

diesen Stellen schadhaf war und die Kupfer-
vitriollösung mit dem Eisen in Berührung
trat. Da wo sich auf dem Anstrich Kupfer-
ausscheidungen 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 me-
tallisches Kupfer ausscheidet, als auf der
bläulichen Walzhaut, die zunächst ziemlich
lange unangegriffen bleibt. Die Versuche,
die dahin zielen, Anstriche auf ihren Zu-
sammenhang 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 Ab-
destilliren des Zinks in den Muffeln zurück-
bleibt, enthält ausser einem grossen Theil
des in den Zinkerzen enthaltenen Bleies das
gesamte Silber und 20—30 Proc. unver-
brannte Reductionskohle. Da diese Rück-
stände in modernen Zinkhütten einer Auf-
bereitung 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 Ab-
scheidung der Kohle.

Bekanntlich giebt die Ansiedeprobe sehr
genaue Resultate, dürfte jedoch, da sie viel
Zeit und Material benöthigt, nur in den
Fällen angewendet werden, wo die Natur
des zu analysirenden Materials die Tiegel-
probe 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 er-
reichen wäre.

Früher geschah dies im hiesigen Labora-
torium in der Weise, dass 25 g des Materi-
als im eisernen Tiegel unter öfterem Um-
rühren 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 Natrium-
superoxyd. In genügender Menge zugesetzt,
oxydirt diese Mischung die Kohle augen-
blicklich 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:

1. $5\text{C} + 4\text{KNO}_3 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$.
2. $\text{C} + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass
12 g C zur Verbrennung 80,08 g Salpeter
oder 156 g Natriumsuperoxyd benöthigen.
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 vollstän-
dige Verbrennung zu erzielen, 40,04 g KNO_3
oder 78 g Na_2O_2 anwenden. Wie schon an-
gegeben, gelangt eine Mischung beider Stoffe
zur Anwendung und zwar enthält dieselbe
80 Proc. KNO_3 und 20 Proc. Na_2O_2 .

Es wird nun in folgender Weise ver-
fahren:

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⁾ einge-
tragen. Sobald die Anfangs etwas heftige
Reaction beendet 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 ersmolzene
silberhaltige Bleikönig von der Schlacke be-
freit 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 eiserne 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 Rösten . . .	235,0	270,0	252,5
Sanders'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.

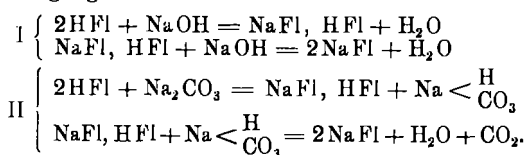
(Mittheilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach, Darmstadt.)

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, nöthigen 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 Fixirung 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: NaFl , HFl ; BaFl_2 , 2HFl ; AlFl_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-

phtalein 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 kohlenensäurehaltig, 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 Antheil 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