}$); somit entsprechen 6 At. FeO 2 At. $\text{CrO}_3 = 3:1$. Zurücktitriren des unzersetzt gebliebenen Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung, wobei die Endreaction um so deutlicher auftritt, je stärker mit Schwefelsäure angesäuert war, welche die grüne Farbe des Chromoxydes verblassen macht. Als Indicator für vollständige Reduction zu Chromoxyd dient Ferricyankaliumlösung.

Theorie.

C) Colorimetrische Probe.³⁾ Dieselbe beruht darauf, dass die Lösung des Chromstahls in Schwefelsäure stark gefärbt ist und bedarf es zur Vergleichung sorgfältig hergestellter Normal-Chromstahlflüssigkeiten.

1) Plattner-Richter's Lüthrohrprobirkunst 1878, S. 651. 2) Chrombestimmung in Eisenstein: Fresen. Ztschr. 1881, S. 113; 1887, S. 730 (Sell); S. 204, 269 (Richter); 1883, S. 530 (Schwarz). Bestimmung des Chroms in Eisen und Stahl in B. u. h. Ztg. 1889, S. 180, 204 (Wahlberg); in Chromeisensteinen in Chem.-Ztg. 1889, Nr. 27 (Reinhardt). Fresen. Ztschr. 1890, S. 596 (Rinnicut). Chem.-Ztg. 1891, Nr. 65 (Smith), Nr. 88 (Haeussermann). Dingl. polyt. Journ. 263, 245 (Donath). Oesterr. Ztschr. 1881, Nr. 9 (Arnold). 3) Chem.-Ztg., Rep. 1891, S. 174 (Hogg).

XVII. Mangan.

72. Erze. Pyrolusit, MnO_2 mit 62,8 Mn und 37,2 O, Braunit, Mn_2O_3 mit 69,23 Mn und 30,77 O, Hausmannit, MnO , Mn_2O_3 mit 71,7 Mn und 28,3 O, Manganit, $Mn_2O_3 + H_2O$ mit 89,9 Mn_2O_3 und 10,1 H_2O , Varvicit, $(Mn_2O_3 + H_2O) + 2MnO_2$ mit 14,23 MnO, 80,79 O und 4,98 H_2O , Psilomelan, $(Mn, Ba, K_2, Li_2)O + 4MnO_2$ mit 20–60 MnO_2 , Wad, $MnO \cdot 2Mn_2O_3 + 3H_2O$.

Erze.

73. Braunsteinproben.¹⁾ Der den Eisenhüttenmann interessirende Gehalt eines Erzes an Mangan muss meist auf analytisch-chemischem Wege bestimmt werden (Tamm²⁾ hat ein trockenes Verfahren zur Darstellung von Kohlenmangan aus Braunstein angegeben), während der Werth eines Manganerzes (Braunsteines) für andere technische Zwecke (Chlor- und Chlorkalkbereitung, Sauerstoffdarstellung) beurtheilt wird:

Zweck der Proben.

Werth des Braunsteines.

1. Nach der Chlormenge, welche das Erz beim Behandeln mit Salzsäure ($MnO_2 + 4ClH = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 + 81,2 \text{ Proc. Cl}$) oder mit Kochsalz und Schwefelsäure ($MnO_2 + NaCl + 2SO_3 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 = 81,2 \text{ Proc.}$) liefert.

Enthält ein Erz Eisenoxydul, z. B. als Spath- oder Magneteisenstein, so wird ein Theil des aus Salzsäure entwickelten Chlors zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls verwandt und geht für die technische Nutzung verloren. Für den Käufer hat nur das Chlor Werth, welches er wirklich aus dem Braunsteine erhält, und sind die solches angegebenden Braunsteinproben (z. B. von Bunsen und Gay-Lussac) denjenigen Proben vorzuziehen, welche den Gesamtgehalt an Chlor angeben, ohne dass derselbe bei Anwesenheit von Eisenoxydul in der Praxis völlig zur Nutzung kommt.

2. Nach der Sauerstoffmenge, welche der Braunstein beim Glühen oder beim Behandeln mit Schwefelsäure entlässt ($MnO_2 + SO_3 = MnSO_4 + O = 18,3 \text{ Proc.}$).

3. Nach den fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Besonders schädlich sind in Säuren lösliche Substanzen (z. B. kohlen saure Calcium- und Eisensalze), welche die Chlorbereitung unnöthigerweise vertheuern und durch Entwicklung von grösseren Mengen Kohlensäure bei der Chlorkalkbereitung störend wirken, weshalb deren zulässige Menge zuweilen contractmässig auf 1 Proc. normirt wird.

Bestimmung der zur Zersetzung erforderlichen Säuremenge durch Eintauchen eines gewogenen Stückes reinen Marmors vor und nach dem Versuche und Berechnung der Säuremenge aus der Differenz der in beiden Fällen entstehenden Verluste an Marmor. 100 Theile davon sättigen 70,5 Theile trockene und 205 Theile flüssige Salzsäure von 1,17 spec. Gew., und bei Säure von 1,09 spec. Gew. oder 18,2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt entsprechen 7,3 mg Chlorwasserstoff 1 g gelösten Marmor.

4. Nach der Aufschliessbarkeit und dem Aggregatzustande der Erze, indem dieselben verschiedene Säuremengen er-

1) Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Mangan.

2) Dingl. polyt. Journ. 206, 136.

B. u. h. Ztg. 1873, S. 55.

forderlich machen, z. B. spanisches mehr als nassauisches; Stücke werden leichter angegriffen, als sich dicht zusammenlegender Schlieg.

Salzsäure löst in Braunsteinen enthaltenes Eisenoxydul leichter als Schwefelsäure, wonach je nach Anwendung der einen oder andern Säure Differenzen in der Angabe des darstellbaren Chlorgehaltes entstehen können, indem um so mehr Chlor zurückgehalten wird, je mehr Eisenoxydul sich gelöst hat (s. S. 161).

5. Nach der Constitution, welche ebenfalls verschiedene Säuremengen erforderlich machen kann.

1 Atom Pyrolusit verlangt zur Erzeugung von 2 Atomen Chlor 4 Atome Salzsäure ($\text{MnO}_2 + 2\text{ClH} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), Braunit dagegen 6 Atome Salzsäure ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{ClH} = 2\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$).

6. Nach dem zuweilen bedeutenden hygroskopischen Wassergehalte, durch Trocknen z. B. auf der Fresenius'schen Scheibe (Fig. 5, S. 8), bei 100 oder 110—115° C. zu entfernen.

Bestimmung des Handelswerthes.

Man pflegt den Handelswerth¹⁾ des Braunsteines, mag durch die Probe nutzbarer Chlor- oder Sauerstoffgehalt zu ermitteln sein, nach Procenten Mangansuperoxyd anzugeben (auch wenn solches gar nicht im Erze vorhanden ist, z. B. in Braunit), welche den entwickelten Sauerstoff- und Chlormengen entsprechen, und zwar 2 Atome Chlor (71) oder 1 Atom Sauerstoff (16) = 1 Atom Superoxyd (87); häufig nimmt man im Handel einen Gehalt von 60 Proc. Superoxyd als Norm an, von der aus bei einem festgesetzten Preise der Werth des Erzes nach steigenden oder fallenden Procenten bestimmt wird.

Es entsprechen:

	Sauerstoff	Chlor	Mangan-superoxyd
	Proc.	Proc.	Proc.
Pyrolusit	18	81,2	100
Braunit	10	45,1	55,5
Hausmannit	6,8	30,6	37,7
Manganit	9	45,6	50
Varvicit	13,8	62,2	76,6

Werth der Proben.

A) Gewichtsanalytische Proben. Dieselben erfordern einfache Gerätschaften und sind auch von weniger Geübten leicht auszuführen, geben aber bei Anwesenheit gewisser Substanzen ungenaue Resultate oder erfordern Gegenproben.

Verfahren.

1. Probe von Fresenius-Will.²⁾ Einwägen von 2—5 g sehr fein geriebenem getrockneten Braunstein in die dünnwandige, etwa 120 ccm enthaltende Flasche A (Fig. 77), Hinzufügen des 2 $\frac{1}{2}$ fachen gepulverten neutralen Kaliumoxalates (5—12,5 g) und Wasser bis zu $\frac{1}{8}$ des Flascheninhaltes, luftdichtes Verbinden des Kolbens A mit dem bis zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure gefüllten Kolben B durch die Röhre c (Anwendung von in Wachs oder Paraffin getränkten Korken oder von Kautschukstöpseln), Schliessen der Röhre a mit einem Wachsstopfen b oder einem Kautschukrohre mit Glasstäbchen, Tariren

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 495; 1893, S. 398 (Carnot). 2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 49, 137. Fresen. Ztschr. 1, 48 (Röhre); 1, 110 (Kolb); 1, 81, 110 (Kolbe). Dingl. polyt. Journ. 186, 210 (Lunge). Lunge, Sodaindustrie 2, 731. Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 380.

des ganzen Apparates, Saugen bei *d* zur Evacuirung des keine Säure enthaltenden Theiles der Flasche *B*, wo dann auch über dem Wasser in *A* ein luftverdünnter Raum entsteht, in welchen nach unterlassenem Saugen die Säure aus *B* durch *c* übersteigt; Entwicklung von Kohlensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Braunstein und Oxalat ($\text{Mn O}_2 + \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{S O}_3 = \text{Mn S O}_4 + 2 \text{CO}_2$), welche durch *c* in *B* tritt, beim Durchgange durch die Schwefelsäure getrocknet wird und durch *d* entweicht; wiederholtes Uebersaugen von Säure, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und in *A* kein schwarzer Rückstand mehr wahrzunehmen, zuletzt wohl unter Anwendung schwacher Erwärmung; Entfernung des Verschlusses von *a*, Saugen an *d* zur Entfernung der im Apparate enthaltenen Kohlensäure, Wägen des völlig erkalteten Apparates und Berechnung des Mangansuperoxydgehaltes aus dem Kohlensäureverluste, indem 2 Atome CO_2 (88) = 1 Atom Mn O_2 (87,14, rund 87).

Fig. 77.

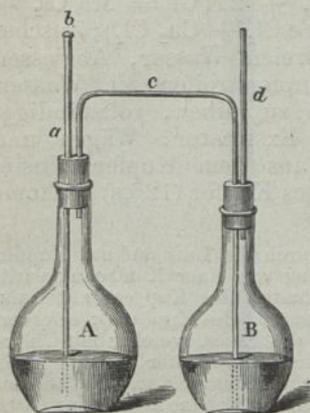
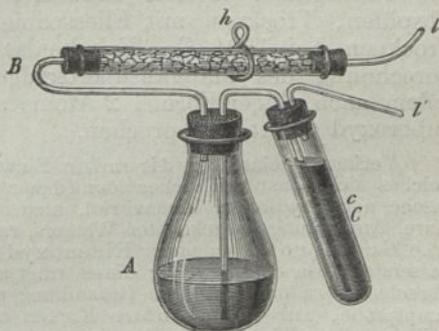


Fig. 78.



Anwesende Carbonate beeinträchtigen das Resultat; um sie unschädlich zu machen: Uebersaugen von wenig Schwefelsäure aus Kolben *B* in *A*, in welchem letzterem sich nur Erz und Wasser befinden, Aussaugen der entwickelten Kohlensäure, Tariren des Apparates, indem neben demselben auf dieselbe Waagschale die abgewogene Menge Kaliumoxalat in ein Schälchen gelegt wird; dann rasches Einschütten des Oxalates in die Flasche *A* und Verfahren wie vorhin. — Ein Eisenoxydulgehalt¹⁾ im Erze (z. B. von Magnet- und Spatheisenstein) beeinträchtigt nach Mohr das Proberesultat nicht, giebt aber die im Grossen zu entwickelnde Chlormenge zu hoch an, indem ein Theil Chlor zur höheren Oxydation des Eisens verwandt wird. — Leichtere Apparate als der Will-Fresenius'sche sind u. A. angegeben von Mohr, Kolbe und Rose (Fig. 78). *A* Kolben zur Aufnahme von Braunstein, Kaliumoxalat und Wasser. *C* Glasröhre zur Aufnahme von mit gleichem Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure. *B* Chlorcalciumrohr bei *h* aufgehängt; Tariren des Apparates, Neigen desselben zur Ueberführung von Säure aus *C* durch Röhre *c* nach *A* (oder Saugen am Chlorcalciumrohr bei *l*), Entweichenlassen der entwickelten Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr *B* und zu-

1) Fresen. Ztschr. 1869, S. 314 (Mohr); 1871, S. 310 (Luck). Dingl. polyt. Journ. 197, 422 (Pattinson). B. u. h. Ztg. 1871, S. 312 (Sherer).

letzt Entfernung der Kohlensäure aus dem Apparate durch Saugen bei U . — Mittelst der Wasserstoffsuperoxydmethode¹⁾ hat man auch den Werth des Braunsteines aus dem Sauerstoffverluste ermittelt, welcher entsteht, wenn man das in einer Mineralsäure suspendirte Pulver mit Wasserstoffsuperoxyd übergießt ($MnO_2 + H_2O_2 = MnO + 2O$). 100 Sauerstoff entsprechen 271,68 Mangansuperoxyd. Carnot behandelt das Manganzinn mit sehr verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ($MnO_2 + H_2O_2 + 2NH_4NO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2O$) und misst den aufgefängenen Sauerstoff. Lunge misst den entwickelten Sauerstoff in seinem Nitrometer.

Verfahren.

2. Probe von Fikentscher-Nolte.²⁾ Zusammenthun von 1—5 g Braunstein, der 8fachen Menge oxydfreien trockenen Eisenvitriols, einem blanken, genau gewogenen Kupferblechstreifen von dem 4—5fachen Gewichte des Braunsteines und 30—35 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und destillirtem Wasser in einem Kolben mit Kautschukventil (Fig. 15, S. 16), Erhaltung seines Inhaltes im Kochen so lange (mindestens 2 Stunden), bis die anfangs braune Lösung nahezu farblos geworden, wo dann das anfangs gebildete Eisenchlorid durch Kupfer unter Abnahme des Gewichtes des letzteren zu Chlorür reducirt ist ($MnO_2 + 2FeCl_2 + 2HCl = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$; dann $Fe_2Cl_6 + 2Cu = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2$); rasches Füllen des Kolbens mit ausgekochtem luftfreien Wasser, Abgiessen der Flüssigkeit, rasches Einwerfen des Kupferstreifens in Wasser, Abspülen, Trocknen mit Fließpapier, ohne zu reiben, vollständiges Trocknen bei 100° C., Erkaltenlassen im Exsiccator, Wägen und Berechnung des Mangansuperoxydgehaltes aus dem Kupferverluste, indem nach obiger Formel 2 Atome aufgelöstes Kupfer (126,8) 1 Atome Superoxyd (87,14) entsprechen.

Vorsichts-
mass-
regeln.

Verhütung einer oxydirenden Einwirkung durch die Luft auf das Kupfer, welches sich sonst reichlicher löst (daher Anwendung von einer Kautschukventilflasche und oxydfreiem Eisenvitriol, stetes Bedeckthalten des Kupfers mit Salzsäure, Anwendung ausgekochten Wassers, rasches Abspülen des Kupfers); erforderliche Gegenprobe bei einem Eisenoxydgehalte des Erzes, welcher mit Chlorwasserstoff Eisenchlorid giebt; dieses trägt zur Auflösung von Kupfer bei und ist in Abrechnung zu bringen durch Behandlung einer gleichen Menge Erz, wie bei der Hauptprobe, nur anfangs ohne Kupfer mit Salzsäure, Erhitzen bis zur Ausbreitung alles Chlors, dann Zusatz gewogenen Kupfers, Kochen bis zum Farbloswerden, Ermittlung des Kupferverlustes durch Eisenchlorid allein und Abziehen desselben vom Verluste bei der Hauptprobe.

Werth der
Proben.

B) Volumetrische Proben. Es verdienen diejenigen Methoden den Vorzug, welche, wie die von Bunsen und Gay-Lussac, das nur wirklich nutzbare Chlor ergeben, während andere Proben einen zu grossen Chlorgehalt nachweisen, welcher im Grossen bei einem Eisenoxydulgehalte der Erze nicht vollständig zur Wirkung kommt (S. 161).

Perrey³⁾ fand, wenn derselbe Braunstein nach Fresenius' Methode 100 MnO_2 ergab, dass nach den Methoden von Mohr 99,1, von Hempel 100,6, von Gay-Lussac 97,8 und von Bunsen 98,4 Proc. MnO_2 erfolgten. Die Differenzen haben ihren Grund theils darin, dass bei den Proben die Wirkung des Eisenoxydulgehaltes (S. 161) berücksichtigt wird oder nicht und dass sich bei Anwendung von Schwefel-

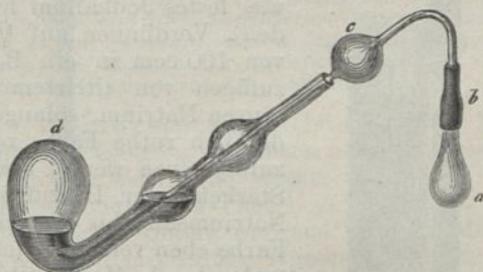
1) Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 12. B. u. h. Ztg. 1890, S. 149 (Baumann). Chem.-Ztg., Rep. 1893, S. 164 (Carnot). Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 10 (Lunge). 2) Journ. f. prakt. Chem. 18, 160, 173 (Fikentscher). B. u. h. Ztg. 1859, S. 149; 1864, S. 374 (Nolte). 3) Dingl. polyt. Journ. 226, 194.

säure (Fresenius, Hempel) oder Salzsäure (Bunsen, Gay-Lussac) mehr oder weniger Eisenoxydul löst, welches in diesen Säuren nicht gleich löslich ist (S. 162). — Neuerdings sind volumetrische Methoden zur Bestimmung des Mangangehaltes in Erzen, Eisencarbureten u. s. w. in Anwendung gebracht¹⁾ (Volhard, Reinhardt, v. Reiss, Ukena, Wolff, Meinecke u. A.), von denen nur die Hampe'sche Chloratprobe erwähnt werden soll.

1. Bunsen's Jodmethode²⁾, darauf beruhend, dass aus Salzsäure mittelst Braunsteines entwickeltes Chlor ($\text{MnO}_2 + 4\text{ClH} = \text{MnCl}_2 + 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$) in eine Jodkaliumlösung geleitet wird, aus welcher das Chlor eine entsprechende Menge Jod mit brauner Farbe abscheidet ($\text{KJ} + 2\text{Cl} = \text{KCl} + 2\text{J}$), welches nach Zusatz von die Lösung blau färbender Stärke mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe bestimmt wird ($2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$), wo dann 2 Atome Chlor 2 Atomen Jod und diese 1 Atome Mangansuperoxyd entsprechen. Diese Probe ist sehr genau und wird in ihren Resultaten durch keinerlei Beimengungen beeinträchtigt, erfordert jedoch etwas geschickte Handhabung.

Theorie.

Fig. 79.



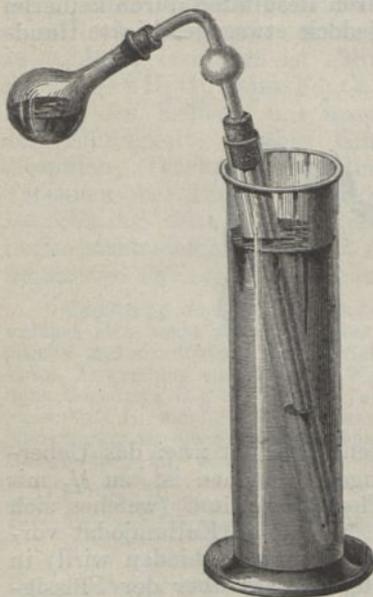
Füllen der Retorte *d* (Fig. 79), deren Hals mit zwei das Uebersteigen der Flüssigkeit erschwerenden Kugeln versehen ist, zu $\frac{1}{3}$ mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 Theil Jodkalium (welches sich auf Zusatz von Säure nicht färben darf, weil sonst Kaliumjodat vorhanden, aus welchem durch Chlor mehr Jod ausgeschieden wird) in 10 Theilen Wasser, Umkippen der Retorte, so dass über der Flüssigkeit im Bauche keine Luft bleibt, welche zur Jodabscheidung beitragen würde; Einschieben einer mit Kugel *c* versehenen Glasröhre in den Retortenhals, an dem einen erweiterten Ende mit einem in Aetzkalklösung ausgekochten Kautschukrohre *b* versehen; Einschütten von 0,1—0,5 g sehr fein geriebenem Braunsteine in den Kolben *a*, Füllen desselben bis zu etwa $\frac{2}{3}$ mit rauchender Salzsäure, rasches Einschieben des Kolbenhalses in das nass gemachte Kautschukrohr *b*, so dass Glas an Glas kommt, langsames Erwärmen des Kolbens der Art, dass die Flüssigkeit aus *d* nicht in *a* zurücksteigt, über einer Spiritus-

Verfahren.

1) Kerl, Fortschr. S. 75. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Mangan. 2) Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 697. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Mangan. Fresen. Ztschr. 1869, S. 314; 1870, S. 410. Journ. f. prakt. Chem., N. F. 18, 101 (Apparat von Marawski und Stingl). Lunge, Sodaindustrie 2, 732.

lampe, bis die grünliche Farbe des Chlors in der Kugel des Verbindungsrohres verschwindet, der Braunstein vollständig zersetzt ist und sich in dem Kölbchen ein eigenthümliches knatterndes Geräusch bemerklich macht; noch etwa $\frac{1}{2}$ Min. stärkeres Erhitzen nach Eintritt des Knatterns, damit die etwa 5 g festes Jodkalium enthaltende, von ausgeschiedenem Jod braun gefärbte Flüssigkeit nicht in das Kölbchen übersteigt, Herausziehen der Gasleitungsröhre *c* mit der linken Hand unter noch fortdauerndem Erhitzen des Kolbens *a* mit der Spirituslampe in der rechten Hand (wobei bei nicht gehöriger Geschicklichkeit im Manipuliren die Flüssigkeit sehr leicht übersteigt), Abspritzen der Röhre in ein Becherglas, Zustöpseln der die braune jodhaltige Flüssigkeit enthaltenden Retorte, vorsichtiges Umschütteln zur Aufnahme etwa freien Jods von der Jodkaliumlösung, wobei die Flüssigkeit nicht an den Stöpsel kommen darf, Ausgießen der völlig erkalteten Flüssigkeit in das Becherglas (sollte sich in derselben noch ungelöstes Jod befinden, so muss vor dem Ausschütten noch etwas festes Jodkalium hinzugefügt werden), Verdünnen auf $\frac{1}{2}$ l, Entnehmen von 100 ccm in ein Becherglas, Hinzufügen von titrirtem unterschwefligsauren Natrium, solange sich noch eine deutlich rothe Farbe zeigt, dann Hinzufügen von wenig, etwa 2 g, frischem Stärkekleister, Hinzutropfen von so viel Natriumsalz, bis die entstandene blaue Farbe eben verschwindet; etwaige Controle durch Zurücktitriren mit Normaljodlösung bis zum Wiedererscheinen der blauen Farbe. — Herstellung der titrirten Natriumsalzlösung durch Lösen von 24,8 g Natriumsalz in Wasser zu 1 l, dann von 0,1—0,2 g reinem Jod in 18 g Jodkalium, frei von Jodsäure, zu 1 l, wo dann 1 ccm Normalsalzlösung 0,0127 g Jod entspricht, enthalten in 1 ccm Lösung, so dass sich gleiche Volumina ersetzen.

Fig. 80.



Einen modificirten Apparat zeigt Fig. 80, bei welchem das an dem Lösekolben befestigte Kugelrohr in ein enges, durch Wasser gekühltes Rohr taucht, welches die Jodkaliumlösung in höherer Schicht enthält. — Zur Verhütung des Uebersteigens der Flüssigkeit sind Apparate von Fresenius und Stingl construirt. Der Apparat von Sherer und Rumpf gestattet das Durchsaugen von Luft durch die Destillationsflüssigkeit. Sonstige Modificationen des Bunsen'schen Apparates sind u. A. noch von Finkener, Winkler und de la Harpe angegeben, Modificationen des Verfahrens von Finkener, Lunge und Diehl.¹⁾

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 18, 101 (Stingl). Zischr. f. angew. Chem. 9, 48 (Sherer und Rumpf). Mittheil. aus den Berl. techn. Versuchsanst. 1889, S. 158 (Finkener). Winkler, Maassanalyse 1888, S. 23, 107. Chem.-Ztg. 1888, Nr. 104 (de la Harpe). Dingl. polyt. Journ. 245, 300 (Lunge); 246, 196 (Diehl).

2. Levöl's Eisenmethode.¹⁾ Erhitzen von 0,5—0,6 g Braunstein und 0,8—1,0 g Claviersaitendraht (durchschnittlich mit 0,996 g reinem Eisen) mit Salzsäure bei Luftabschluss im Kolben mit Kautschukventil (Fig. 15, S. 16), wobei sich aus dem entstandenen Eisenchlorür eine dem entwickelten Chlor entsprechende Menge Eisenchlorid bildet ($\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Cl} + 2\text{FeCl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$), Verdünnen der Flüssigkeit auf $\frac{1}{2}$ l, Entnehmen von 100 ccm, nach vollständiger Abkühlung Titiren der nicht oxydirten Eisenoxydulmenge mit Chamäleon (S. 154), Bestimmung der vom Chlor oxydirten Eisenmenge durch die Differenz, wo dann 2 Atome Eisen (112) 1 Atom Mangansuperoxyd (87,14) entsprechen.

Verfahren.

Statt metallischen Eisens auch Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, und zwar etwa 7 g auf 1 g 70proc. Braunstein und 8—9 g bei höherem Gehalte, wo dann 2 Atome des Salzes (784) 1 Atome Mangansuperoxyd (87,14) entsprechen. Anwendung der zu titirenden Probeflüssigkeit in kaltem und stark verdünntem Zustande, damit die Salzsäure vom Chamäleon nicht zersetzt wird, oder Anwendung von saurem chromsauren Kalium statt letzterem (Chromatprobe²⁾). Ein Eisenoxydulgehalt des Erzes bewirkt bei dieser in England üblichen Probe (iron test), dass ein Theil des Chlors zur höheren Oxydation des ersteren verwandt wird. — Baumann³⁾ wendet statt Eisens oder Eisenvitriols eine titirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd an und titirt nach stattehabter Reaction den Rest davon mit Chamäleon zurück. Harvey⁴⁾ übergießt 1 g feingepulverten Braunstein mit 10 ccm Zinnchlorür (180 g in 1 l) und 15 ccm Salzsäure, erhitzt, fügt überschüssige Eisenchloridlösung hinzu und bestimmt das Eisenchlorür, welches dem nicht von MnO_2 in Chlorid übergeführten Zinnchlorür entspricht, mit Kaliumbichromat.

3. Hampe's Chloratprobe.⁵⁾ Lösen von 1 g Ferromangan oder Spiegeleisen oder von 5—10 g Flusseisen u. s. w. in resp. 20 und 50 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., Zusatz der 10—20fachen Menge an Mangan von Kaliumchlorat in Pausen zur Fällung von MnO_2 , Wegkochen des vorhandenen Chlors während etwa 15 Min., Abkühlen der Flüssigkeit, Verdünnen mit kaltem Wasser, Filtriren, Spritzen des ausgewaschenen Filterinhaltes in ein Kölbchen, Zusatz einer gemessenen Lösung von schwefelsaurem Ammon-Eisenoxydul ($\text{MnO}_2 + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2 \cdot 3\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) (oder Oxalsäure), Erwärmen des mit Ventil verschlossenen Kölbchens bis zur völligen Zersetzung des MnO_2 und Zurücktitiren des schwefelsauren Eisenoxyduls oder der Oxalsäure mit Chamäleon. Aus der gefundenen Manganmenge lässt sich der Gehalt an Superoxyd berechnen.

Verfahren.

C) Colorimetrische Probe.⁶⁾ Lösen von 0,2 g Eisen oder je nach dem Mangangehalt mehr in einem mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm Inhalt mit 10—15 ccm Salpetersäure, Auffüllen der erkalteten Flüssigkeit bis zur Marke, Entnahme von 10 ccm gut ge-

1) Dingl. polyt. Journ. 85, 299 (Levöl); 197, 422 (Pattinson); 243, 493 (Lunge). Fresen. Ztschr. 1869, S. 569 (Teschemacher und Smith). Lunge, Sodaindustrie 2, 735. Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 699. B. u. h. Ztg. 1882, S. 194. 2) Mohr-Classen, Titrimethode 1886. Polyt. Centralbl. 1871, S. 1117. Oxalsäureprobe in Fresen. Ztschr. 1870, S. 410. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 73. B. u. h. Ztg. 1890, S. 149. 4) Dingl. polyt. Journ. 248, 303. 5) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; 1885, Nr. 61; 1887, Nr. 10; 1891, Nr. 47; 1892, Nr. 2, 10. B. u. h. Ztg. 1883, S. 537; 1885, S. 328; 1888, S. 348; 1891, S. 470; 1892, S. 43. Stahl u. Eisen 1892, Nr. 6. Winkler, Maassanalyse 1888, S. 83, 127. Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 108 (Reinhardt); 1891, S. 377 (v. Reis). 6) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69 (Hampe). Oesterr. Ztschr. 1883, Nr. 17 (Schüffel und Donath). B. u. h. Ztg. 1882, S. 417 (Ledebur). Stahl u. Eisen 1884, S. 475 (Osmond); 1890, Nr. 11 (Namas).

mischer Flüssigkeit in ein Becherglas, Erhitzen zum Sieden, Zusatz eines Ueberschusses von Bleisuperoxyd nach Wegnahme des Glases vom Feuer, Filtriren der rothen, Uebermangansäure enthaltenden Flüssigkeit durch Asbest in eine in $\frac{1}{10}$ ccm eingetheilte Messröhre und Vergleichung der Farbe mit der Farbe der in einer gleichen Messröhre enthaltenen Normallösung, welche mit so viel Wasser verdünnt wird, bis beide Lösungen, vor ein weisses Papier gehalten, gleichen Farbenton zeigen.

XVIII. Schwefel.

Erze. 74. **Erze.** Gediegener Schwefel (Schwefelerden) Schwefelkies, FeS_2 mit 53,33 S und 46,67 Fe, Magnetkies, $5 \text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ mit 39,5 S, Kupferkies, CuFeS_2 mit 34,89 S.

75. **Destillationsproben zur Ermittlung des aus einem Erze ausbringbaren Schwefelgehaltes.**

Verfahren. a) Schwefelerden. Erhitzen von 0,5—1 kg Erz in einer dichten Thonretorte mit anlutirtem Porzellanrohre an deren Halse über einer Feuerung (Fig. 37, 38, S. 54, 55) zur starken Rothgluth, wobei sich der Schwefeldampf in dem eben in Wasser tauchenden Porzellanrohre absetzt; Abnehmen des Rohres, Sammeln, Trocknen und Wägen des Schwefels.

Gerlach¹⁾ leitet überhitzten Wasserdampf in eine das Erz enthaltende Glasretorte, aus deren Halse der übergehende Schwefel in eine Wasser enthaltende Schale tropft.

Verfahren. b) Schwefelkies. Erhitzen von 2—5 g, wohl zur Verhütung des Sinterns mit dem gleichen Volum Quarz oder Kohlenpulver gemengt, in einer 30—40 cm langen und 13—15 mm weiten einseitig geschlossenen Glasröhre, welche mit dem offenen Ende in eine andere einseitig geschlossene Röhre gesteckt ist, in einem organischen Verbrennungsofen (Fig. 76, S. 149) oder über einer anderen Wärmequelle (S. 37), Abschneiden des Röhrenendes mit dem sublimirten Schwefel, Wägen desselben, Vertreiben des Schwefels durch Wärme und Wiederwägen. Reiner Schwefelkies giebt im Grossen höchstens 23 Proc. Schwefel ($7 \text{FeS}_2 = 6 \text{FeS} \cdot \text{FeS}_2 + 6 \text{S}$), Kupferkies höchstens 9 Proc. ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3 = \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{FeS} + \text{S}$).

Unter-
suchungs-
methoden.

76. **Schwefelproben zur Ermittlung des Schwefelgehaltes einer Substanz.** Solche Proben können angestellt werden zur Ermittlung der Ergiebigkeit eines Erzes an schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation oder an Schwefel für die Lechbildung, zur Controle der Röstung u. s. w., und werden dieselben seltener auf trockenem Wege (Lechprobe) als auf nassem ausgeführt.

Zweck. I. **Trockene Probe (Rohstein- oder Lechprobe).** Bezweckt die Ermittlung der Menge von Schwefelmetallen, namentlich von Schwefel-

1) Dingl. polyt. Journ. 230, 66.

eisen, in einem Erze nach Abscheidung der beigemengten oxydischen und erdigen u. s. w. Bestandtheile durch Solvirungsmittel, indem der Eisengehalt der erfolgenden Leche beim Hüttenprocesse die zur Schlackenbildung erforderliche Eisenmenge liefern oder zur Ansammlung von Gold und Silber dienen soll.

Einfüllen eines Gemenges von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 10 Pfd. (0,5 g) Colophonium in eine Bleitute (Fig. 61, S. 41, nicht in einen Bleischerben [Fig. 58, S. 40] wegen leichter Oxydation des Schwefeleisens), darauf 2—3 Ctr. (10—15 g) Borax, 1—2 Ctr. (5—10 g) metallfreies Glas, zu oberst eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle, Schmelzen in Gelbrothgluth im Windofen oder Muffelofen resp. nach dem Durchschlagen der Flamme (S. 33) oder dem Abflammen (S. 56) 30—45 Min., vorsichtiges Entschlacken des spröden, rasch anlaufenden und zerfallenden Königs aus Schwefeleisen von der gut geflossenen Schlacke, Wägen und Zerschlagen desselben zur Erkennung anwesender fremder Schwefelmetalle am Bruchansetzen (bei nur Schwefelkies feinkörnig und speissgelb, bei Kupferkies messinggelb, bei Schwefelblei weissgrau und blättrig, bei Zinkbleie strahlig oder blättrig, halbmattlich glänzend und schwarzgrau, bei Antimon- und Arsenmetallen feinkörnig und weissgrau).

Verfahren.

Ungarn¹⁾: Bei leichtflüssigen Erzen 1 Ctr. (5 g) beschickt mit Lechfluss (2 calcinirter Borax und 1 eisenfreies Glas), indem das Gemenge von Erz und 230 Pfd. (11,5 g) Fluss zu unterst in die Tute gethan, darauf 460 Pfd. (23 g) Fluss und zu oberst 160—200 Pfd. (8—10 g) Kochsalz kommen und Schmelzen im Muffelofen; bei strengflüssigen Erzen Schmelzen von $\frac{1}{4}$ Ctr. Erz (1,25 g) mit Lechfluss und $\frac{3}{4}$ Ctr. (3,2 g) reinem leichtflüssigen Kiesschlag, dessen Lechgehalt in Abzug gebracht wird, oder mit 5—10 Pfd. (0,25—3,5 g) Kupfer als Ansammlungsmittel; Ausgleichsdifferenz 5 Pfd. (0,25 g) für jeden Halt. — Pribram: Mengen von 50 Pfd. (5 g) Erz mit $\frac{2}{3}$ Fluss aus 100 Pfd. (10 g) Borax, 20 Pfd. (2 g) Glas nebst 4 Pfd. (0,4 g) Kohlenstaub, Darüberstreuen des noch vorhandenen Drittels, dann Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle (bei gerösteten Erzen wohl auch $\frac{1}{2}$ Pfd. [0,05 g], bei rohen bis 2 Pfd. [0,2 g] Kupferzusatz), allmähliches Erhitzen der geschlossenen und lutirten Tuten im Steinkohlenwindofen (S. 34) bis zur mässigen Rothgluth, dann 30—35 Min. langes Schmelzen bei heller Rothgluth. — Beschickung von Lech mechanisch einschliessenden Schlacken: 3 Ctr. (30 g) mit 2 Ctr. (20 g) Borax und 5 Ctr. (50 g) Glas, darauf Kochsalzdecke und Kohlenstückchen und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde Schmelzen bei Gelbrothgluth.

Beispiele.

II. Nasse Proben.²⁾

Das Aufschliessen der Substanzen geschieht auf trockenem oder nassem Wege meist behufs Bildung entweder von als Baryumsulfat (BaSO_4 mit 34,356 Proc. Schwefelsäure und 13,73 Proc. Schwefel) zu bestimmender Schwefelsäure oder von Schwefelwasserstoff, dessen Schwefelgehalt entweder als Metallsulfid von bekannter Zusammensetzung oder als Baryumsulfat ermittelt wird. Muck³⁾ und Blum⁴⁾ ziehen das trockene Aufschliessen dem nassen bei organischen Substanzen, welche neben unorganischer Schwefelverbindung organischen Schwefel enthalten, vor, während Lunge⁵⁾ dem nassen Wege, als weniger complicirt, den Vorzug giebt. Fischer⁶⁾ bestimmt den

Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 255. Bericht über den allgem. Bergmannstag in Wien 1889, S. 275.
 2) Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Schwefel. Untersuchung verschiedener Methoden und Fehlerquellen in B. u. h. Ztg. 1893, S. 141; Fresen. Ztschr. 1893, S. 1—45 (Marchlewski).
 Classen, quant. Analyse 1891, S. 431. 3) Stahl u. Eisen 1886, Nr. 7. B. u. h. Ztg. 1886, S. 343.
 4) Fresen. Ztschr. 1888, S. 445. B. u. h. Ztg. 1888, S. 28. 5) Ebend. 1889, S. 200. 6) Ebend. 1893, S. 434.

flüchtigen Schwefel durch Verbrennen von 0,8—1 g Brennmaterial im Sauerstoffstrom, Einleiten der Gase in Wasserstoffsperoxyd und Titiren der Schwefelsäure mit Kali; der nicht flüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt; Eschka's Verfahren führt in solchem Falle zu Irrthümern.

Bestimmungs-
methoden.

Die Schwefelbestimmung kann auf gewichtsanalytischem, maassanalytischem und colorimetrischem Wege geschehen.

A) Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren.

1. Aufschliessen auf trockenem Wege.

a) Glühen oder Schmelzen mit Alkali- oder Alkalierdsalzen.

Schwefelkiese und Kiesabbrände.¹⁾ Nach Fresenius und Allen: Schmelzen von 1 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 5 Soda und 3 Salpeter, Abkühlen, Lösen in heissem Wasser, Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Chlorbaryumlösung, starkes Sieden, Absetzenlassen des Niederschlages, Decantiren, Filtriren, Glühen und Multipliciren des Gewichtes von BaSO_4 mit 0,1374 zur Ermittlung des Schwefelgehaltes.

Nach Böckmann: Erhitzen von 0,5 g Schwefelkies oder 2 g Kiesabbränden mit 25 g einer Mischung von 6 Natriumcarbonat und 1 Kaliumchlorat über dem Gebläse, Auslaugen mit Wasser u. s. w. — Nach Clark: Erhitzen von 1—1,5 g Kies mit dem 4fachen Gewicht eines zusammengeriebenen Gemenges von Aetzkali und geglühter Magnesia im Platintiegel $\frac{3}{4}$ Stunden in Rothgluth, Auslaugen. Füllen vorhandenen Bleies mit Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren u. s. w. Bei Anwesenheit von Bleiglanz, Schwerspath oder Gyps erfolgt nach Lunge ein zu hoher Schwefelgehalt. Da das Baryumsulfat leicht eisenhaltig ist, so kann vor der Fällung der Schwefelsäure das Eisen durch Ammoniak niederschlagen, wobei das Präcipitat aber schwefelsäurehaltig sein kann.²⁾ Statt das Baryumsalz zu wägen, kann man dasselbe im Schleuderglase³⁾ messen. Minor glüht das Baryumsulfat nebst Filter im Sauerstoff.⁴⁾ Smith⁵⁾ trägt die Probe in geschmolzenes Aetzkali im Nickeliegel unter Zuleitung eines elektrischen Stromes.

Brennmaterialien.⁶⁾ Nach Eschka: Erhitzen von 1 g Steinkohle mit 1,5 g eines Gemisches von 2 Theilen Magnesia und 1 Theil wasserfreier Soda über dem Bunsenbrenner in einem Platin- oder Porzellantiegel so stark, dass der untere Theil des Tiegels rothglühend erscheint, 2—3maliges Umrühren der Masse bis zum völligen Verbrennen der Kohle (etwa nach 1 Stunde über dem Brenner oder in 20—30 Min. im Muffelofen), Befeuchten des nach dem Erkalten des Tiegels in ein Becherglas entleerten Tiegelinhaltes mit einigen Cubikcentimetern Bromwasser, Entfernung des Rückstandes im Tiegel mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und Hinzuthun zur Hauptmenge, Zersetzung derselben durch Salzsäure, Wegkochen des Broms, Abfiltriren eines Rückstandes und Bestimmung des Schwefels in bekannter Weise als Baryumsulfat.

1) Fresen. Ztschr. 1877, S. 335 u. B. u. h. Ztg. 1877, S. 241 (Fresenius); Fresen. Ztschr. 1880, S. 90 (Böckmann); 1886, S. 559. Clark in Chem.-Ztg. 1885, S. 1502 (Lunge's Bemerkung). Ztschr. f. prakt. Chem. 1889, 39, 321 (Fresenius). B. u. h. Ztg. 1893, S. 107 (Allen). 2) Fresen. Ztschr. 1881, S. 53 (Fresenius), S. 419 u. Ztschr. f. prakt. Chem. 40, 239 (Lunge). 3) Stahl u. Eisen 1891, Nr. 6 (v. Reiss). 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 671. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 2276. 6) Oesterr. Ztschr. 1874, S. 111. B. u. h. Ztg. 1884, S. 90 (Lodin); 1889, S. 293; 1892, S. 41, 272 (Eschka), S. 41 (Rothe), S. 455 (Hundeshagen). Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 69. B. u. h. Ztg. 1893, S. 141 (Handy, Bemerkung v. Hundeshagen in Chem.-Ztg. 1893, Nr. 26). Fresen. Ztschr. 1888, S. 445 (Blum). Chem.-Ztg. 1886, S. 99 (Atkinson).

Nach Hundeshagen: Mengen von 1 Theil Kohle mit $\frac{3}{4}$ eines Gemisches aus 2 Theilen Magnesia und 1 Theil calcinirter Pottasche in einem geräumigen Tiegel, der Rest des Gemisches als Decke. Erhitzen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, Behandeln des Glührückstandes mit Bromwasser und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Chlorbaryum. Auch kann man ein Gemisch von 2 Magnesia, $\frac{1}{2}$ Pottasche und $\frac{1}{2}$ Soda anwenden. Bei diesem Verfahren ist jede Schwefelverflüchtigung ausgeschlossen. — Nach Lodin: Schmelzen von 1 g Kohle mit 10 g reiner Pottasche und Salpeter. — Nach Muck: Glühen von 0,5—1 g Kohle mit der $\frac{1}{2}$ fachen Menge eines Gemisches von 1 Soda und 2 Theilen gebrannter Magnesia in einem schief liegenden Tiegel bis zur völligen Einäscherung, Uebergießen der erkalteten Masse mit heissem Wasser, Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, Auskochen, Verjagen des Broms¹⁾ aus dem angesäuerten Filtrat und Fällen mit Chlorbaryum. — Nach Blum: Schmelzen von 1 g Kohle mit 28 g eines Gemisches aus 16 Chlor-natrium, 8 Salpeter und 4 Soda.

b) Erhitzen im Sauerstoffstrome.²⁾ Welch erhitzt 5 g Pyrit in einer Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrome, leitet die gebildete schweflige Säure in 30 ccm einer Bromsalzsäurelösung und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Hempel verbrennt Kohlen in einer geschlossenen Glasflasche in einer Sauerstoffatmosphäre mittelst des elektrischen Stromes, fügt Wasser, dann Salzsäure und Brom hinzu und fällt mit Chlorbaryum. Verfahren.

Jannasch verbrennt Kiese, Blende u. s. w. im Sauerstoff oder in einem salpetrigsaure Dämpfe enthaltenden Luftstrome und leitet die schweflige Säure in Bromwasser oder Wasserstoffsuroxyd, Drown in Kaliumpermanganat und fällt mit Chlorbaryum.

c) Sonstige Aufschliessmethoden. Zur Schwefelbestimmung im Handblei verbrennt Hampe³⁾ dasselbe unter Anwendung von mit verdünnter Salzsäure gefüllten Vorlagen in Chlorgas oder erzeugt durch Schmelzen mit Salpeter Schwefelsäure. — Eisencarburete.⁴⁾ Leiten eines Gemisches von $\frac{3}{4}$ Wasserstoff und $\frac{1}{4}$ Kohlensäure über die in einer Porzellanröhre erhitzte Substanz, Einführung des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine saure Silbernitratlösung und Berechnen der Schwefelmenge aus dem Gewichte des Schwefelsilbers, welches man auch nach Perillon rösten und das Silber wägen kann. Verfahren.

2. Aufschliessen auf nassem Wege.

a) Mit Säuren.⁵⁾ Nach Lunge eignet sich zum Aufschliessen von Schwefelkies und kiesigen Erzen am besten Salpetersäure von nicht über 1,42 Proc. spec. Gew. unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ Volum rauchender Salzsäure zur Vermeidung einer Schwefelabscheidung, für Zinkblende ein Gemisch von 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Mohr zersetzt Kupfererze mit Salpeter- Verfahren.

1) Fällung von Bariumsulfat aus bromhaltigen Lösungen in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 29 (Tauber), S. 427 (Lucion). B. u. h. Ztg. 1890, S. 206 (Blum). 2) Chem.-Ztg., Rep. 1886, Nr. 84 (Welch). Oesterr. Ztschr. 1882, Nr. 8 (Drown). Fresen. Ztschr. 12, 32, 178; 14, 16 (Sauer). Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 393 (Hempel). Journ. f. prakt. Chem. 40, 233, 287; 41, 566; 45, 94 (Jannasch). B. u. h. Ztg. 1875, S. 228 (Hayes); 1893, S. 434 (Fischer). 3) Chem.-Ztg. 1890, Nr. 105. 4) Dingl. polyt. Journ. 233, 124 (Rollet). 5) Dingl. polyt. Journ. 246, 280. Journ. f. prakt. Chem. 40, 239 (Lunge), 239, 392 (Naef-Lunge). Fresen. Ztschr. 1, 143 (Mohr). B. u. h. Ztg. 1882, S. 45 (Dewey), S. 488 (Pattinson); 1886, S. 20 (Perillon), S. 471 (Schindler), S. 592 (Peter); 1887, S. 238 (Tamm); 1888, S. 325 (Meinecke); 1893, S. 51 (Schindler). Oesterr. Ztschr. 1885, Nr. 22 (Gmelin). Chem.-Ztg. 1882, Nr. 70 (Craig). Ber. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 320 (Eliasberg). Stahl u. Eisen 1885, Nr. 10; 1887, Nr. 5 (Platz); 1889, Nr. 6 (v. Reiss); 1890, Nr. 5 (Reichardt). Chem.-Ztg. 1891, Nr. 30 (Hattensaur). Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 311 (de Koninck).

säure und etwas Schwefelsäure. Platz löst Eisencarburete in Salz- und Salpetersäure (desgleichen Tamm) und umgeht die von Fresenius beobachteten Fehler bei der Fällung mit Chlorbaryum, dass das Baryumsulfat aus der Lösung nicht vollständig gefällt wird und der Niederschlag eisenhaltig ist, durch Fällen in der Kälte und Auswaschen mit kaltem Wasser. Auch behandelt man Eisencarburete mit Salzsäure, leitet das entwickelte Schwefelwasserstoffgas in Metallsalzlösungen und bestimmt den Schwefel entweder als Schwefelmetall (Perillon als Schwefelsilber, Dewey als Schwefelcadmium) — ein von Meinecke angegriffenes Verfahren, aber widerlegt von Hattensaur und Schindler —, oder oxydirt das gefällte Schwefelmetall (Pattinson und Reinhardt) mittelst Broms oder leitet den Schwefelwasserstoff gleich in eine oxydirende Flüssigkeit (Gmelin und Peter in Kaliumpermanganat, Reichardt in Bromwasser und Salzsäure, Craig und Eliasberg in Wasserstoffsperoxyd). de Koninck leitet den Schwefelwasserstoff in eine Chlorammonium enthaltende Lösung von Quecksilbercyanid und behandelt den Niederschlag mit Bromwasser, und Hattensaur behandelt das Carburet mit Natriumkupferchloridlösung und oxydirt den im Rückstande befindlichen Schwefel.

b) Mit Brom.¹⁾ Schwefelkiese u. s. w. zersetzt Drown mit Aetznatronlauge und Brom und fällt nach Salzsäurezusatz mit Chlorbaryum; Rodewig mit Bromwasser, Zusatz von Ammoniak, dann Salzsäure u. s. w.; Brown und Grittner behandeln Brennmaterialien bezw. mit einer mit Brom gesättigten Lösung von Bromkalium oder mit Bromwasser, dampfen zur Trockne, lösen den Rückstand in Salzsäure u. s. w.

B) Maassanalytische Proben.

Verfahren.

a) Baryumsulfatprobe.²⁾ Zusammenreiben von 0,5 g rohem oder 1 g geröstetem Erz mit 4—6 g reinem Salpeter oder mit 3 g Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, Erhitzen des noch mit Salpeter bedeckten Gemenges in einem in einen Ansiedescherven (Fig. 56, S. 40) gestellten Eisenblechschälchen von 55 mm Weite und 25 mm Tiefe allmählich in der rothglühenden Muffel; nach 5—8 Minuten ruhigen Flusses Aufweichen der Masse im herausgenommenen erkalteten Schälchen mit heissem Wasser, Filtriren in ein kleines Becherglas, Auswaschen des Rückstandes mit möglichst wenig Wasser, allmählicher Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade zum Austreiben der salpetrigen Säure, Zutropfeln von titrirter Chlorbaryumlösung aus einer in $\frac{1}{4}$ ccm getheilten Bürette so lange zur möglichst concentrirten heissen Lösung, bis keine weisse Trübung nach jedesmaligem Umrühren und Absetzen mehr entsteht. 1 ccm Normalflüssigkeit mit 0,152 g Chlorbaryum fällt 0,050 g Schwefelsäure, entsprechend 0,020 g Schwefel oder 5 Proc. Schwefelsäure und 2 Proc.

1) Chem.-Ztg. 1881, S. 183 (Brown). Oesterr. Ztschr. 1882, Nr. 2 (Drown). Fresen. Ztschr. 1883, S. 571 (Rodewig). B. u. h. Ztg. 1892, S. 272 (Grittner). 2) Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Schwefel. Fresen. Ztschr. 1, 323 (Wildenstein). Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 103 und B. u. h. Ztg. 1883, S. 210 (Peters); 1889, S. 123 (Beringer). Mohr-Classen, Titrimethode 1886. Classen, quant. Analyse 1891, S. 259, 400.

Schwefel aus. Die Probe erfordert einige Uebung zur Erkennung des Reactionsendes, für welches auch Indicatoren, z. B. von Wildenstein Kaliumchromat, vorgeschlagen oder das Abfiltriren einiger Tropfen und Zusatz von Chlorbaryum. Bei geringem Schwefelgehalt ist die gewichtsanalytische Baryumsulfatprobe genauer.

Nach Wildenstein: Versetzen der auf 45—55 ccm verdünnten schwefelsäurehaltigen Lösung mit einem geringen Ueberschusse von titrirter Chlorbaryumlösung, Kochen während $\frac{1}{2}$ —1 Min. nach vorherigem Zufügen von kohlen säurefreiem Ammoniak in geringem Ueberschusse, dann Hinzutropfen von titrirter Lösung von neutralem Kaliumchromat so lange immer nur in Quantitäten von $\frac{1}{2}$ ccm behufs Fällung der überschüssigen Baryterde, bis die Flüssigkeit nach dem Umschwenken und Klären eine deutlich gelbe Färbung zeigt; hierauf wieder Zurücktitriren mit einigen Tropfen Chlorbaryum bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, wobei man dem Niederschlage jedesmal zum Absetzen Zeit lässt oder einige Tropfen abfiltrirt. Normallösungen: 1 ccm Chlorbaryum = 0,015 g Schwefelsäure und 1 ccm Chromlösung = 0,01 g Schwefelsäure. Probe auf $\frac{1}{5}$ Proc. Schwefel genau. — Precht wendet Kaliumchromat und Stolle¹⁾ Eisenoxydsulfat zum Titriren an.

b) Sättigungsprobe. Glühen (nicht Schmelzen) von 3,2 g Kiesabbränden mit 2 g Natriumbicarbonat im bedeckten Nickeltiegel 10—15 Min., Auskochen mit Wasser, nöthigenfalls Zusatz von mit Methylorange und Salzsäure genau neutralisirter Kochsalzlösung behufs klaren Filtrirens durch ein mit Kochsalz angefeuchtetes Filter, Auswaschen mit verdünnter Kochsalzlösung und Zurücktitriren mit $\frac{n}{5}$ Salzsäure bei möglichst schwacher Färbung durch den Indicator.²⁾ — Fischer³⁾ verbrennt Brennmaterial in Sauerstoff, leitet die Verbrennungsgase in Wasserstoffsperoxyd und titirt die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ Kali. Der nichtflüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt.

Verfahren.

c) Jodprobe.⁴⁾ Behandlung von durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetallen (z. B. Fe, Zn, Mn, Sb u. s. w.) mit solcher in einem mit Retorte verbundenen Kölbchen (Fig. 79, S. 165), Einleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine titrirte Lösung von Jod in Jodkalium ($\text{SH}_2 + \text{J}_2 = \text{JH} + \text{S}$) und Titriren des nicht veränderten Jodes mit Natriumhyposulfit (S. 47, 51).

Verfahren.

d) Sonstige Proben.⁵⁾

Craig erhitzt Pyrite mit Zinkstaub, leitet den aus der Masse mit Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff in Natronlauge, fügt Eisenchlorid hinzu, säuert mit Salzsäure an und titirt das entstandene Eisenchlorür mit Bichromat. Weil leitet aus Eisencarbureten entwickelten Schwefelwasserstoff in ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt und titirt nach Uebersättigung des Filtrates mit Säure mittelst Zinnchlorürs das rückständige Kupfer. Förh leitet den entwickelten Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Zinklösung, zersetzt das Schwefelzink durch Eisenoxydsulfat und titirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon.

C) Colorimetrische Proben. Dieselben kommen zur Bestimmung meist geringer Schwefelgehalte hauptsächlich nur für Eisencarburete in Anwendung, indem man mittelst Salzsäure daraus Schwefel-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 234. 2) Ebend. 1889, S. 239; 1892, S. 447 (Lunge).
 Journ. f. chem. Industr. 1888, S. 305 (Watson). 3) B. u. h. Ztg. 1893, S. 434. 4) Dingl.
 polyt. Journ. 210, 184. Mohr-Classen, Titrimethode 1886, S. 279. B. u. h. Ztg. 1882, S. 44
 (Emmerton). 5) Ebend. 1893, S. 205 (Craig). Chem.-Ztg., Rep. 1886, S. 159 (Weil). Ber.
 deutsch. chem. Ges. 1887, S. 59 (Friedheim-Weil).

wasserstoff entwickelt und davon Silberblech sich schwarz (Eggertz's Probe¹⁾) oder mit Cadmiumsalzlösung getränktes Zeug sich gelb färben lässt (Wiborgh's Probe²⁾).

D) Proben für Röstgase.³⁾ Für die Bestimmung der schwefeligen Säure in Röstgasen sind u. A. Apparate von Winkler, Reich, Fischer und Lunge angegeben.

XIX. Brennmaterialien.

Arten. **77. Brennmaterialien.**⁴⁾ Dieselben können sein: feste (rohe oder natürliche und verkohlte oder künstliche, agglomerirte oder Briquettes, Stücke und Pulver), flüssige (Petroleum, Theer, Theeröle) und gasförmige (natürliche Erdgase, Gicht- und Generatorgase, Leuchtgas, Wassergas, Halbwasser- oder Dowsongas).

Zusammensetzung. Die rohen Brennmaterialien haben etwa nachstehende Durchschnitts-Zusammensetzung:

	C	H	O
Holzfaser (Cellulose = $C_6H_{10}O_5$)	44,44	6,17	49,39
Torf	60,44	5,96	33,60
Lignit	66,96	5,27	27,76
Erdige Braunkohle	74,20	5,89	19,90
Steinkohle, jüngere	76,18	5,64	18,07
„ ältere	90,50	5,05	4,40
Anthracit, jüngerer	92,85	3,46	3,19
„ älterer	94,20	2,50	3,30

Reinigung. Zur Entfernung von erdigen Beimengungen aus fossilen Brennmaterialien vor der docimastischen Untersuchung rührt man dieselben im zerkleinerten Zustande in Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. ein (in Sodafabriken⁵⁾ in eine Lösung von Natriumsulfat) und rührt um, wobei die schwereren Erden zu Boden gehen, während die oben aufsteigende Kohle mit einem Löffel weggenommen, gut ausgewaschen und getrocknet wird. Auch kann man Kaliumquecksilberjodidlösungen u. s. w. anwenden (S. 10).

78. Brennmaterialproben. Die Untersuchung (Immediatanalyse im Gegensatz zur Elementaranalyse) hat sich auf folgende, den Werth der Brennstoffe hauptsächlich bedingende Punkte zu beziehen:

Wassergehalt. 1. Hygroskopischer Wassergehalt. Erwärmen von 1 Ctr. (5 g) zerkleinertem Probirgute im Uhrglase im Wasserbade (rohe

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 88 u. 95; 1879, S. 50; 1886, S. 545 (Eggertz); 1882, S. 448 (Tamm); 1886, S. 79 (Rinman), S. 198 (Möller). 2) Ebend. 1886, S. 112; 1888, S. 148; 1889, S. 243; 1893, S. 398 (Wiborgh); 1894, S. 9 (v. Jüptner). Dingl. polyt. Journ. 289, 214 (Babbit). Stahl u. Eisen 1886, Nr. 4; 1889, Nr. 7 (Vosmaer). Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde 1893, Bd. 1, S. 694. 3) Winkler, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, S. 76. Dessen Anleitung zur chem. Unters. d. Industriegase 1877, 2, 348. Dingl. polyt. Journ. 250, 530 u. B. u. h. Ztg. 1890, S. 406 (Lunge); 237, 387; 258, 28 (Fischer). Schwefelbestimmung in Leuchtgas in Chem.-Ztg. 1887, Nr. 89 (Drehschmidt).

4) Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde, 2. Aufl., S. 64. Fischer, chem. Technologie der Brennstoffe. Braunschweig 1887. L. Ramdohr, Feuerungskunde. Halle 1887. v. Jüptner, Unters. von Feuerungsanlagen. Wien 1890. Post, chem.-techn. Analyse. 2. Aufl. 1888. Engl. Methoden der Analyse von Kohlen und Cokes in Iron 1888, Nr. 817. Techn. Analyse der Braunkohlen in Glückauf 1893, Nr. 1. Lunge, einheitliche techn. Untersuchungsmethoden in Chem. Industr. 1881, S. 341. Kerl, Fortschr. S. 83. Muck, chem. Aphorismen über Steinkohlen. Bochum 1873. Ders., Beitr. z. Kenntniss der Steinkohlen. Bonn 1876. Ders., Grundzüge u. Ziele der Steinkohlenchemie. Ebend. 1881. Derselbe in B. u. h. Ztg. 1876, S. 286 (Steinkohlen). Classen, quant. Analyse 1881, S. 315. 5) Dingl. polyt. Journ. 190, 76.

Brennstoffe) oder (Holzkohlen, Cokes) bei höheren Temperaturen (120 bis 150° C.) im Luftbade oder auf der Trockenscheibe (Fig. 5, S. 8), Erkaltenlassen im Exsiccator (Fig. 24, S. 20) und Wägen, wiederholtes Trocknen und Wägen bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate.

Nach Muck¹⁾ trocknet man Steinkohlen zwischen zwei Uhrgläsern während 2 Stunden im Luftbade und lässt im Exsiccator erkalten. Für genauere Bestimmungen erwärmt man in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Luftbade. Die Versendung wasserhaltiger Brennstoffe muss in luftdicht verschliessbaren Weissblechbüchsen geschehen.

Wassergehalt in lufttrockenem Holze und Torfe 15—20 Proc.; in lufttrockenen Braunkohlen, und zwar in Lignit 10—15 Proc., muschlicher Kohle 10—5 Proc., erdiger Kohle bis 25 Proc.; Grubenfeuchtigkeit in Steinkohlen 1—10 Proc., Wassergehalt in Holzkohlen 10—12 Proc., in Cokes 5—10 Proc.

2. Kohleausbringen. Erhitzen von 1—2 Centner (5—10 g) Material in kleinen Bruchstücken oder als Pulver in einer bedeckten Bleitute (Fig. 61, S. 41) im Muffelofen (Fig. 38, S. 28) allmählich bis zur Rothgluth und bis zum Aufhören der am Deckel sich zeigenden Flamme, Wägen des Rückstandes nach dem Erkalten und gleichzeitige Beobachtung bei Steinkohlen des Aggregatzustandes der Cokes (Back-, Sinter- und Sandcokes), letzterer wohl nach Muck noch sicherer zu erkennen beim Erhitzen von 1 g Kohle in einem Platintiegel von 40 mm Höhe und 24 mm Bodendurchmesser bei 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Gasbrennermündung.²⁾ Galloway erhitzt 25 g Brennmaterial in einem Porzellantiegel bei Luftabschluss etwa 1 Stunde in Rothglühhitze.

Verkoh-
lungsprobe.

Veränderlichkeit des Kohleausbringens je nach der mehr oder weniger raschen Steigerung der Hitze und der Höhe der Temperatur und mit dieser abnehmend, weshalb behufs der Vergleichung mehrerer Brennstoffe die Verkohlung bei gleichen Temperaturen vorgenommen werden muss. Ausbringen im Grossen meist geringer als im Kleinen (bei Steinkohlen bis 10 Proc. Differenz). Ausbringen an Holzkohlen in Meilern durchschnittlich 21—22 Proc. dem Gewichte nach, dem Volum nach 55 Proc. bei Nadel- und 48 Proc. bei Laubhölzern, in Oefen resp. 25—27 und 60—65 Proc., bei sauerstoffreichen jüngeren Steinkohlen bis 60 Proc., bei halbmageren 78—83 Proc., bei anthracitischen 84—87 Proc. und bei wirklichen Anthraciten 88—93 Proc. dem Gewichte nach.

Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohlen nach Richters³⁾ durch Mengen von 1 g derselben im fein gepulverten Zustande mit 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. g, d. h. sovielmal 0,1 g feinem Quarzpulver, bis der nach dem Glühen der Kohle im bedeckten Porzellantiegel zurückbleibende Cokeskuchen bei vorsichtigem Auflegen von einem 0,5 kg-Gewichtsstück eben zerdrückt wird. War in diesem Falle z. B. 0,5 g Quarzpulver angewandt, so ist die Backfähigkeit = 5.

Backfähig-
keit.

Schondorff⁴⁾ glüht fein gesiebte Kohle im Platintiegel und classificirt die Steinkohlen nach den äusseren Eigenschaften der erhaltenen Cokes.

3. Flüchtige Producte ergeben sich aus der Differenz zwischen Kohle und rohem Brennstoffe nach Abzug des Wassergehaltes. — Zur

Flüchtige
Bestand-
theile.

1) Muck, Steinkohlenchemie S. 53. Glückauf 1883, Nr. 96. 2) B. u. h. Ztg. 1876, S. 287; 1882, S. 352 (Galloway); 1886, S. 448 (Muck). 3) Dingl. polyt. Journ. 195, 71. 4) B. u. h. Ztg. 1876, S. 287.

Bestimmung der Gasergiebigkeit einer Kohle: Erhitzen von 5 g in einer Glasretorte oder Röhre (Fig. 76, S. 149) und Auffangen des entwickelten Gases in einem graduirten Cylinder unter Quecksilber (Fig. 76, S. 149), nachdem dasselbe zwei Waschflaschen mit Barytwasser und Bleiacetat zur Absorption von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff passirt hat.

Schmitz¹⁾ hat ein an den Grossbetrieb sich anschliessendes Laboratoriumsverfahren nebst Untersuchungsapparat angegeben.

Aschenbestimmung.

4. Aschengehalt.²⁾ Erhitzen des feingeriebenen Rückstandes von der Verkohlungsprobe (Kohle und Asche) auf einem Röstscherven (Fig. 12, S. 13) unter der nicht vom Luftzuge zu stark getroffenen Muffel bis zum vollständigen Verschwinden schwarzer Theile, Wägen der Asche und Beachtung ihrer physikalischen Eigenschaften (Farbe, ob gesintert oder pulverförmig u. s. w.).

Löwe und Muck stellen zur Abhaltung der Verbrennungsgase einen Platintiegel in die Oeffnung eines Thondeckels oder in den Ausschnitt eines schräg gestellten Stückes Asbestpappe. Binder³⁾ erhitzt mittelst eines Bunsenbrenners eine von einem Eisenblech umgebene Thonröhre, in welche Platintiegel auf Ringe von Platin oder Speckstein eingeschoben werden. Stolba und Kassner erhitzen den Brennstoff mit gleichem Gewicht Silberpulver erst im bedeckten, dann im offenen Tiegel. Auch kann die Aschenbestimmung unter Zuleiten von Sauerstoff stattfinden.⁴⁾

Gyps und Schwefelkies verändern sich bei der Veraschung und beeinträchtigen das Proberesultat, was besonders in Rücksicht kommt, wenn z. B. Steinkohlenankäufe auf den Minimalgehalt an Asche basirt sind.⁵⁾ Aschengehalt von Holz 0,15—2, durchschnittlich 1 Proc. (mit bis 70 Proc. Calciumcarbonat und bis 20 Alkalicarbonaten); Holzkohle 3—4 Proc.; Torf 0,5—50, durchschnittlich 6—12 Proc. (bis 35 Proc. thoniger Sand, bis 40 Proc. magnesiahaltiger Gyps, bis 30 Proc. Eisenoxyd, bis 3 Proc. Alkalien, ferner Phosphorsäure und Chlor); Braunkohle bis 50, durchschnittlich 5—15 Proc. (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure, untergeordnet Magnesia, Alkalien, Chlor, reich an Schwefel als Gyps und Schwefelkies, arm an Phosphor); Steinkohle 0,5—30, durchschnittlich bei besten Steinkohlen 4—7, bei mittleren 8—14 und bei schlechteren über 14 Proc. [Asche meist Bisilicat von Thonerde mit Kalkerde (1—20 Proc.), Eisenoxyd (1—75 Proc.), Alkalien (0—3 Proc.), $\frac{1}{2}$ —2 Proc. Schwefelgehalt]; Cokes 1—30, bei guten Cokes bis 10 Proc., Phosphorgehalt 0,0025—0,05 Proc.

Arten der W.-E.

5. Wärme-Effecte.⁶⁾ Für die Anwendbarkeit eines Brennstoffes zu einem vorliegenden Zwecke ist die Bestimmung wichtig, wieviel Wärme gleich grosse Gewichtstheile (absoluter Wärme-Effect, Calorien) oder gleich grosse Volumtheile (specifischer Wärme-Effect) verschiedener Brennstoffe liefern; auch kann die Intensität der erzeugten Wärme (pyrometrischer Wärme-Effect) in Frage kommen.

Als Maass für den absoluten Wärmeeffect dient die Wärmeeinheit (Calorie), das ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur

1) Stahl u. Eisen 1886, Nr. 1 u. 6. Fresen. Ztschr. 1886, S. 317. 2) Ebend. 1881, S. 223 (Löwe); 1888, S. 133 (Reese). Kalibestimmung ebend. 1889, S. 95 (Kretschmar). Oesterr. Ztschr. 1889, S. 306 u. Chem.-Ztg., Rep. 1888, Nr. 12 (Stolba); 1889, Nr. 6 (Kassner). Veraschen im Platintiegel in Chem.-Ztg. 1889, S. 1303 (v. Jüptner). Binder's Esse zur Aschenbestimmung ebend. 1891, S. 524. Bestimmung d. Kohlenstoff- u. Aschengehaltes in Graphit ebend. 1885, S. 532 (Macintosh). Classen, quant. Analyse 1891, S. 295. 3) Chem.-Ztg. 1891, S. 524. 4) Ebend. 1882, Nr. 24. 5) B. u. h. Ztg. 1878, S. 61 (Muck). 6) Fischer, chem. Techn. d. Brennstoffe 1887. Muspratt's techn. Chem. 4. Aufl. Art. Heizstoffe. Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde, 2. Aufl., S. 76. Bolz, die Pyrometer. Berlin 1888. B. u. h. Ztg. 1889, S. 4 (Schwackhöfer); 1892, S. 89.

1 kg Wassers um 1° C. zu erhöhen. Favre und Silbermann ermittelten folgende Verhältnisszahlen: Beim Verbrennen von H zu H₂O = 34462, C zu CO₂ = 8080, C zu CO = 2473, CO zu CO₂ = 2403. Nach Scheurer-Kestner u. A. gelten als Wärmeeinheiten folgende Zahlen: Für Anthracit = 9200—9500, Steinkohlen: kurzflämmige Backkohlen = 9300—9600, eigentliche Backkohlen = 8800—9300, langflämmige Backkohlen = 8500—8800, langflämmige Sandkohlen = 8000—8500, Braunkohlen, muschlige = 7000—8000, erdige und fossiles Holz = 6000—7000, Torf = 2500—3000, Holz trocken = 4000, lufttrocken = 3000—3200, Cellulose = 3622 W.-E. (die Zahlen dürften zu hoch angenommen sein). — Zur Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffectes bedient man sich der Pyrometer (Metall-¹⁾, Quecksilber-Thermometer²⁾, Wiborgh's Luftpyrometer³⁾, elektrisches Pyrometer von Siemens⁴⁾, thermoelektrisches Pyrometer von Le Chatelier⁵⁾ u. a.), Calorimeter⁶⁾, Legirungen⁷⁾ von verschiedenem Grade der Schmelzbarkeit, Seger'scher Kegel⁸⁾ u. a. Während der absolute W.-E. des Wasserstoffs grösser als der des Kohlenstoffs ist, ist es hinsichtlich des pyrometrischen W.-E. umgekehrt, nämlich beim Verbrennen in der Luft giebt nach Gruner C zu CO₂ = 2716°, C zu CO = 1536° und H zu H₂O = 2694° C. (Früher bediente man sich des fehlerhaften Wedgewood'schen Pyrometers, danach 0° W. = 580° C., 1° W. je 73 $\frac{1}{2}$ ° C.) — Der specifische Wärmeeffect ergibt sich durch Multiplication des absoluten Wärmeeffectes mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Brennstoffes. Zur Ermittlung des specifischen Gewichtes⁹⁾ von grösseren Haufwerken wägt man z. B. 1 cbm zu verschiedenen Malen, nimmt daraus das arithmetische Mittel und vergleicht das Gewicht mit dem von 1 cbm Wasser. Für brennbare Gase hat sich der specifische W.-E. (für 1 cbm) wie folgt ergeben: Leuchtgas 3579, Wassergas 2850, Dowsongas 1313, Generatorgase 773. Für hüttenmännische Zwecke benutzt man häufig das einfache Verfahren von Berthier trotz seiner Mängel zur Ermittlung des absoluten Gewichtes.

a) Berthier'sche Probe.¹⁰⁾ Dieselbe beruht auf dem Welter'schen Gesetze, nach welchem sich die absoluten Wärmeeffecte verschiedener Brennmaterialien verhalten wie die zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen, entnommen aus Oxyden (Bleioxyd), deren freigemachte Metallmenge (Blei) dann den entlassenen Sauerstoffmengen und somit auch den absoluten Wärmeeffecten entspricht.

Bestimmung
des abs.
W.-E.

Das Welter'sche Gesetz basirt darauf, dass nach älteren Versuchen von Rumford, Despretz u. A. der absolute Wärmeeffect (W.-E.) von Kohlenstoff zu Wasserstoff sich wie 1,00 : 3,03 verhält und nahezu in diesem Verhältnisse auch die Sauerstoffmengen stehen, welche 1 Theil dieser Elemente zu ihrer Verbrennung bedarf (1 : 3). Nach neueren Untersuchungen von Favre und Silbermann u. A. verhalten sich aber die absoluten W.-E. von Kohlenstoff und Wasserstoff wie 1 : 4,3 und ist dadurch das Welter'sche Gesetz hinfällig geworden, weshalb die nach dem Berthier'schen Verfahren erhaltenen Resultate nur annähernde sind, sich aber der Wahrheit um so mehr nähern, je kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer das Brennmaterial ist, während die Resultate bei wasserstoffreichen Brennstoffen um $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ gegen andere genauere calorimetrische Ermittlungen zu niedrig ausfallen. Wegen grosser Bequemlichkeit und rascher Ausführbarkeit wird das Verfahren in der Praxis noch öfters angewandt und giebt unter den angeführten Verhältnissen namentlich bei Untersuchung verschiedener Sorten desselben Brennstoffes

1) B. u. h. Ztg 1881, S. 288; 1886, S. 553; 1892, S. 90. Stahl u. Eisen 1892, S. 64 (Steinle u. Hartung).

2) B. u. h. Ztg 1892, S. 89; 1894, S. 101. 3) Ebend. 1883, S. 405, 468; 1891, S. 401; 1892, S. 89 (Wiborgh). Oesterr. Ztschr. 1893, Nr. 23 (Siegert-Dürr).

4) Dingl. polyt. Journ. 217, 291; 225, 468; 230, 322; 257, 315. B. u. h. Ztg 1877, S. 109; 1883, S. 298; 1885, S. 540; 1887, S. 152, 242, 403; 1889, S. 75; 1892, S. 90.

5) Ebend. 1887, S. 463; 1892, S. 91, 178, 185, 277; 1893, S. 201. Iron 1892, Nr. 1011, 1012.

6) B. u. h. Ztg 1877, S. 109 (Siemens). Dingl. polyt. Journ. 225, 468 (Fischer).

7) B. u. h. Ztg 1862, S. 90; 1882, S. 477; 1886, S. 119, 215, 311, 553; 1887, S. 150, 152.

8) Ebend. 1885, S. 181, 303; 1886, S. 215, 287, 311; 1887, S. 151; 1889, S. 431; 1890, S. 443; 1891, S. 328; 1892, S. 92 (Seger); 1894, S. 83, 119. Chem.-Ztg 1892, S. 1454 (Hecht). Cramer's Schmelzkegel f. niedr. Temperat. in Thonindustr.-Ztg 1892, S. 155.

9) Preise, spec. Gew., Schmelzpunkte, Atomgewichte der Metalle in B. u. h. Ztg 1892, S. 226. 10) Berthier, analyt. Chemie, deutsch von Kersten, 1, 207. Dingl. polyt. Journ. 58, 391. Oesterr. Ztschr. 1880, Nr. 36 (v. Hauer). Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1881, S. 483. B. u. h. Ztg 1883, S. 265; 1885, S. 271; 1887, S. 210; 1888, S. 329; 1889, S. 4; 1893, S. 89.

relativ brauchbare Resultate. Man multiplicirt wohl das Gewicht der erhaltenen Zahlen mit Erfahrungscoëfficienten, z. B. bei Braunkohlen mit $\frac{5}{4}$.

Verfahren.

Inniges Mengen von 1 g genau abgewogenen, fein zertheilten Brennmaterials in der Mengkapsel (Fig. 10, S. 12) oder im Probirgefäße (Bleitute, Fig. 61, S. 41) mit 40—50 g fein gesiebter, von Bleikörnern, organischen Stoffen und Mennige freier Glätte (oder besser 70—90 g reinem Bleiweiss), Bedecken mit 20—25 g Glätte (oder 30—40 g Bleiweiss) und allmähliches Erhitzen der bedeckten Tute im Muffelofen (Fig. 38, S. 28) bis zum völligen Flusse, dann Steigerung der Hitze während kurzer Zeit, wobei die oxydablen Bestandtheile auf Kosten des Bleioxydes verbrennen und um so mehr Blei abscheiden, je reicher die Brennstoffe an ersteren sind; Herausnehmen der Tute nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ stündiger Schmelzeit, Erkaltenlassen, Entschlacken, Wägen des abgebürsteten Königs und Division seines Gewichtes durch die Menge des angewandten Probirgutes, um zu erfahren, wieviel Blei von 1 Theil desselben reducirt wird. Nach dieser Probe kann auch die Werthbestimmung des Graphites¹⁾ stattfinden.

Bei schon in niedrigerer Temperatur zersetzbaren Brennstoffen Anwendung von leichtschmelzigerem Bleioxychlorid (40 g im Gemenge mit 1 g Brennstoff und 30 g als Decke), zu erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 Gewichtstheilen rother Glätte und 1 Theil Chlorblei in einem hessischen Tiegel.

1 Theil reiner Kohlenstoff reducirt das 34- (genauer 34,52-) fache Blei, Holz 12—15, durchschnittlich 13,95 Theile (= 3200 Wärmeinheiten = 0,41 Proc. Kohlenstoff), Torf 8—18, irländische Sorten bis 27 Theile, Braunkohlen 14—26 Theile, Steinkohlen, und zwar Sandkohlen 21—31, Sinterkohlen 19—27, Backkohlen 23—31 und Anthracit 26—33 Theile, Holzkohle 28—33,7 Theile, Cokes 22—30 Theile Blei. Ein Schwefelkiesgehalt des Brennstoffes erhöht die Bleimenge (1 Theil FeS_2 reducirt 8,72 Theile und 1 Theil FeS 7,18 Theile Blei aus Glätte). — Nennt man p das Gewicht des Bleikönigs, so ist der Wärmeeffect in Calorien oder Wärmeinheiten ausgedrückt $x = \frac{8080}{34,5} p = 234 p$, welcher Werth bei grossem Wasserstoffgehalte der Brennstoffe noch mit einem zwischen 1 und $\frac{5}{4}$ liegenden Coëfficienten zu multipliciren ist.

Beispiel.

Bei einem Flammofenprocesse sollen 100 kg Steinkohle durch Holz ersetzt werden; wieviel ist von letzterem zu nehmen? Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes für beide Brennstoffe nach dem Berthier'schen Verfahren, welche resp. 24 und 14 Theile Blei reduciren mögen. Alsdann ist $14 : 24 = 100 : x$ und $x = 170$ kg Holz ersetzen 100 kg Steinkohlen. Sollen die sich ersetzenden Brennstoffmengen dem Volumen nach bestimmt werden, so braucht man nur die obigen Zahlen 24 und 14 mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Brennstoffes zu multipliciren und die sich ergebenden Producte zu einer ähnlichen Proportion zu formiren (specifischer Wärmeeffect).

Elementar-Analyse.

b) Organische Analyse der Brennstoffe. Genauere Resultate als die Berthier'sche Probe giebt die organische Analyse, wenn man deren Resultate in nachstehende Dulong'sche Formel²⁾ setzt:

$$\frac{8080C + 29000(H - \frac{1}{8}O) + 2500S - 600H_2O}{100}$$

1) Kerl, Thonwarenindustrie 1879, S. 91. Oxydation des Graphits in Chem.-Ztg. 1890, S. 440 (Hübener). 2) Dingl. polyt. Journ. 258, 330. B. u. h. Ztg. 1892, S. 87, 209 (Bunte, Deutecom). Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1892, Nr. 8. Schwachhöfer, chem. Zusammens. u. Heizwerth der in Oesterr.-Ungarn verwendeten Kohlen. Wien 1893 (B. u. h. Ztg. 1893, Lit.-Bl. S. 61).

worin C, H, O, S und H_2O die procentischen Mengen bezw. von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und hygroskopischem Wasser bezeichnen.

Eine Vergleichung der Calorien derselben Brennstoffe ergab bei der Berthier'schen Probe (a) und der Berechnung nach der Dulong'schen Formel:

a	b
6316	7853
5706	6811
6825	7304
6011	6661
5052	5057

Nach Fischer¹⁾ wies die Dulong'sche Formel niedrigere Zahlen nach, als seine calorimetrischen Bestimmungen, bei Eichenholz bezw. 4740 und 4146, bei Presstorf 5432 und 4953, bei westfälischer Steinkohle 7688 und 7289 W.-E.

c) Calorimeter.²⁾ Zur rascheren Ermittlung des absoluten Wärmeeffectes sind neuerdings handliche Calorimeter (Bomben von Berthelot, Mahler, Fischer u. A.) construiert, bei denen das Brennmaterial in Sauerstoff verbrannt und die erzeugte Wärme an Wasser abgegeben wird.

Calorimetrie.

6. Physikalisches und chemisches Verhalten. Als von Einfluss auf das Verhalten der Brennstoffe im Feuer, beim Transporte u. s. w. sind noch zu beachten: Strukturverhältnisse, Dichtigkeit, Grösse und Form der Stücke, specifisches Gewicht³⁾, Verhalten beim Einwerfen in die glühende Muffel oder in einen Windofen (leichte oder schwierige Entzündlichkeit, ruhiges Brennen oder Zerspringen dabei, Entstehung kurzer oder langer, mehr oder weniger rauchiger Flammen, Hervortreten von Gerüchen), Zerreiblichkeit u. s. w.; chemische Zusammensetzung des Brennstoffes und der pulverigen, sinternden oder schlackenden Asche u. dergl. m.

Chem. physikalisches Verhalten.

79. Untersuchung der Rauchgase.⁴⁾ Zur Beurtheilung der Vorgänge bei Verbrennungsprocessen⁵⁾ ermittelt man die Geschwindigkeit der Rauchgase und der den Ofen passirenden Luftmenge mittelst eines Anemometers⁶⁾, die Stärke des Luftzuges mittelst des Zugmessers⁷⁾, die Intensität der Wärme mittelst Pyrometers (S. 177)

Werth der Untersuchung.

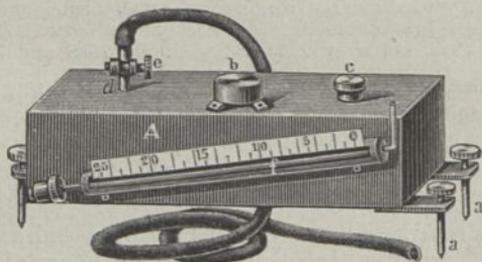
1) B. u. h. Ztg. 1893, S. 436. 2) Ebend. 1892, S. 152 (Berthelot), S. 167 (Mahler); 1893, S. 434 (Fischer). 3) Volumeter: Stahl u. Eisen 1884, S. 521 (Reinhardt), S. 595. B. u. h. Ztg. 1885, S. 83 (Thörner). 4) Hempel, Gasanalytische Methoden 1890. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase 1876. Ders., technische Gasanalyse 1892. Kerl, Fortschr. S. 88. Schild, Tabelle zu Rauchanalysen 1888. Dittmar, quant. chem. Analyse u. Gasanalyse. Schwackhöfer, Gasmessungen in Idria in Oesterr. Ztschr. 1892, Nr. 46. Peterson, Reform d. Gasanalyse in Chem.-Ztg. 1889, S. 1706. Thomson's Rauchmesser in Chem.-Ztg., Rep. 1892, S. 137. Gasanalyt. Apparate in Muencke's illustr. Preisverz. 1894, S. 121. Fischer's Apparat f. Generator-u. Wassergas in Dingl. polyt. Journ. 267, 130. Lunge's Gasvolumeter in Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 440. Gaswaage von Lux in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1889, S. 424 u. Fresen. Ztschr. 1888, S. 424. Bürette von Franke in Journ. f. prakt. Chem. 1887, S. 260; B. u. h. Ztg. 1887, S. 249; Chem.-Ztg. 1889, S. 561. Lang ebend. 1892, Nr. 36. Neue gasvolumetr. Methoden u. Apparate in Fresen. Ztschr. 1888, S. 367. Drehschmidt, Beitrag zur Gasanalyse in Journ. f. Gasbeleuchtung 1889, S. 3, 37. Muspratt, techn. Chem. 4. Aufl. Gasanalyse. Apparat zur schnellen Bestimmung der Kohlensäure in Rauchgasen in Thonindustr.-Ztg. 1891, Nr. 22, 29. Hempel's Gasbürette in Ber. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 2340. 5) L. Ramdohr, Feuerungskunde 1887. v. Jüptner, Untersuchung d. Feuerungsanlagen 1890. Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker. 2. Aufl. Binder, Untersuchung von Heizungen in Chem.-Ztg. 1888, Nr. 73. Schäffer und Budenberg, Apparat zur Controle der Feuegase D. R. P. Nr. 42 393. Lunge, abgekürzte Methode zur Untersuchung von Feuerungsanlagen in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 240. Bestimmung des Volums ausziehender Rauchgase in Chem.-Ztg. 1888, S. 723. 6) Töpfer u. Ziegler-Ztg. 1878, Nr. 1. 7) Dingl. polyt. Journ. 171, 43 (List); 244, 208 (Fischer). Chem.-Ztg. 1882, S. 239 (Fletcher-Lunge). Thonindustr.-Ztg. 1890, Nr. 34 (Buchner). Oesterr. Ztschr. 1892, Nr. 46 (Scheurer-Kestner). Notizbl. d. deutsch. Ver. f. Fabrikation von Ziegeln u. s. w. 9, 96; 11, 191; 13, 40, 42. Töpfer u. Ziegler-Ztg. 1877, Nr. 46.

und den Gehalt der Rauchgase hauptsächlich an Kohlensäure, Kohlenoxyd und freiem Sauerstoffe mittelst der Apparate von Orsat, Bunte, Winkler, Hempel, Fischer, Lunge, Schwackhöfer u. A.

Zugmesser.

Der Zugmesser von Aaron hat nachstehende Einrichtung: *A* Reservoir von Weissblech, 50 cm lang, 16 cm breit und 6 cm hoch. *b* Libelle. *c* verschraubbare Oeffnung zum Einfüllen von Petroleum. *d* Messingrohr mit Hahn *e*, ersteres durch einen Schlauch mit dem saugenden Schornstein in Verbindung zu setzen; *f* Glasrohr mit Scala in mm mit 1:10 Steigung, so dass jede Höhengschwankung

Fig. 81.



10 mal grösser gemessen wird, als sie in Wirklichkeit ist. Das Petroleum aus *A* steht in der Röhre *f* bis zum Nullpunkt oben, sinkt infolge Saugens des Schornsteins und der Höhenunterschied des Nullpunktes und des Depressionspunktes ist $\frac{1}{10}$ der abgelesenen Depression.

Orsat's
Verfahren.

1. Orsat'scher Apparat.¹⁾, welcher selbst in der Hand gewöhnlicher Leute bei einiger Uebung und Intelligenz praktisch verwertbare Resultate giebt und darauf beruht, dass ein abgemessenes Volumen Gas der Reihe nach durch Absorptionsmittel für seine Hauptbestandtheile (Kalilauge für Kohlensäure, pyrogallussaures Kalium für Sauerstoff und Kupferchlorürlösung für Kohlenoxydgas) geführt und nach der Absorption des betreffenden Gases das zurückbleibende Gasvolum immer gemessen wird, wo sich dann aus der Differenz der Gehalt an dem absorbirten Gase ergibt. Der Apparat in einem transportablen Holzgehäuse von 50 cm Höhe und 25 cm Breite hat nach der Fischer'schen Construction nachstehende Einrichtung (Fig. 82):

A in einem Glasylinder eingeschlossene Bürette, mit dem unteren Ende mittelst Kautschukschlauches mit der Wasserflasche *E* verbunden, fasst 100 ccm und ist in dem unteren engeren, 40 ccm fassenden Theile in $\frac{1}{5}$ ccm, im oberen weiteren Theile in ganze ccm eingetheilt. *BCD* mit engen Glasröhren gefüllte und mit der Bürette mit Hilfe des dickwandigen Capillarröhrensystemes in Verbindung befindliche Absorptionsgefässe (*B* für Kalilauge, *C* für pyrogallussaures Kalium²⁾ und *D* für Kupferchlorürlösung³⁾ oder eine Flüssigkeit, die durch Schütteln von

1) Fichet-Ramdohr, Gasfeuerung. Halle 1875. Ann. d. min., Vol. VIII, livr. 6 de 1875. B. u. h. Ztg. 1874, S. 232; 1875, S. 143; 1876, S. 72; 1877, S. 147. Dingl. polyt. Journ. 219, 420 (Weinhold). Fresen. Ztschr. 1877, S. 343 (Seyberth). Oesterr. Ztschr. 1877, Nr. 11, 13, 16. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 20, 318. Dingl. polyt. Journ. 227, 258; 229, 262 (Fischer). Winkler, Anl. z. chem. Untersuchung der Industriegase, 2. Abth., 1887, S. 159. 2) Rasch wirkendes Absorptionsmittel von de Koninck in B. u. h. Ztg. 1891, S. 361. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 2344 (Hempel), S. 2752 (Drehschmidt).

Kupferhammerschlag mit einem Gemenge von gleichem Volumen Ammoniak und kalt gesättigter Salmiaklösung erhalten worden), *abc* einfach durchbohrte gewöhnliche Hähne, *d* ein Winkler'scher Hahn *B* (Fig. 83) mit einer Längsdurchbohrung ausser einer einfachen Durchbohrung, an seinem äusseren Ende *a* durch einen Gummischlauch mit einem Aspirator zu verbinden, wo sich dann bei richtiger Stellung des Hahnes das Rohr *e* (mit etwas Wasser versehen und lose mit Baumwolle gefüllt zur Sättigung des Gases mit Wasserdampf und zur Zurückhaltung von Staub) und das damit verbundene Gaszuführungsrohr mit dem zu untersuchenden Gase füllen lässt.

Fig. 82 u. 83.

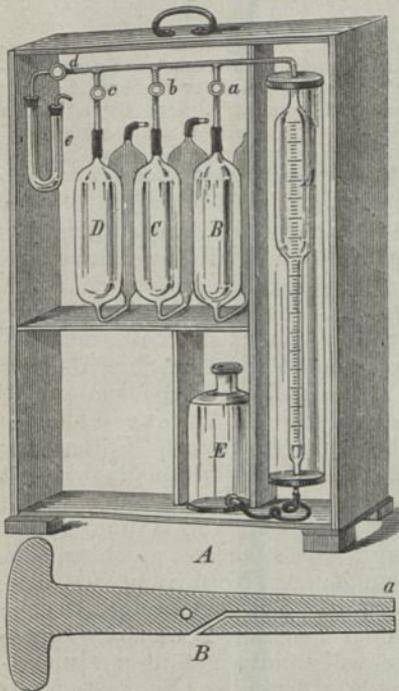
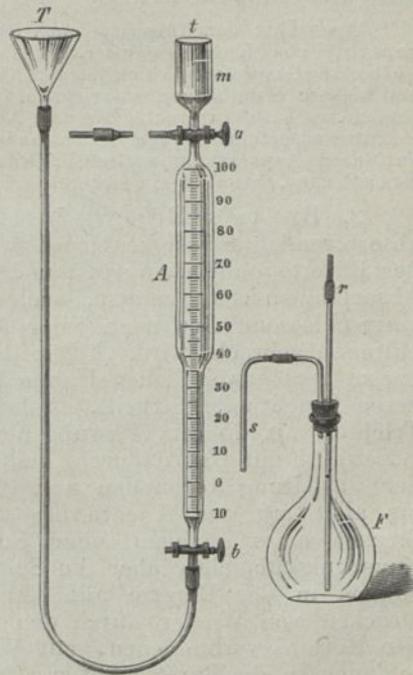


Fig. 84.



Das Manipuliren mit dem Apparate geschieht in folgender Weise: Stellung des Hahnes *d* so, dass er mit der äussern Luft communicirt, Heben der mit Wasser gefüllten Flasche *E*, wobei sich *A* vollständig mit Wasser füllt und die Luft durch *d* entweicht; Schliessen von *d* nach *A* hin, Oeffnen des Hahnes *a* und Senken der Flasche *E*, wo sich dann das Absorptionsgefäss *B* bis zu der gleich unterhalb des Hahnes *a* befindlichen Marke mit der Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) füllt, worauf man den Hahn *a* schliesst; Füllen von *C* mit pyrogallus-saurem Kalium und *D* mit Kupferchlorürlösung in gleicher Weise aus den communicirenden gleich grossen, dahinterliegenden Gefässen, welche zur Fernhaltung von Sauerstoff aus *B*, *C* und *D* durch ein

gemeinschaftliches Glasrohr mit 3 Querstücken und durch Gummischläuche mit einem schlaffen Gummiballon von etwa 200 ccm Inhalt verbunden sind; Ansaugen der zu untersuchenden Rauchgase durch den Aspirator, Herstellung der Verbindung von *e* und *A* durch den Hahn *d*, nachdem vorher durch Heben der Flasche *E* die Bürette *A* vollständig gefüllt; dann wieder Senken von *E*, wobei sich *A* mit dem Gase füllt; nochmaliges Entweichenlassen des letzteren durch abermaliges Heben von *E* bei gehöriger Stellung von *d*, um die in den Capillarröhren enthaltenen geringen Mengen Luft zu entfernen. Nachdem so *A* mit dem Gase gefüllt, Drücken des Gases durch dieselbe beschriebene Manipulation nacheinander nach *B*, *C* und *D* und jedesmal Zurücksaugen nach *A*, um das in *B*, *C* und *D* absorbirte Gasvolum zu messen.

Orsat hat seinen Apparat auch dahin erweitert, dass gleichzeitig noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestimmt werden können.¹⁾ Schwackhöfer's²⁾ Gasprüfer soll sich vor dem Orsat'schen durch mindere Zerbrechlichkeit und sichere Handhabung auszeichnen. Fischer's Apparat³⁾, dem Orsat'schen ähnlich, ist insofern praktischer, als Absorption und Messung nicht in demselben Behälter ausgeführt werden. Namias⁴⁾ bewirkt die Bewegung der Gase im Orsat'schen Apparat automatisch. Thörner's⁵⁾ Apparat, eine Modification des Orsat'schen, gestattet ein sicheres, schnelles und leicht auszuführendes Arbeiten.

Bunte's
Verfahren.

2. Bunte's Bürette⁶⁾ (Fig. 84), welche die Entfernung der absorbirenden Flüssigkeiten nach ihrer jedesmaligen Anwendung aus der Bürette ohne Gasverlust und dadurch eine unbegrenzte Zahl von Absorptionsmitteln zulässt, auch gestattet, dass das in der Bürette eingeschlossene Gas nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse gebracht wird. *A* Bürette, von dem Winkler'schen Hahn *a* bis zu dem gewöhnlichen Hahne *b* in etwas mehr als 110 ccm und in deren Bruchtheile getheilt. *t* den obern Theil der Bürette bildender Trichter mit 25 ccm Fassungsraum bis zur Marke *m*. Füllen der Bürette *A* mit Gas dadurch, dass *a* mittelst Kautschukschlauches mit der Gasleitung verbunden und durch *b* so lange Gas gesaugt wird, bis alle Luft aus *A* entfernt; sodann Schliessen von *a* und *b* und Stecken eines an dem einen Ende mit Glasstäbchen geschlossenen Kautschukschlauches über die Spitze von *a*; zur Normirung des Gasvolums in der Bürette auf 100 ccm unter dem bekannten Drucke Drücken von Wasser durch den mit dem Trichter *T* und der Spitze der Bürette verbundenen, mit Wasser vollständig gefüllten Gummischlauch in die Bürette bis zum Nullpunkte derselben, Schliessen von *b* und Oeffnen von *a* nach *m* hin, wobei ein Theil des Gases entweicht und der eingeschlossene Rest desselben unter dem Drucke der Atmosphäre und einer einige cm hohen Wassersäule steht. Auf gleiche Weise lässt sich bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit in der Bürette das Gas unter gleiche Druckverhältnisse bringen, und es bedarf bei der üblichen Angabe der Versuchsergebnisse in Procenten des

1) Ann. d. min. 1875, T. VIII, p. 501. Oesterr. Ztschr. 1877, Nr. 13. B. u. h. Ztg. 1878, S. 123. Dingl. polyt. Journ. 221, 284; 227, 171 (Fischer). Winkler, Anl. z. chem. Untersuchung der Industriegase, 2. Theil, S. 198. 2) Ztschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steyermark u. Kärnten 1878, Nr. 3-6, S. 78. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 595, 619. 4) Dingl. polyt. Journ. 281, 199. 5) Chem.-Ztg. 1891, Nr. 44. B. u. h. Ztg. 1891, S. 276. 6) Dingl. polyt. Journ. 227, 167; 228, 46, 529. Oesterr. Ztschr. 1881, Nr. 5. Ann. d. min. 1881, livr. 5. Chem.-Ztg. 1887, S. 1225. Stahl u. Eisen 1890, S. 592.

Gesammtvolumens einer Correction für den Druck, welcher vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht.

Manipulationsverfahren bei die Bürette füllenden Rauchgasen mit Gehalt an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff: Verbindung der capillar gebohrten Spitze *b* der Bürette durch den Gummischlauch *r* mit der Flasche *F*, Oeffnen des Hahnes *b*, Saugen an dem Schlauche *s*, wobei Wasser aus der Bürette *A* nach *F* gesaugt, dann *b* sofort wieder geschlossen wird; Entfernung der Flasche *F* von der Bürette und Eintauchen von deren Spitze in eine Schale mit Kalilösung, welche beim nun folgenden Oeffnen des Hahnes *b* nach *A* eindringt und das ausgesaugte Wasser ersetzt; Schütteln der oben oder unten angefassten Bürette (zur Verhütung einer Erwärmung) behufs Absorption der Kohlensäure, dann, sobald dieselbe geschehen, Verbindung von *t* mit *A* durch den Hahn *a*, wodurch Wasser bis zur vollständigen Druckausgleichung in *A* eintritt; Ablesen des verschwundenen Kohlensäurevolumens an der Bürette. Ermittlung des Sauerstoffs auf gleiche Weise durch Absaugen eines Theiles der Kalilauge und Eintretenlassen von pyrogallussaurem Kalium, während zur Bestimmung des Kohlenoxyd gases das pyrogallussaure Kalium aus der Bürette vollständig entfernt werden muss durch wiederholtes Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch *b* und Einfließenlassen von Wasser durch *a* aus *t*, bis das Absorptionsmittel vollständig entfernt, worauf man Kupferchlorürlösung in angegebener Weise einführt.

Die Bunte'sche Bürette ist einfacher als der Orsat'sche Apparat und in der Industrie vielfach angewendet, giebt genaue Resultate, namentlich bei der von Seger¹⁾ und v. Jüptner²⁾ modificirten Manipulationsweise. Binder³⁾ hat diese Bürette mit dem Orsat-Apparat combinirt. Hempel's Bürette ist unabhängig von Temperatur- und Druckschwankungen der Atmosphäre.

1) Thonindustr.-Ztg. 1890, Nr. 2. B. u. h. Ztg. 1890, S. 64.
Nr. 44, 45 (v. Jüptner). 3) Chem.-Ztg. 1891, Nr. 35.

2) Oesterr. Ztschr. 1882,

Anhang.

A. Spezifische Gewichte, Schmelzpunkte und Atomgewichte der Elemente.

	Spec. Gew.	Schmelzpunkt C.°	Atomgewicht nach Meyer und Seubert	Entdecker oder Darsteller
Aluminium Al	2,67	625	27,54	Wöhler 1827.
Antimon Sb	6,70	430	119,60	Basilius Valentinus 1460.
Arsen As	4,71—5,73	—	74,90	Lemery 1675.
Baryum d. Elektrolyse . Ba	1,64	—	136,86	Scheele 1774; Davy 1808.
Beryllium (Glucinum) . Be	1,64	—	9,08	Vauquelin 1798; Wöhler 1827.
Blei Pb	11,37	326	206,39	Plinius unterschied es von Zinn.
Bor B	2,618	—	10,90	Gay-Lussac u. Thénard 1808.
Brom Br	3,187	—	79,76	Balard 1826.
Cadmium Cd	8,6	316	111,70	Herrmann u. Stromeyer 1817.
Calcium d. Elektrolyse . Ca	1,55—1,60	—	39,91	Davy 1808.
Cäsium Cs	1,88	25	132,70	Bunsen 1860.
Cerium als Pulver . . . Ce	5,5—6,73	{ zwischen }	141,20	Klaproth 1803.
Chlor Cl	2,448	—	35,37	Scheele 1774.
Chrom Cr	6,81	1700	52,45	Vauquelin 1797.
Didym Di	6,544	—	145,00	Marignac.
Eisen, Roheisen . . . Fe	6,635—7,889	1050—1300	reines Eisen	15. Jahrhundert. Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
„ Schweisseisen . . .	7,352—7,912	1800—2250		
„ Flusseisen	7,352—7,912	1800—2250		
„ Flussstahl	7,400—8,082	1300—1800	55,88	Bessemer 1856; Sie- mens-Martin 1870; Thomas-Gilchrist 1881.
Erbium Er	—	—	166,00	Hoeglund.
Fluor Fl	—	—	19,06	Schwankhard 1670.
Gallium Ga	5,935—5,956	30,50	69,90	Lecoq de Boisbaudran 1875.
Germanium Ge	5,469	900	72,32	Winkler 1886.
Gold Au	19,30	1045	196,20	Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
Indium In	7,362—7,420	176	113,40	Reich u. Richter 1863.
Jod J	4,948	113—115	126,54	Courtois 1811.
Iridium Ir	22,42	1950	192,50	Tennant 1802.
Kalium K	0,86	62,5	39,03	Davy 1807.
Kobalt Co	8,64—8,96	1800	58,60	Brandt 1735.

	Spec. Gew.	Schmelzpunkt C.°	Atomgewichte nach Meyer und Seubert	Entdecker oder Darsteller
Kohlenstoff C	(3,509-3,519) (Diamant)	—	11,97	Lavoisier 1780.
Kupfer Cu	8,92	1054	63,18	Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
Lanthan La	6,05—6,163	—	138,50	Mosander 1839.
Lithium Li	0,59	180	7,01	Arfvedson 1817.
Magnesium Mg	1,75	—	23,94	Black 1755.
Mangan Mn	6,85—8,013	1900	54,80	Bergmann u. Gahn 1774.
Molybdän Mo	8,6	—	95,90	Hjelm 1790.
Natrium Na	0,972	95,6	23,00	Davy 1807.
Nickel Ni	8,82—8,90	1420	58,60	Hatchett 1801; Rose 1840.
Niobium Nb	7,06	—	93,70	Cronstedt 1751.
Osmium Os	22,477	2500	195,00	Tennant 1804.
Palladium Pd	11,4—11,8	1500	106,20	Wollaston 1804.
Phosphor P	1,826—1,84	44,3	30,96	Brand 1662.
Platin Pt	21,46	1775	194,30	Watson 1750.
„ mit 0,01 Iridium				
Quecksilber Hg	13,595	(Siedepunkt) 358	199,80	(Schon im Alterthum bekannt (Theophrast 300 v. Chr.)
Rhodium Rn	12,1	(zwischen) 1750 u. 1950	104,10	Wollaston 1804.
Rubidium Rb	1,52	95,6	85,20	Bunsen 1860.
Ruthenium Ru	11,0—11,4	1800	103,50	Claus 1845.
Sauerstoff O	1,106	—	15,96	Priestley u. Scheele 1774.
Schwefel S	2,045	114,5	31,98	Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
Selen Se	4,28	250	78,87	Berzelius 1817.
Silber Ag	10,57	954	107,66	Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
Silicium Si	2,49	—	28,00	Berzelius 1823.
Stickstoff N	0,971	—	14,01	Rutherford 1772.
Strontium (d. Elektrolyse) Sr	2,5—2,58	—	87,30	Crawford u. Cruikshank 1790; Davy 1808.
Tantal Ta	10,78	—	182,00	Ekeberg 1802.
Tellur Te	6,24	500	127,70	Klaproth 1798.
Thallium Tl	11,8—11,9	285—290	203,70	Crookes 1861; Lamy 1862.
Thorium Th	7,7	—	231,96	Berzelius 1828.
Titan Ti	—	—	50,25	Klaproth 1795.
Uran U	18,33	1600	239,80	Klaproth 1789.
Vanadin V	5,5	—	51,10	Sefström 1830.
Wasserstoff H	0,06926	—	1,00	Cavendish 1766.
Wismuth, je nach Reinh. Bi	9,79	264	207,50	Von Agricola 1530 als be- sonderes Metall erwähnt.
Wolfram, je nach Reinh. W	17,9—18,3	1700	183,00	Scheele 1781.
Yttrium Y	—	—	89,60	Gadolin 1794.
Ytterbium Yb	—	—	172,60	
Zink Zn	7,02—7,2	415	64,88	Seit 1596 aus China nach Europa eingeführt. 1743 erstes Zinkwerk in Bristol.
Zinn Sn	7,29	228,5	117,35	Seit den ältesten Zeiten be- kannt.
Zirkonium Zr	4,15	—	90,40	Klaproth 1789; Berze- lius 1824.

B. Unterharzer Betriebsproben.

Probe-
nehmen.

Nach Bräuning¹⁾ werden im Oker'schen Probirlaboratorium für die Rammelsberger Erze und daraus erfolgte Hüttenproducte nachstehende Probirmethoden angewandt, nachdem von je 500—1500 Ctr. (25000—75000 kg) Erz, bis zu Stücken von Faustgrösse zerkleinert, durch Kreuzung einige Centner Proben genommen, dieselben im Pochwerke zerkleinert, im Mörser feingestossen und gesiebt sind:

Probir-
methoden.

a) Blei (S. 58). Zersetzen von 1—2 Probircentnern (3,75—7,5 g) Erz durch Königswasser, Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure, Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Trocknen des Filters auf dem Röstscherben unter der Muffel, Mengen der Masse mit der 3fachen Menge schwarzem Flusse (1 Salpeter und 2 Weinstein), Schmelzen unter Zusatz von 20—30 Pfd. (0,75—1,13 g) Eisendraht mit schwacher Kochsalzdecke im hohen Bleischerben (Fig. 58, S. 40) unter der Muffel 15—20 Min.

b) Kupfer. Filtrat von der Schwefelsäureprobe (a) auf 1 l verdünnt, 250 ccm davon entnommen, mit 10—15 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. versetzt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, Behandlung des Niederschlags, wenn die Farbe auf grössere Mengen Antimon und Arsen deutet, mit Schwefelnatrium, Auflösen des Rückstandes von Schwefelkupfer in 20—30 ccm mässig verdünnter Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Elektrolysiren des Kupfers (S. 72). — Schwedische Probe (S. 71), welche allerdings auf Kosten der Genauigkeit schneller zum Ziele führt, zur Bestimmung des Kupfers in Zwischenproducten durch Aufschliessen von 1 Ctr. (3,75 g) Probegut mit Königswasser, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Fällen des Kupfers durch Zink und Glühen des Fällkupfers unter der Muffel. — Heine'sche colorimetrische Probe (S. 81) für kupferarme Producte (Schlacken, Extractionsrückstände) durch Zersetzung von 1 Ctr. (3,75 g) Substanz mittelst Königswassers, Uebersättigen mit Ammoniak, Filtriren, Verdünnen auf ein bestimmtes Volum und Vergleichen mit Musterflüssigkeiten.

c) Eisen. Oxydation des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (b) mit Salpetersäure, Eindampfen auf ein geringeres Volum, Fällen mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Salzsäure, Reduction mit Zinnchlorür und Zurücktitriren des Ueberschusses von Zinnchlorür durch Jodlösung (Kerl's Eisenprobirkunst 1875, S. 16).

d) Zink (S. 136). Filtrat vom Eisenniederschlage (c) mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Ferrocyankalium volumetrisch auf Zink untersucht.

e) Silber (S. 84). Ansieden von 1 Ctr. (3,75 g) Erz u. s. w. mit 10 Ctrn. (37,5 g) Kornblei im Gemenge mit 15—20 Pfd. (0,55 bis

1) Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate, Bd. 25.

0,75 g) Borax im Ansiedescherben bei einer Decke von 10 Pfd. (0,37 g) Borax, Abtreiben der Bleikönige auf Kapellen aus 3 Theilen Holz- asche und 1 Theil Knochenmehl, Auswägen der Silberkörner auf 0,2 Pfundtheile (S. 43) = 0,002 Proc. — Schwarzkupfer und Roh- kupfer werden mit der 20fachen Menge Kornblei angesotten, Fein- silberproben nach der Volhard'schen Methode gefertigt (S. 99), welche einfacher und schneller auszuführen ist als die Gay-Lus- sac'sche, und hinsichtlich der Genauigkeit derselben nicht nachsteht.

f) Gold (S. 102). Auflösen der Körner von der Ansiedeprobe (e) in chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., vorsichtiges Erhitzen zum Sieden und, wenn keine Einwirkung der Säure mehr zu bemerken, Trennen der silberhaltigen Flüssigkeit vom Golde, Auswaschen des- selben, Einbringen in einen tarirten Porzellantiegel, gelindes Glühen und Wägen. — Bestimmung des Goldgehaltes bei Feinsilberproben nach S. 106.

g) Schwefel (S. 171). Digestion von $\frac{1}{2}$ Ctr. (1,87 g) roher oder gerösteter Erze mehrere Stunden in der Kälte mit concentrirter rauchender Salpetersäure, Zusatz eines gleichen Quantums concentrir- ter Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade bis zur Entfernung der Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Fällen der Schwefel- säure durch Chlorbaryum. — Oder zuweilen, leichter auszuführen und hinreichend genaue Resultate ergebend, Schmelzen mit salpeter- sauren und kohlsauren Alkalien in eisernen Schalen unter der Muffel u. s. w. (S. 170).

Register.

A.

Abäthmen der Kapellen 41.
Abdampfen 17.
Abflammen 15. 56.
Abstrich, Bleiprobe 59. Silberprobe 90.
Abtreiben, von silberhaltigem Blei 90, von goldhaltigem Blei 104. 106. 108.
Abzug, Bleiprobe 59. Silberprobe 90.
Accumulatoren 21.
Aescherkapellen 41.
Aetzalkalien 49.
Almaden, Quecksilberprobe 150.
Amalgamrückstände, Silberprobe 85. 86.
Amalgamsilber 83. Silberprobe 93. Destillirofen 148.
Amboss 44. 46.
Ameisensaures Natrium 47.
Amerika, Sturzprobenahme 5. Bleiprobe 56. 57. 60. Kupferprobe 69. Silberprobe für Schlacken 89. Goldprobe 102. 103. Zinkprobe 137.
Ammoniumcarbonat 14. 50.
-magnesiumarseniat 156.
Ampère 20.
Andouin-Deville's Petroleum - Gasofen 32.
Anemometer 179.
Ansiedeprobe für Silbererze 83. 84. 141; für Golderze 102.
Ansiedescherven 40.
Antimon, als Ansammlungsmittel 50. Silberbiegelprobe 89.
-blüthe 152.
-erze 152. Ansiedeprobe 85.
Antimonium crudum 152.
Antimonnickel 116.
-proben 152.
-silber 83. Ansiedeprobe 85.
Antreiben 90.
Apothekerwaage 43.
Argentan, Ansiedeprob. 85. Nickelpr. 116.
Armblei, Abtreiben 93.
Arsen, als Ansammlungsmittel 50. Ged.
Arsen 155.
-gläser, farbige 155.

Arsenige Säure 157.
Arsenikalische Erze, Ansiedeprobe 85.
Arsenikalkies 155.
Arsenikies 155. 157.
-nickelglanz 116.
-proben 155.
-säure 157.
Aschengehalt der Brennstoffe 176.
-sieb 44.
Atakamit 63.
Atomgewichtstabelle 184.
Attwood's Amalgamdestillirofen 106. 148.
Auflösen 16; bei Luftabschluss 17.
Aufschliessen, Zinnstein 143. Antimonerze 153. Chromeisenstein 160. Mangangerze 161. Schwefelmetalle 17. 169. 171. 172.
Aushiebprobe 6.
Ausschnitt- und Ausstossprobe 7.
Australien, Goldwaschprobe 102.
Auswägen der Könige u. s. w. 11.
Automatische Probenehmer 5.

B.

Backenkluff 45.
Backfähigkeit von Steinkohlen 175.
Balling's Silberprobe 92.
Barrenprobe 6. 7.
Baryumsulfat 169. 170.
Batea 10.
Bechergläser 16.
Belgische Bleiprobe 53.
Benedict, Bleiprobe 62.
Benzinlampen 19.
-öfen 27.
Berggold 101.
Berthier's Brennmaterialprobe 177.
Beschicken 11.
Blättertellur 101.
Blaufarbenglasprobe 115.
Blei, gekörnt 49. Als Ansammlungsmittel 49. In Gold 106. 112.
Bleiberg, Bleiprobe 54. 61.
Bleiglianz 53. Ansiedeprobe 85.

- Bleiglätte 48. 49. Zur Zersetzung von Schwefelmetallen 49. 84. Bleiprobe 59. Silberprobe 90.
 -legierungen, Bleiprobe 60.
 -oxychlorid 178.
 -proben 53. 186.
 -sack 91.
 -scherben 40.
 -schlacken, Bleipr. 59. Tiegelpr. 60.
 -schwere 84. 107. -Tabellen 85. 107.
 -silicatprobe 59.
 -speise, Ansiedeprobe 85.
 -stein, Bleipr. 58. Ansiedepr. 85.
 -tuten 41.
 -vitriol 53.
 -weiss 48.
 -wismuth 147.
 Blicken des Silbers 91, des Goldes 105.
 Blicksilber, Gay-Lussacprobe 96.
 Blutlaugensalz 47. 49.
 Bohrer 44.
 Bohrprobe 6. [effectes 179.
 Bomben zur Bestimmung des Wärme-Boraxglas 48.
 Bournonit 63.
 Brandsilber, Probenehmen 6. 7. Gay-Braunit 161. [Lussacprobe 96.
 Braunsteinproben 161.
 Brennen 12.
 Brenner 19.
 Brennmaterialien, Probenehmen 3. Schwefelprobe 170. Zusammensetzung 174. Wassergehalt 174. Kohlenausbringen 175. Aschengehalt 176. Wärmeeffecte 176. Absol. W.-E. 177. Specif. W.-E. 177. Reinigung von Erden u. s. w. 174. Elementaranalyse 178.
 Brennmaterialproben 174.
 Brom 51. 172.
 -silber 83.
 Bronze, Ansiedeprobe 85.
 Bronzeprobe für Zinnerze 141.
 Brown's Flammofen 38. Bleiprobe 56.
 Buckelblech 46.
 Bügelwaage 43.
 Bunsen's Braunsteinprobe 165.
 Bunsenelemente 20.
 Bunsenbrenner 19.
 Bunte's Gasbürette 182.
 Buntkupfererz 63. 64.
 Büretten 26.
- C.**
- Cadmium 50. 71.
 -probe 137.
 zur Quartation 113.
 Calciniren 12.
 Calciumcarbonat 49.
 Calorie 176.
 Calorimeter 179.
 Carnot's Silberprobe 96.
 Centnergewicht 43.
 Cessalienprobe 7.
 Chamäleon 51. Zur Kupferprobe 78. Zur Zinnprobe 145. Zur Antimonprobe 154. Zur Uranprobe 159. Zur Chromprobe 160. Zur Braunsteinprobe 167.
 Chloratprobe zur Manganbestimmung 167.
 Chromeisenstein 159.
 -proben 159.
 Classen, galv. Kupferprobe 75.
 Cokeskapellen 42.
 -pulver 46.
 Colophonium 46.
 Colorimetrische Proben 1. 2. 27. 42. Bleiprobe 63. Kupferprobe 81. Goldprobe 105. Uranprobe 150. Chromprobe 160. Schwefelprobe 173. Manganprobe 167. Nickelprobe 125.
 Concentrationsprobe b. Ansieden 85. 87. -zuschläge 49.
 Corallin 133. [142.
 Cornische Kupferprobe 63. Zinnprobe 139.
 Cyankalium 47. 49. Bleiprobe 54. Kupferprobe 78. Zinnprobe 139. 142.
- D.**
- Dacota, Bleiprobe 56.
 Dampftrockenapparat v. Scheibler 8.
 Daniellelement 20.
 Darrkupfer, Ansiedeprobe 85.
 Decantiren 18.
 Deckmittel 50.
 Destilliren 15.
 Destilliröfen 38; für Amalgame 148.
 Deutsche Bleiprobe 55. Kupferprobe 64.
 Deville's Gebläseofen 36.
 Docimasia 1.
 Drossbach, galv. Kupferprobe 75.
 Dulong'sche Formel 178.
 Dürrerze, Ansiedeprobe 85.
 Dynamo-elektrische Maschine 21.
- E.**
- Eggertz's Schwefelprobe 174.
 Eifelhütten, Bleiprobe 60.
 Einguss 46.
 Einlösung der Erze 43.
 Eintränkprobe 83. 84.
 -scherben 40.
 Einwägen der Proben 11.
 Einwiegewaage 42.
 Eisen, als Niederschlagsmittel für Blei 49. 50. Zum Kupferfällen 50. 70. Ansiedeprobe 85. Goldprobe 106. Schwefelbestimmung 171. 172.
 -hochofenschlacke 50.
 -krücke 44.
 -löffel 44.
 -oxyd 49.
 -probentiegel 40. 53.
 -probe, Unterharzer 186.
 -tiegel für Bleiprobe 41.

Eisentuten 41.
 Elektrische Oefen 27. 37.
 Elektrolyse 1. 20.
 Elektrolytische Bleiprobe 62. Kupferprobe 72. Silberprobe 101. Goldprobe 105. 113. Platinprobe 114. Nickelprobe 120. Zinkprobe 130. Cadmiumprobe 137. Zinnprobe 143. Wismuthprobe 146. Quecksilberprobe 150. Antimonprobe 153.
 Enargit 63.
 England, Bleiprobe 54. 56. Silbertiegel-Erdkobalt 125. [probe 88.
 Erfrieren der Abtreibprobe 91.
 Erzankauf, Verwägen dabei 5.
 -taxen 5.
 -waage 42.
 Eschka's Quecksilberprobe 149. Schwefelprobe 170.
 Exsiccator 19. 44.

F.

Fahlerz 63. Röstung 64. Quecksilberhaltig 148.
 Fällung 17.
 Fällungsanalysen 23.
 Federglätte 91.
 -waage 3.
 Feinprobe 94.
 Ferrocyankaliumprobe für Silber 96, für Zink 136.
 Fettstifte zum Schreiben auf Glas 16.
 Fikentscher-Nolte's Braunsteinprobe 164.
 Filtriren 17; mit Wasserluftpumpe 17.
 Filtrirpapier 18.
 Flammen der Proben 15. 56.
 Flammofenrückstände, Bleiprobe 59.
 Flammöfen zum Probiren 38.
 Fletcher's Probiröfen 31.
 Fliegensteinprobe 155.
 Flugstaub, Bleiprobe 59.
 Fluss, schwarzer, grauer, weisser, roher 46.
 -mittel, leichtschmelzigstes 49.
 -spath 49.
 Fluthafter, Bleiprobe 57. Ansiedelprobe 85.
 Franklinit 127. [Tiegelprobe 89.
 Französische Tiegel 40.
 Freiberg, Probenauswägen 11. Bleiprobe 56. Schlackenprobe auf Silber 89.
 Fresenius-Will'sche Braunsteinpr. 162.

G.

Gaarkupfer, galvan. Probe 75. Silberprobe 85. 94.
 Gaarmachen von Schwarzkupfer 65. Auf dem Scherben 66. Auf der Kapelle 67. Vor dem Löthrohre 68.
 -scherben 40. 66.
 Gabelkluft 45.
 Galletti's Zinkprobe 136.

Galvanische Batterie 20.
 Galvan. Proben, s. Elektrolytische Proben.
 Galvanometer 20.
 Garnierit 116.
 Gasbüretten 182. 183.
 Gase aus Steinkohlen 176.
 Gasmuffelofen v. Perrot 32.
 -windöfen v. Perrot 35, v. Wiesnegg u. Schlösing 35, v. Rössler, Otto. Gowalowsky, Reichhelm und Issem 36.
 Gay-Lussac'sche Silberprobe 96.
 Gebläseöfen 36.
 Gekrätz, s. Krätzen.
 Gelbbleierz 53. Bleiprobe 59.
 Geräthschaften 44.
 Geschur und Gekrätz, Bleiprobe 59. Ansiedelprobe 86.
 Gewichte 43. Gramm-, Centner-, österr., engl., amerik. Probirgewichte 43.
 Giessblech 46.
 Glanzkobalt 125.
 Glasgefäße 16.
 -pulver 48. 50.
 Glaukodot 125.
 Glühgrade 19.
 Glühen 12.
 Gold, reines 58. 108. Ged. 101. In Platin-amalgam, Goldprobe 106. [114.
 -amalgamationsprobe 102.
 -Barren, Probenahme 6.
 -erze 101.
 -haltiges Blei, Wismuth und Eisen, Goldprobe 106.
 -kies 101. 103.
 -krätzen (s. Krätzen). Probenahme 3. Goldsilberprobe 89. Goldprobe 107.
 -legirungen 105.
 -löckchen 106. 109.
 -lösungen, Goldprobe 105.
 -münzen 108.
 -proben 101. Unterharzer 187.
 -apparat v. Mathey u. Johnson 110, v. Tookey 110.
 -lösekölbchen 109.
 -quarz 101. 103.
 -röllchen 106. -Probe 109.
 -solutionsprobe 102.
 -staub 106.
 -sulfidprobe 103. 105.
 -verluste bei Goldproben 111.
 -waschprobe 103.
 Goldschmidt's Farbenskala der Goldlegirungen 106.
 Gowalowski's Gasofen 36.
 Grammgewicht 43.
 Granalienprobe für Legirungen 7. 44.
 Graphit 14. 46. 50.
 -probe 178.
 -tiegel 40.
 Grauspiessglanzerz 152.
 Greenockit 137.

Groveelement 20.
Grünbleierz 52. Bleiprobe 59.
Güldischprobe 112.

H.

Haken 44.
Hämmer 44. 46. 109.
Hampe, galv. Kupferprobe 75. Mangan-
probe 167.
Hartblei, Analyse 60. Ansiedeprobe 86.
Haufenprobe 2.
Hausmannit 161.
Heine'sche Kupferprobe 81.
Herd, bleischer, Bleiprobe 58. Ansiede-
probe 86.
Herpin's galvan. Kupferprobe 75.
Hofman, Bleiprobe 56. 60.
Holzkohlenpulver 46.
Hornsilber 83.
Hydrostatische Silberprobe 101.

I u. J.

Jaquelin-Hubert's Kupferprobe 83.
Idria, Quecksilberprobe 148.
Jenaer Glasgefäße 17.
Ilsemann'sche Bleiprobe 57.
Immediatanalyse für Brennmaterialien 174.
Indicator, bei Titirproben 23. Für Zink-
proben 132.
Joachimsthal, Wismuthprobe 146.
Jodkalium 51.
-silber 83.
-stärke 51.
Jodometrische Proben für Zinnerze 144;
für Schwefelwasserstoff 173; für An-
timon 154; für Schwefel 173.
Iridium in Gold 105; in Münzen 105.
Issem's Probiröfen 31. 33. 36.
v. Jüptner's Goldprobe 112.

K.

Kaliumpermanganat 51.
Kalkcarbonat 49.
Kandelhardt's Goldprobe 109. 111.
Kanonenmetall, Ansiedeprobe 86.
Kapellen 41.
-presse 41.
-probe 67. 90.
-zug 42. 92. 95.
Kärnthner Bleiprobe 61.
Käse 34.
Kelchtuten 41.
Kienstöcke, Ansiedeprobe 86.
Kiesabbrände 170.
Kieselgalmei 127. 136.
Kieselmalachit 63.
Kläre 41.
Klausenburg, Ausgleichsdifferenzen bei
Kupferproben 66.
Klüfte 45.

Knochenmehl 41.
Kobalt, Bestimmung in Nickel 116. 124.
-blüthe 125.
-erze 125. Ansiedeprobe 86.
-kies 125.
-oxyd 117.
-proben 125.
-speise 126.
Kochsalz 50.
Kohlenkapellen 42.
-mangan 161.
-sieb 44.
Kolben 16.
Kornblei 49. 84.
-blech 46.
-bürste 46.
-waage 42.
-zange 46.
Krämerwaage 43.
Krätzen, Probenahme 4. Ansiedeprobe 84.
86. Tiegelprobe 87. 103.
Kreuzungsprobe 4.
Krücke 44.
Kühlkasten 44.
-eisen 45.
Kupelliren 90.
Kupfer, reines 51. Ged. 63. Ansiede-
probe 86. 93. In Wismuth 147.
-arseniate 63.
-Bleistein, galv. Probe 75.
-erze 63. Ansiedeprobe 86
-glanz 63. [haltiger 116.
-kies 63. 64. Schwefelprobe 168. Nickel-
-leche 64.
-legirungen 68.
-münzen 94.
-nickel 116.
-oxyd 50.
-phosphate 63.
-proben 63. Deutsche 63. 64. Cornische
63. 69. Schwedische 69. 186. Gal-
vanische 72. 186. Sulfürprobe 75.
Rhodanprobe 76. Volumetr. Proben
von Parkes 78 u. Weil 80. Colo-
rimetr. Probe 186. Unterharzer 186.
-tiegel 40.
-schieferprobe 72. 75. 80.
-schlacken 68.
-stein 64. Ansiedeprobe 86. Tiegel-
probe auf Silber 88.
-tuten 41.
-vitriol 63.
-wismuthglanz 145.
Küstel's Quecksilberprobe 150.

L.

Lackmustinctur 51.
Lampen 19.
Lang's Gebläseofen 37.
Lasur 63.
Leadville, Bleiprobe 56.
Leche, Pr. f. nickelh. 122.

Lechprobe 68. 116. 168.
 Legirungen, Probenahme 5.
 Leuchtgasmuffelöfen 30.
 Levol's Bleiprobe 55. Zinnprobe 142.
 Braunsteinprobe 167.
 Löffel 44.
 Lorenz's Gebläseofen 37.
 Löhrohrproben 2. Beim Kupfergaar-
 machen 68.
 Loupe 44.
 Lowe's Bleiprobe 54. 62.
 Luftbad 8. 44.

M.

Maassanalyse 2. 23. 42. Bleiprobe 63.
 Kupferprobe 78. Silberprobe 96.
 Nickelprobe 124. Zinkprobe 131.
 Braunsteinprobe 164. Schwefelprobe
 168.
 Magnesiamixtur 156.
 Magnesittiegel 42.
 Magnesiumarseniat 156.
 Magnetkies, nickelhaltiger 116. 119.
 Magneto-elektrische Maschinen 21.
 Magnetstab 46.
 Malachit 63.
 Manganit 161.
 Manganproben 161.
 Mansfeld, Kupfergaarprobe 67. Nasse
 Kupferproben 72. 75. 80. Colorimetr.
 Kupferprobe 82.
 Mascazzini's Bleiprobe 62.
 Mechernich, Bleiprobe 54.
 Medicus, Bleiprobe 62.
 Mehl 47.
 -scherben 9.
 Meidingererelemente 20. 73.
 Meissel 44.
 Melanglanz 83.
 Mengkapsel 12. 45.
 Mennige 59.
 Messen der Zuschläge 10. 11.
 Messflaschen 25.
 Messing, Ansiedeprobe 86. Zinkprobe 131.
 Methylorange 133.
 Mexico, Ansiedeprobe 87. Tiegelprobe
 für Silber 88.
 Miargyrit 83.
 Mischcylinder 25.
 Mohr's Bleiprobe 62. Braunsteinprobe 163.
 Mönch und Nonne 39.
 Montana, Goldwaschprobe 102.
 Mörser 44.
 Muffel 27.
 -blatt 27.
 -ofen 27.
 Munscheid's Gasofen 36.
 Münzen, Probenahmen 7. Silbergehalt 94.
 Gay-Lussacprobe 96. Ostindische
 Silberprobe 101.
 Münzkapellen 94.
 -öfen 30. 94.

Münzproben 7. 94. 96.
 -waage 42.
 Müsen, Kupferprobe 67.

N.

Nachsetzen von Borax 84.
 Nässprobe 8.
 Nässprobengewicht 8.
 Natriumbicarbonat 49. 56. 60.
 -hyposulfit 51.
 -superoxyd 47.
 Nickelblüthe 116.
 -erze 116. Ansiedeprobe 86.
 -haltige Kupfer-, Schwefel- u. Magnet-
 kies 116. Probirverfahren 119.
 -haltige Leche 122.
 -kies 116.
 -münzen, Kupfersulfürprobe 77. Rho-
 danürprobe 78. Zusammensetzung 94.
 Nickelprobe 116. 124.
 -oxyd 117.
 -proben 116.
 -silicate 116.
 -spießglanzerz 116.
 Niederschläge, Trocknen 18. Glühen 19.
 Galvanische 22.
 Niederschlagsprobe für Blei 52; für An-
 timon 152.
 Nitroprussidnatrium 132.
 Nonne 39.
 Normallösungen 24.

O.

Oberharzer Bleiprobe 54. 56. 57.
 Ofenbrüche, Ansiedeprobe 86.
 -gezäh 44.
 Ohm 20.
 Organischer Verbrennungsofen 39.
 Orsat's Apparat 180.
 Osmirid, in Platin 115.
 Osmium, in Gold 105.
 Ostindische Silberprobe 100.
 Otto's Gasofen 36.
 Oxydationsanalysen 23.
 -mittel 47.

P.

Palladium, in Silber 96. In Gold 112.
 Parkes' Cyankaliumprobe 78.
 Patera's Wismuthprobe 146. 147. Uran-
 probe 158.
 Pattinsonblei, Silberprobe 93.
 Pelouze'sche Kupferprobe 81.
 Perrot's Gasöfen 30. 32. 35.
 Petroleum-Probiröfen 32.
 Phenolphthalein 133.
 Phosphorsalz 48.
 Pincetten 44.
 Pinsel 44.

- Pipetten 25.
 Platin, Probenahme 6. Kegel 21. Schalen 22. Tiegel 22. Apparat für Goldproben 110. In Silber 96; in Gold 105. 111. Ged. Platin 87.
 -legierungen 114.
 -metalle 113.
 -proben 113. Gold u. Platin 114. Silber u. Platin 115. Silber, Gold u. Platin 115. Gold, Osmirid u. Platin 115.
 Plattner's Muffelofen 29. Goldchlorationsprobe 101. 105. Nickelprobe 116.
 Pochwerksafer, Silbertiegelprobe 89.
 Polkapapier 132.
 Polybasit 83.
 Porzellanschalen 16.
 Pottasche 48. Pottasche u. Mehl 47. 48. Bleiprobe 57. Bleisilberprobe 90.
 Präbram, Bleiprobe 56. Schlackenprobe 89. Ausgleichsdifferenzen 91. Silberprobe 92. Lechprobe 169.
 Proben, colorimetrische 1. 2. 42. 50.
 „ elektrolytische 1. 20.
 „ gewichtsanalytische 42 50
 „ maassanalytische 1. 2. 42.
 Probenblech 45.
 -brett 45.
 -löffel 44.
 Probenehmen 2. Automatisches 5.
 Probirarbeiten, mechanische 2, chemische
 -blei 49. [12.
 -esse 36.
 -gefässe 39.
 -geräthschaften 43.
 -kunst, Zweck 1.
 -laboratorien 27.
 -nadel 45.
 -öfen 27.
 -stein 45.
 -werkzeuge 43.
 Psilomelan 161.
 Pyrargyrit 83.
 Pyrolusit 161.
 Pyrometer 177.
 Pyromorphit 53. Bleiprobe 59.
 Pyrophosphatprobe für Zinkerze 130.
- Q.**
- Quartation mit Silber 102. 106; mit Cadmium 113.
 Quarzpulver 48.
 Quecksilber, ged. 148.
 -proben 148.
- R.**
- Rainer's Probirofen 33.
 Raschette's Gebläseofen 36.
 Rasperprobe 3.
 Rauchgase, Untersuchung 179.
 Rauschgelb 155. 156.
- Reagentien 46. Schmelzpunkte 50. Zersetzungstemperaturen 50.
 Realgar 155. 156.
 Reducirtafel 3.
 Reductionsanalysen 23.
 -kraft-Probe für Reagentien 47.
 -mittel 46.
 Reibschalen 9. 44.
 Reichhelm's Gasofen 36.
 Revdanskit 116.
 Rhodan-Kupferprobe 76. Silberprobe 99.
 Bestimmung eines Goldgehaltes 100.
 Nickelbestimmung 124.
 Rhodium in Gold 105. 111.
 Riche's Bleiprobe 62. Kupferprobe 75.
 Roheisen, Ansiedeprobe 85.
 Rohstein, Ansiedeprobe 86.
 -probe 65. 116. 168.
 Rose's Apparat zu Braunsteinproben 163.
 Rössler's Gasofen 36.
 „ Bleiprobe 61.
 Rösten 13.
 Röstgase 174.
 Röstreductions-Antimonprobe 152.
 -Bleiprobe 58.
 Röstscherven 13. 39.
 -spatel 14. 46.
 Rothbleierz 53. Bleiprobe 59.
 Rothenbacher Hütte 68. Gaarmachen 68.
 Rothe's Eisen-Aetherprobe 123.
 Rothgültigerz 83.
 -holzinctur 51.
 -kupfererz 63.
 -spiessglanzerz 152.
 -zinkerz 127.
 Röhrhaken 45.
 Röhrspatel 44. 45.
 Ruthenium in Gold 105.
- S.**
- Saigern 15.
 Salpeter 47. 49.
 Salzbrenner 45.
 Sandbad 9.
 Sättigungsanalysen 23.
 Saugpumpen 18.
 Säuren 50.
 Schaffner's Zinkprobe 132.
 Schaufeln 44.
 Scheere 44.
 Schemnitz, Ausgleichsdifferenzen bei Kupferproben 66.
 Scherven 39.
 -kobalt 155.
 Schiffchen 44.
 Schlacken, Probenahme 3. Ansiedeprobe 86. Silbertiegelprobe 89. Goldtiegelprobe 103. Nickelprobe 119. Zinnprobe 141. Probe auf Lech 169.
 Schlämmen 9. 44.
 Schliegprobenahme 4.
 -waage 42.

- Schlösing's Gasofen 35.
 Schmelzen 14.
 Schmelzpunkte von Reagentien 50; der Elemente 184.
 Schöber'sche Zinkprobe 131.
 Schöpfprobe für Legirungen 7.
 Schraubstock 44.
 Schreibstifte für Glas u. s. w. 16.
 Schriffterz 101.
 Schwackhöfer's Gasprüfer 182.
 Schwärze 67.
 Schwarzkupfer, Probenehmen 6. Probe 64.
 Gaarmachen 65. Ansieden 68. 94.
 Nickelprobe 116.
 -machen 64.
 Schwarz'sche Kupferprobe 78.
 Schwarzzinn 139.
 Schweder'sche Nickelprobe 119.
 Schwedische Kupferprobe 69.
 Schwefelantimon 152.
 -blumen 49.
 -erden 168.
 ged. 152.
 -kies 49. 50; nickelhaltiger 116. Nickelprobe 122. Schwefelprobe 68. 170.
 -metalle, Lösen in Säuren 17. Zersetzung durch Bleioxyd 48. 124.
 -natriumprobe für Kupfer 81, Nickel 124, Zink 132.
 -proben 168. Unterharzer 187. Für Brennstoffe 170.
 -säureprobe für Blei 58.
 -saurer Eisenoxydul-Ammonium 167.
 -silber, Ansiedeprobe 86.
 -ungsmittel 49.
 -wasserstoff, Darstellungsapparate 17. Probe darauf 173.
 Sefström's Gebläseofen 36.
 Seifengold 101.
 Seifensiederäsche-Kapellen 41.
 Sichertrog 10. 102.
 Siebe 9. 44.
 Silber, als Reagens 49; ged. 83. In Platin 115. Reines 49.
 -amalgamprobe 93.
 -arseniat 157.
 -bäder, Goldbestimmung 105.
 -erze 83.
 -glanz 83.
 -krätzen, Tiegelprobe 89 (s. Krätzen).
 -kupferglanz 83.
 -laugenprobe 89.
 -legirungsprobe 93.
 -münzen 94.
 -proben 83. Unterharzer 186.
 -tiegelprobe 87.
 -wismuth 147.
 Sire's Silberfällapparat 97.
 Skarnitzel 44.
 Smaltpollen 115.
 Soda 48.
 Spanien, Silbertiegelprobe 88.
 Spanprobe 5. 7.
 Spec. Gew., von Zinnsteinbegleitern 140.
 Bei hydrostat. Silberproben 101. Der Elemente 184.
 Speckteintiegel 40.
 Speiskobalt 125.
 Spleissen 66.
 Spleisshaken 40. 67.
 -scherben 40. 77.
 Spratzen des Silbers 91.
 Spritzflasche 18.
 Sprödglasserz 83.
 Stahl, Goldprobe 106.
 Standard 43.
 Stärkekleister 51.
 Staubgoldprobe 106. 112.
 Steine, s. Leche.
 Stifte zum Schreiben auf Glas 16.
 Stockprobe 7.
 Stockscheere 44.
 Stolberg, galv. Kupferprobe 75.
 Stöpselmessflaschen 25.
 Storer's Bleiprobe 62.
 Strichprobe 94. 106.
 Sturzprobe 5.
 Sublimiren 15.
 Sublimiröfen 38.
 Sulfürprobe, für Kupfer 75, Nickel 124, Zink 128.
- T.**
- Tamm's Wismuthprobe 46.
 Tarnowitz, Bleiprobe 54.
 Tellur, beim Abtreiben von Werkblei 92.
 -silber 83
 -wismuth 145.
 Testasche, wismuthhaltig 146. 147.
 Thalliumpapier 132.
 Theilschaukel 3.
 Thermoelektrische Säulen 20. 73.
 Thon, feuerfester 39.
 Tiegel 39.
 -ofen 33.
 -probe 7. Für Silbererze 83. 84. 87.
 Für Golderze 103.
 -zangen 45.
 Titerstellung 23
 Titrirproben 1. 2. 23.
 Treiben 91.
 Trichter 18.
 Trockenpfanne 8. 44.
 -scheibe 8. 44.
 -schrank 8.
 Tupfprobe, für Legirungen 7, bei Maassanalysen 23.
 Tuten 34. 39. 41.
 -spur 41.
- U.**
- Uebermangansaures Kalium 51.
 Ullgreen's Wismuthprobe 147.

- Ungarn, Bleiprobe 58. Ausgleichdifferenz bei Gaarkupferproben 66. Spleissprobe 68. Ansiedeprobe 87. Goldwaschprobe 102. Goldsolutionsprobe 102. 104. Quecksilberprobe für Fahl-erze 148. Lechprobe 169.
- Unterharz (Rammelsberger Hütten), Bleiprobe 58. 186. Ansiedeprobe 87. Zusammenstellung der Probirmethoden 186.
- Urangelb 158. [186.]
 -oxydammonium 158.
 -pecherz 158.
 -proben 158.
- V.
- Varvicit 161.
 Verbrennungsofen, organ. 149.
 Verkohlung von Brennmaterialien 175.
 Verschlackungsprobe 84.
 -scherben 40.
- Vieille Montagner Zinkprobe 133.
 Volhard'sche Kupferprobe 76. Rhodan-silberprobe 96. 99. 112.
- Volt 20.
 Voltameter 20.
 Volumetrische Proben, s. Mäassanalyse.
 Vorlage 38.
 Vorwaage 42.
- W.
- Waage 10. 42.
 Wad 161.
 Wägen 10.
 Wägebenahe 3
 Walzwerk 44.
 für Goldproben 109.
 Wärmeeffecte 176. Absol. 177. Specif. 177. 178. Pyrometr. 177.
 -einheit 176.
 Waschprobe für Gold 102. Für Zinnerze Wasserbad 8. 44. [138.]
 -luftpumpe 18.
 -stoff-Glühapparate 77.
 -Superoxyd 51.
- Weeren's Probirofen 30.
 Weil'sche Kupferprobe 80.
 Weinstein 46.
 Weissbleierz 53. Bleiprobe 59.
- Weissnickelkies 116.
 -tellur 101.
 Welch's Gebläseofen 36.
 Welter'sches Gesetz 177.
 Werkblei 83. Probenahmen 6. Abtreiben 63.
 Werkzeuge 44.
 Wiborgh's Schwefelprobe 174.
 Wiessnegg's Gaswindofen 32. 35.
 Wildenstein's Schwefelprobe 173.
 Willemit 127.
 Windofen 33.
 Wismuth, ged. 145. Abtreiben 86. Goldprobe 106.
 -blei, Trennung 147.
 -glanz 145.
 -glätte 146. 147.
 -ocher 145.
 -probe 145.
- Y.
- Yen, Probenahme 7.
- Z.
- Zangen 45.
 Zehntel-Normallösungen 24. 96.
 Zersetzungstemperaturen v. Reagentien 50.
 Zink, als Fällungsmittel 50. Für Kupfer 71.
 Probe für silberhaltiges 86.
 -blende 127. Zinkprobe 128.
 -blüthe 127.
 -erze, Silberprobe 86.
 -oxydprobe 129.
 -proben 127. Unterharzer 186.
 -spath 127.
 -staub 138.
 -sulfürprobe 128.
- Zinn, Probe für silberhaltiges 86.
 -chlorür 51. Kupferprobe 80.
 -erze, Silberprobe 86. Waschprobe 105.
 -proben 138.
 -schlackenproben 141. 143.
 -stein 138. Goldhaltiger 102.
 -wismuth 148.
 -zwitter 138. 140.
 Zinnober 148. Probe darauf 150.
 Zugmesser 180.
 -ofen 33.
 Zwickprobe, für Legirungen 7.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

346916L
M