

### Polarisationsröhren aus Porzellan.

Von

Max Müller

Mittheilung aus dem chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.

Die Röhren, deren man sich zu polarimetrischen Arbeiten bedient, sind entweder aus Glas oder aus Metall gefertigt. Die Metallröhren haben den Vortheil grosser Dauerhaftigkeit, werden aber von manchen Flüssigkeiten angegriffen und können leicht durch Verbiegen eine nicht sofort bemerkbare Verkürzung erfahren; alle damit ausgeführten Polarisationen sind dann erheblich falsch. Bedenkt man, dass die 200 mm-Röhren, wie sie für die Zucker-Polarisationen allgemein im Gebrauche sind, schon durch die geringe Verkürzung von nur 0,2 mm, bei hochpolarisirenden Zuckern eine um 0,1 Proc. zu niedrige Polarisation ergeben können, so sieht man ein, dass Metallröhren trotz ihrer Dauerhaftigkeit doch beim Gebrauche eine äusserst sorgfältige Behandlung erfahren müssen, und dass trotzdem das unangenehme Gefühl der Unsicherheit ob der Richtigkeit der Resultate nie ganz ausgeschlossen bleibt. Diesen Fehler besitzen nun zwar Glasröhren nicht; sie werden weder von sauren noch alkalischen Flüssigkeiten störend angegriffen, noch liegt die Gefahr vor, dass ihre Länge sich plötzlich ändert.

Leider aber ist man beim Gebrauche der Glasröhren anderen Unannehmlichkeiten ausgesetzt. Die schönsten, auf ihre Genauigkeit geprüften und darum werthvollen gläsernen Polarisationsröhren zerspringen oft schnell, zuweilen auch erst nach längerem Gebrauche ganz plötzlich. Noch vor wenigen Tagen machte ich die unangenehme Entdeckung, dass von einem Dutzend Röhren, die ich vor Jahresfrist wohl verpackt an einen sicheren Ort gestellt hatte, nur der dritte Theil heil geblieben war.

Der Grund dieser Erscheinung liegt in der schlechten Kühlung der dickwandigen Glasröhren. Die Art der Herstellung bringt es, besonders bei dickwandigen Glasröhren, mit sich, dass die innere und äussere Wandung ganz verschieden gekühlt und darum

in einer starken Spannung zu einander stehen. Während die direct mit der Luft in Berührung stehende äussere Glasschichte sehr rasch erstarrt und erkaltet, kühlt das Innere in Folge der schlechten Wärmeleitung des Glases nur sehr langsam aus. Dieser Fehler kann nicht einfach dadurch beseitigt werden, dass man die Röhren in einem nur mässig temperirten Kühllofen auskühlen lässt. Mit einer solchen Kühlung, auch wenn sie doppelt und dreifach wiederholt wird, hat der Glasfabrikant zwar sein Gewissen beruhigt, die Waare an Haltbarkeit aber nicht gewonnen.

Bei allen dickwandigen Röhren des Handels steht die Oberfläche in starker Spannung zu der inneren Wandung. Jeder Glaser weiss, dass Wasserstandsröhren mit dem Diamanten äusserlich nicht geschnitten werden können; der Diamant kratzt nur, erzeugt aber keinen spiegelnden Sprung. Es ist eben die Oberfläche solcher Röhren in Folge der schnellen Kühlung in Hartglas verwandelt worden. Umgekehrt verhält sich die innere Wandung; die leiseste Berührung mit dem Diamanten genügt, um sofort an der Stelle die Röhre zu sprengen. Kleine Verletzungen der inneren Wandung, mit dem Auge gar nicht sichtbar, sind für die Röhre unfehlbar der Keim des Todes. Nach längerer oder kürzerer Zeit entsteht plötzlich ein die ganze Glasmasse hindurchgehender, die Röhre theilender Sprung. Es ist dieses der Grund, weshalb Wasserstands- und auch Polarisationsröhren so oft scheinbar ohne jeden Grund zerspringen. Beim Reinigen der Polarisationsröhren (Ausstossen mit Papier u. dgl.) sind nun aber geringfügige Verletzungen im Innern gar nicht zu vermeiden.

Man könnte diesen Übelstand vielleicht durch eine sehr rationelle Kühlung oder besser noch dadurch beseitigen, dass man durch die noch glühende Röhre einen Luftstrom bis zum Erkalten hindurchpresste, um auch die inneren Flächen mit einem Überzuge von Hartglas zu bekleiden. Indessen bleibt dies immer ein eigenes Ding; man kann auch dann einer Röhre nicht ansehen, ob sie halten wird oder nicht.

Des vielen Ärgers satt, den mir das Zerspringen der gläsernen Polarisationsröhren bereitete, habe ich versucht, Porzellanröhren

zu diesem Zwecke zu verwenden. Die mechanische Werkstatt von Frz. Schmidt & Haensch in Berlin hat mir vor mehreren Jahren aus eingesandten Porzellanröhren solche genau geschliffen und haben sich dieselben im Gebrauche so sehr bewährt, dass ich die Anschaffung solcher Röhren dringend empfehlen kann.

Die Porzellanröhren vereinigen die Vortheile der Metall- und Glasröhren in sich, sind jedoch frei von den gerügten Fehlern. Sie sind dauerhaft, können im Innern stark verletzt werden, ohne zu zerspringen, werden von Säuren und Laugen nicht angegriffen und haben dabei ein äusserst gefälliges Aussehen.

Die Porzellanröhren, welche ich benutze, sind innen und aussen glasirt und haben bei einem Durchmesser von 10 mm eine Wandstärke von 1,5 mm.

### Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

#### 1. Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie.

Von

C. Meineke.

[Fortsetzung von S. 232.]

#### Fällung durch Ammoniak. Beitrag zur Analyse der Minette.

Die Fällung der Eisenoxydgruppe durch Ammoniak wird man wohl kaum zu anderen Trennungen als zu der von Kalk und Magnesia benutzen. Sie wird also vorzugsweise bei der Analyse von Schlacken und kalkigen Eisenerzen in Verwendung kommen.

Für letztere ist die Minette in Rücksicht auf ihr ausgedehntes und mächtiges Vorkommen im Gebiete der oberen Mosel und auf ihre von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung für die Westdeutsche Eisenindustrie, ein typischer Vertreter. Für vorliegende Abhandlung ist sie insofern von besonderem Interesse, als bei ihrer Analyse der Eisenoxydgruppe Thonerde als ein nie fehlender Begleiter sich beigesellt und als deren Bestimmung eine für den Hochofenbetrieb wichtige und eine weit häufiger als bei der Untersuchung anderer Erze vorkommende Arbeit ist.

Sie ist auch der Gegenstand einer kürzlich von L. Blum (Z. anal. 27 S. 19) veröffentlichten Abhandlung geworden, welche wohl geeignet ist, eine recht grosse Ver-

wirrung herbeizuführen und in Folge dessen einer Richtigstellung bedarf.

Die am meisten übliche Methode der Analyse dieser und ähnlicher Erze ist die, dass durch Ammoniak Eisenoxyd + Phosphorsäure + Thonerde gefällt, der Niederschlag gegläht und gewogen und, nachdem die beiden ersteren anderweitig ermittelt sind, die Thonerde aus der Differenz bestimmt wird; dass ferner im Filtrate von der Eisenoxydgruppe Kalk und Magnesia in bekannter Weise als Oxalat und Phosphat gefällt werden.

Blum führt nun eine Reihe von Beispielen an, aus welchen hervorgeht, dass bei der Bestimmung von Thonerde, Kalk und Magnesia, in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, ausnehmend grosse Differenzen sich bekunden.

Es waren 3 verschiedenen Laboratorien je 14 fein gepulverte Eisenerzproben zur Analyse übergeben worden. Als mittleren Gehalt dieser 14 Proben fand

Laboratorium	I	II	III (Blum)
Eisen	33,20	32,99	32,96 Proc.
Thonerde	5,08	2,98	5,97 -
Kalk	15,22	16,23	14,63 -
Magnesia	1,11	1,27	0,86 -

In allen 3 Laboratorien war nach der Ammoniakfällung die Thonerde aus der Differenz, Kalk und Magnesia ebenfalls, wie oben kurz angegeben ist, bestimmt. In der Art der Ammoniakfällung lag aber ein Unterschied.

Blum (Laboratorium III) wandte folgendes Verfahren an: Die zur Abscheidung eines kleinen Mangangehaltes mit Bromwasser oxydirte Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. „War die Fällung vollständig eingetreten, dann wurden noch einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt, um sicher zu sein, dass ein merklicher Überschuss davon vorhanden sei.“ Es wurde selbstverständlich wohl beachtet, dass dieser Überschuss nicht allzu stark war. Nach kurzem Aufkochen ward, ohne den vorhandenen Ammoniaküberschuss zu berücksichtigen, abfiltrirt und ausgewaschen.“

In den Laboratorien I und II war dagegen der Ammoniaküberschuss durch anhaltendes Kochen verjagt worden.

Es ist nun nicht zweifelhaft, dass durch das Belassen und durch das Verjagen des Ammoniaküberschusses die aus den oben mitgetheilten Analysen ersichtlichen Differenzen der Hauptsache nach entstanden sind.

Blum rechtfertigt seine Methode durch folgende Überlegungen. Eine Salmiaklösung