

diesen Stellen schadhaft war und die Kupfervitriollösung mit dem Eisen in Berührung trat. Da wo sich auf dem Anstrich Kupferausscheidungen in Form kleiner Körnchen und Wärzchen bildeten, wies das Metall immer Roststellen auf, und es hat sich z. B. gezeigt, dass an Roststellen sich weit schneller metallisches Kupfer ausscheidet, als auf der bläulichen Walzhaut, die zunächst ziemlich lange unangegriffen bleibt. Die Versuche, die dahin zielen, Anstriche auf ihren Zusammenhang und ihre Undurchlässigkeit mittels Kupfervitriollösung zu prüfen, werden fortgesetzt und geschehen in der Weise, dass die Eisenplatten auf beiden Seiten gestrichen, so dass die Lösung möglichst lange eisenfrei bleibt, in die Lösung von 1 Gewichtstheil Salz auf 16 Gewichtstheile Wasser eingestellt und die angegebene Zeit darin belassen werden.

Zur Bestimmung des Silbers in den Muffelrückständen der Zinkdestillation.

Von Karl Sander.

Das Material, welches nach dem Abdestilliren des Zinks in den Muffeln zurückbleibt, enthält ausser einem grossen Theil des in den Zinkerzen enthaltenen Bleies das gesamte Silber und 20—30 Proc. unverbrannte Reductionskohle. Da diese Rückstände in modernen Zinkhütten einer Aufbereitung zwecks Wiedergewinnung von Blei, Silber und Kohle unterworfen werden, so ist es zur Beurtheilung des Wirkungsgrades der Anlage unerlässlich, den Gehalt an diesen Körpern zu kennen.

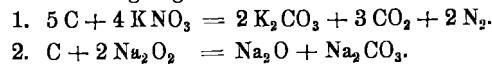
Während die Bestimmung von Blei und Kohle nach bekannten Methoden auszuführen ist und keine besonderen Schwierigkeiten bietet, gestaltet sich jedoch die Bestimmung des Silbers wegen der grossen Menge Kohle zu einer etwas umständlichen Operation. Es führen hier zwei Wege zum Ziele und zwar

1. die Ansiedeprobe, ohne vorherige Abscheidung der Kohle,
2. die Tiegelprobe, mit vorheriger Abscheidung der Kohle.

Bekanntlich giebt die Ansiedeprobe sehr genaue Resultate, dürfte jedoch, da sie viel Zeit und Material benötigt, nur in den Fällen angewendet werden, wo die Natur des zu analysirenden Materials die Tiegelprobe nicht zulässt. Aus diesen Gründen gab man der letzteren den Vorzug, und es fragte sich, da in diesem Falle die Kohle vorher abgeschieden werden muss, wie das am zweckmässigsten und schnellsten zu erreichen wäre.

Früher geschah dies im hiesigen Laboratorium in der Weise, dass 25 g des Materials im eisernen Tiegel unter öfterem Umrühren bis zum vollständigen Verbrennen des Kohlenstoffs erhitzt wurden. Da diese Behandlung ziemlich lange dauert ($\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde) und es wünschenswerth war, schneller zum Ziele zu gelangen, so habe ich versucht, die Kohle durch ein energischer wirkendes Oxydationsmittel zu verbrennen. Aus der Fülle letzterer Stoffe, die dem Chemiker zu Gebote stehen, wählte ich den Kalisalpeter mit einem Zusatz von Natriumsperoxyd. In genügender Menge zugesetzt, oxydiert diese Mischung die Kohle augenblicklich und vollständig, eine Explosion ist nicht zu befürchten.

Zur Berechnung der zur Verbrennung einer bestimmten Menge Kohle nöthigen Quantität beider Stoffe wurden folgende Gleichungen zu Grunde gelegt:



Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass 12 g C zur Verbrennung 80,08 g Salpeter oder 156 g Natriumsperoxyd benötigen. Bei der Annahme, dass die Rückstände 30 Proc. Kohlenstoff enthalten und 20 g für die Silberbestimmung in Angriff genommen werden, muss man also theoretisch, um vollständige Verbrennung zu erzielen, 40,04 g KNO₃ oder 78 g Na₂O₂ anwenden. Wie schon angegeben, gelangt eine Mischung beider Stoffe zur Anwendung und zwar enthält dieselbe 80 Proc. KNO₃ und 20 Proc. Na₂O₂.

Es wird nun in folgender Weise verfahren:

20 g des grob gepulverten Materials werden mit 50 g obiger Mischung gemengt und dann in kleinen Portionen (3—4 g) mittels eines metallenen Spatels in einen rothglühenden eisernen Tiegel¹⁾ eingebracht. Sobald die Anfangs etwas heftige Reaction beendigt ist, wird der Tiegel ins Feuer gestellt und sogleich die erforderliche Menge Fluss²⁾, dem ev. 10 g silberfreie Glätte beigemischt sind, zugeschlagen. Wenn die Masse ruhig fliesst, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, der erschmolzene silberhaltige Bleikönig von der Schlacke befreit und abgetrieben.

In 3 Proben Muffelrückständen wurde das Silber bestimmt und es wurden nach den 3 verschiedenen Methoden folgende Resultate erhalten.

¹⁾ Eine gute Bezugsquelle für eisernen Tiegel ist F. Massart-Higny, Chaudfontaine (Belg.).

²⁾ Nach V. Hassreidter bestehend aus: 14 Th. Soda, 8 Th. calc. Borax, 2 Th. Weinstein.

	I. g per t	II. g per t	III. g per t
Ansiedeprobe . . .	240,0	277,0	252,0
Methode durch Rüsten . . .	235,0	270,0	252,5
Sander'sche Methode . . .	238,5	273,0	255,0

Wie zu erwarten war, giebt die beschriebene Methode mit den 2 andern gut übereinstimmende Resultate und kann sie deshalb, da sie schneller auszuführen ist, bestens empfohlen werden.

Chem. Laboratorium der Société an. métallurgique de Prayon.

Ueber die Gehaltsbestimmung wässriger Flusssäurelösungen.

Von F. Winteler.

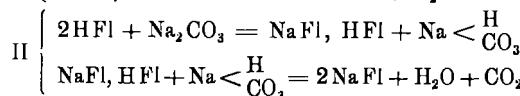
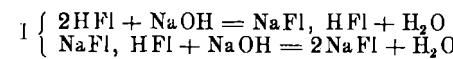
(Mittheilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach, Darmstadt.)

In den letzten Jahren haben die Flusssäure und die aus dieser hergestellten Salze eine erhöhte technische Bedeutung, speciell auch durch ihre Verwendung in der angewandten Elektrochemie, erlangt. Die Schwierigkeiten des Transportes von Flusssäure in Verbindung mit der Nothwendigkeit, dieselbe möglichst billig zu erhalten, nötigen viele elektrochemische Werke, sich die Flusssäure zur eigenen weiteren Verarbeitung selbst herzustellen. Es geschieht dies bekanntlich durch Destillation von Flussspath mit Schwefelsäure und Condensation der abziehenden Gase durch Wasser. So wird eine Säure von mehr oder weniger hohem Concentrationsgrade erhalten, welcher durch den Betriebschemiker ermittelt werden muss.

Versucht man nun den Gehalt dieser Lösungen an Flusssäure durch Titration zu bestimmen, so ergeben sich verschiedentliche Schwierigkeiten. Obwohl die Flusssäure die stärkste anorganische Säure darstellt, so sind doch Lackmus oder Methylorange zur Fixierung des Endpunktes bei der Neutralisation mit Normalalkali nicht verwendbar. Der Grund liegt in der Eigenthümlichkeit der Flusssäure, durch Anlagerung an Neutralsalze saure Salze zu bilden, und zwar lagern sich so viele Moleküle Säure an, als der Werthigkeit der betreffenden Base entspricht. Beispielsweise bilden sich: NaF_1 , HFl ; BaF_2 , 2HFl ; AlF_3 , 3HFl etc. Diese sauren Salze reagiren auf Methylorange und Lackmus in ähnlicher Weise, wie es starke organische Säuren, beispielsweise Essigsäure, thun. Methylorange geht von leuchtendem Roth allmählich in Gelbroth und bei fortschreitender Neutralisation ebenso allmählich in Gelb über. Sehr gut lässt sich dagegen Phenol-

phthalein als Indicator verwenden, indem die sauren Salze auf dasselbe entfärbend einwirken und die Rothfärbung erst eintritt, nachdem die sauren Salze in Neutralsalze umgewandelt sind und der erste Tropfen überschüssiges freies Alkali zugesetzt ist. Bei dieser Titration ist nur zu beachten, dass das zu verwendende Normalalkali frei von Carbonaten ist. Sind solche vorhanden, so lässt sich eine bleibende Röthung und eine scharfe Fixirung des Neutralisationspunktes wiederum nicht leicht bestimmen, denn freie Kohlensäure bedingt stets wieder die Entfärbung. Letztere bildet sich aber durch Einwirkung von saurem Natriumfluorid auf das Carbonat resp. Bicarbonat.

Folgende Gleichungen verdeutlichen die Vorgänge:



Ist das zu verwendende Normalalkali also kohlensäurehaltig, so wird eine bleibende Röthung erst eintreten, wenn die frei gewordene Kohlensäure durch weiteren Zusatz von freiem Alkali wieder als Monocarbonat abgesättigt ist. Dadurch sind Fehler in den Titrationsresultaten bedingt; denn vorerst entweicht ein unbestimmbarer Anteil der Kohlensäure in die Luft und sodann verbraucht die verbleibende Kohlensäure Alkali zur Absättigung.

Tabelle über den Gehalt wässriger Flusssäurelösungen bei 20° C.

Proc. HFl	Spec. Gew.	Grad Baumé	Proc. HFl	Spec. Gew.	Grad Baumé
1	1,003	0,5	26	1,092	12,0
2	1,007	1,0	27	1,095	12,4
3	1,011	1,5	28	1,098	12,7
4	1,014	2,0	29	1,101	13,1
5	1,018	2,5	30	1,104	13,4
6	1,023	3,0	31	1,106	13,7
7	1,027	3,5	32	1,109	14,1
8	1,030	4,0	33	1,112	14,4
9	1,035	4,5	34	1,114	14,7
10	1,038	5,0	35	1,117	15,0
11	1,041	5,5	36	1,120	15,4
12	1,045	6,0	37	1,122	15,7
13	1,049	6,5	38	1,125	16,0
14	1,052	7,0	39	1,127	16,3
15	1,055	7,5	40	1,130	16,5
16	1,059	8,0	41	1,133	16,8
17	1,062	8,4	42	1,136	17,2
18	1,066	8,8	43	1,138	17,5
19	1,069	9,3	44	1,141	17,8
20	1,072	9,7	45	1,143	18,1
21	1,076	10,1	46	1,146	18,4
22	1,079	10,5	47	1,149	18,7
23	1,082	10,9	48	1,152	19,0
24	1,086	11,3	49	1,154	19,3
25	1,089	11,7	50	1,157	19,5