

trodenmetall von großem Einfluß. — An Nickelkathoden vollzieht sich die Reduktion von Ölsäure zu Stearinäsure.

Bei hydrolytischen Spaltungen wirken H⁺ oder OH⁻-Ionen als Katalysatoren. Die katalytische Wirkung der Säuren ist fast stets eine Wirkung ihrer H⁺-Ionen. Anwendung findet sie bei der Bildung von Stärkezucker und Dextrin aus Stärke, bei der Bildung von Invertzucker aus Rohrzucker, bei der Spaltung der Fette für die Kerzenfabrikation.

Die Hydroxylionen bewirken den Zerfall des Eiweiß in Albumosen beim Kochen mit Alkalien. In ähnlicher Weise wirken H⁺-Ionen, sowie Pepsin und Trypsin auf das Eiweiß.

Von den durch Fermente bewirkten Reaktionen stellen die alkoholischen Gärungsprozesse wohl die älteste praktische Anwendung der Katalyse dar. Durch die Arbeiten von Buchner ist gezeigt worden, daß es sich hier um reine Fermentwirkung handelt, und daß die Gärung nicht an die Lebenstätigkeit der Zelle geknüpft ist. Außer der alkoholischen finden noch die Milchsäure- und die Buttersäuregärung technisch Anwendung. — In letzter Zeit versucht man, die Spaltung von Fetten technisch auszuführen mit Hilfe von fettspaltenden Fermenten. Dies Verfahren würde vor dem Autoklaververfahren namentlich den Vorzug haben, daß die Fettsäuren heller bleiben.

Platin bewirkt die Bildung von ameisen-saurem Ammonium aus CO und NH₃, bei höherer Temperatur die Bildung von HCN.

Zur Einführung von Cl dienen Jod, Antimonchlorid, Molybdänpentachlorid, Eisenchlorid als Überträger.

Kampfer bewirkt die Vereinigung von SO₂ und Cl zu Sulfurylchlorid. Bei Kondensationen benutzt man Schwefelsäure, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid u. dgl. zur Einleitung und Durchführung der Reaktion. Ob es sich hier aber um rein katalytische Wirkungen handelt, ist zweifelhaft. Die Bildung von Äthyläther und Alkohol durch Schwefelsäure ist jedenfalls katalytisch.

Kupfer und Kupferverbindungen wirken katalytisch bei der Elimination der Diazogruppe nach Sandmeyer. Kupferchlorür vermittelt die Bildung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und CO nach Gattermann. Kohle bewirkt die Vereinigung von CO und Cl zu Phosgen.

Nachteilig sind viele katalytisch bewirkte Zersetzung, z. B. die des Wasserstoffsuperoxyds und der Schießbaumwolle.

Zum Schluß möchte ich hinweisen auf die Fälle, in denen eine Anwendung der Katalyse besonders vorteilhaft erscheint.

Zunächst bei den Reaktionen, bei denen Körper in Frage kommen, die gegen Wärme und stark wirkende Agenzien empfindlich sind. Ähnlich wie in der lebenden Zelle die kompliziertesten Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur und ohne heftig wirkende Stoffe durch Fermente vollzogen werden, wird man vielleicht auch in der Technik allmählich dahin gelangen, solche Reaktionen durch Katalysatoren zu ermöglichen.

Sodann wird man in den Fällen, wo mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen, die gewünschte Reaktion katalytisch beschleunigen können und so die Ausbeute verbessern. Auch in den Fällen, wo mehrere Isomere nebeneinander entstehen, wird man die Bildung einer bestimmten Isomeren katalytisch begünstigen können.

Endlich wird man vielleicht auch die negative Katalyse verwerten können, um leicht zerstzliche Körper haltbar zu machen, oder nachteilige Reaktionen zu unterdrücken.

Über Probenehmen in metallurgischen Betrieben.

Von EDUARD JUON, Chefchemiker.

(Eingeg. d. 9./8. 1904.)

Vor Jahr und Tag beklagte sich an dieser Stelle¹⁾ ein Herr Kollege von der chemischen Industrie darüber, „daß man die chemischen Laboratorien immer noch, auch in größeren Werken, als notwendige Übel betrachtet, welche viel kosten und nichts einbringen“. Es mag uns Hüttenchemikern vom egoistischen Standpunkt aus gewissermaßen tröstlich sein, daß es selbst in der chemischen Industrie in dieser Hinsicht nicht viel besser zu stehen scheint, als in der metallurgischen. In der Fachliteratur des Metallwesens werden von Zeit zu Zeit Tatsachen von erwiesenermaßen falschen Analysenresultaten, — Beispiele von Analysendifferenzen bei von verschiedenen autoritativen Seiten ausgeführten Untersuchungen ganz gleicher Materialien vorgeführt; auch fehlt es nicht an Beispielen von „Ungezümmigkeiten“ in den Beziehungen zwischen dem mechanischen Verhalten der Materialien und ihrer chemischen Zusammensetzung.

Wenn neben solchen Angaben und Feststellungen in der Fachliteratur auch nicht gerade die Ansicht ausgesprochen wird, daß im großen und ganzen die chemischen Untersuchungen für das Gelingen metallurgischer Betriebe nicht von Bedeutung sind, so wird von den sie lesenden Fachmännern doch oft gerade diese Ansicht in solche Angaben und Feststellungen hineininterpretiert. Es gehört nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit, solchen Behauptungen die Spitze zu bieten oder gar im allgemeinen die Bedeutung chemischer Kontrollen und Untersuchungen in metallurgischen Betrieben zu erörtern. Es soll im folgenden nur eine solchen chemischen Untersuchungen vorausgehende „Nebenarbeit“ besprochen werden, welche — in der Regel zu wenig beachtet — eine ganze Reihe von Fehlerquellen in sich schließen kann, — Fehler, die an sich schon genügen würden, den Ruf über die Bedeutung chemischer Arbeiten bei Überwachung metallurgischer Prozesse zu untergraben. Das ist die „Nebenarbeit“ der verschiedenen Probenahmen in der Praxis metallurgischer Betriebe.

Wohl in den meisten, besonders aber in den kleineren Hüttenwerken hat sich der Brauch

¹⁾ Diese Z. 1902, 78.

eingebürgert, das Betriebslaboratorium mit schon fertigen, bis zu einem gewissen Grade zerkleinerten Proben zu beschicken. Während die Proben selbst auf dem Stapelplatz, in der Gießhalle usw., kurzum im Betriebe, angeblich einer größeren Menge Material, gewöhnlich durch Meister oder ältere Arbeiter entnommen werden, beschränkt sich die Arbeit des Chemikers darauf, aus den kleinen, schon zerfeinerten Probe eine Durchschnittseinwage zu nehmen und solche zu untersuchen. Durch ein derartiges Verfahren wird der Chemiker von vornherein jeglicher Verantwortung für die Richtigkeit seiner Probe enthoben, denn vor allem ist hierdurch sowohl jedem an der Analyse interessierten Teile, als auch dem Chemiker selbst die Berechtigung zu erkannt, sich nötigenfalls auf die Möglichkeit einer unrichtigen Probenahme zu berufen.

Eine Probeentnahme durch den Betriebsmeister oder Arbeiter aus größeren Posten von Materialien ist aber auch aus dem Grunde nicht immer statthaft, weil meistens die Herren an einem bestimmten Analysenresultate persönlich interessiert sind. Hauptsächlich ist es aber die Schwierigkeit einer richtigen Probenahme an und für sich, welche die Anwesenheit eines Chemikers oder eines von ihm beauftragten und instruierten Gehilfen bei der Vornahme derselben unbedingt erfordert.

Es sollen nun an Hand einiger aus der Praxis gegriffener Beispiele die große Bedeutung und die Schwierigkeit einer richtigen Probenahme, sowie die verschiedenen hierbei speziell in der Praxis in Betracht kommenden Punkte besprochen werden.

Abgesehen von Gasen und Wässern, die am Schluß kurz erwähnt sein sollen, lassen sich die für metallchemische Laboratorien typischen Materialien vom rein äußerlichen Standpunkte der Probenahme aus in zwei große Gruppen scheiden: 1. die in roher Stück- oder Pulverform auftretenden und 2. die geschmolzenen, starren, resp. erstarrten Körper. Bei ersteren kommen hauptsächlich die Rohmaterialien, — also vor allem Erze, sodann Zuschläge, Feuerungsmaterialien usw. in Betracht; in die zweite Gruppe fallen alle die einen Umschmelzungsprozeß bereits durchgemacht habenden Produkte, also Metalle, Steine, Speisen, Schlacken. Diese zweite Gruppe lässt sich, wie man sieht, ohne weiteres in mehr oder minder reine Metalle, also duktile, und in Metallverbindungen, d. h. zumeist spröde Körper teilen. Hat man die Metalle der zweiten Gruppe in feuerflüssigem Zustand vor sich, so ist die Probenahme beider Untergruppen unter gleichem Gesichtspunkte zu betrachten; sind sie jedoch bereits erstarrt, so gehört die zweite Untergruppe, d. h. die spröden Metallverbindungen, was ihre Probenahme anbetrifft, in die gleichen Verhältnisse wie die erste Hauptgruppe, die Erze usw. Jede der zwei Hauptgruppen beansprucht ganz verschiedene Rücksichten bei dem Probenehmen. Während die erste Gruppe hinsichtlich der Probenahme mit den Materialien fast aller anderen chemisch-industriellen Betriebe wohl vieles Gemeinsame aufweist, ist die Untersuchung der zweiten Gruppe speziell den metallurgischen Betrieben eigentümlich.

Ch. 1904.

Bei Analysen von Erzen, Zuschlägen, Brennmaterialien handelt es sich in der Praxis gewöhnlich um zweierlei verschiedene Fragen: entweder muß die Zusammensetzung unmittelbar für Betriebskalkulationen ermittelt werden, — also zwecks nachheriger Berechnung der Ausbeute, oder zwecks Zusammensetzung des Möllers usw., — oder aber es muß die Zusammensetzung im Verein mit dem Lieferanten zwecks Preisberechnung der gelieferten Ware bestimmt werden, wobei es gewöhnlich wichtig ist, ob der Gehalt an einem bestimmten Bestandteile eine gewisse Grenze nicht über-, resp. unterschreitet. Am zweckmäßigsten und einfachsten gestaltet sich das Probenehmen im ersten Falle unmittelbar vor Einsatz der Materialien in die Öfen; im zweiten während des Ausladens aus den Waggons auf den Stapelplatz. Beim Ausladen von Waggons entnimmt man Proben mit einer größeren Schaufel und an verschiedenen Stellen jedes Waggons von der Oberfläche, aus der Mitte und vom Boden und sammelt sie in einem bereitstehenden Kasten. Die so genommene Probe wird nun in einem am besten eigens im Laboratorium hierzu vorhandenen Kollergange (oder Mörsermühle) zerkleinert, hierauf auf eine gußeiserne Platte ausgeschüttet, um auf übliche Weise durch Verjüngung weiter geteilt, gemischt und wieder geteilt zu werden. Die gewonnene größere Probe wird in einem gut schließenden und bezeichneten Glase — bei wichtigen Proben versiegelt — aufbewahrt. In amerikanischen Betrieben werden Proben beim Ausladen aus Waggons mechanisch (maschinell) genommen. Soviel mir bekannt, bewährt sich dies nicht immer, und wird diese Methode in Europa nicht in größerem Maße zur Anwendung gebracht. Es ist in vielen Hüttenwerken — besonders wohl in Kupfer-, Zink-, Bleihütten, seltener in Eisenwerken — üblich, Erzproben für den Betrieb nicht, wie es am sichersten wäre, aus den Möllerästen zu nehmen, sondern der Zeitersparnis wegen aus den zum Ofen fahrenden Wagonets („Hunden“), während dieselben auf den Fairbanes verwogen werden. Die Proben werden in solchem Falle von der Oberfläche des Wagonets genommen und untereinander gemischt. Unter Umständen erhält man auf diese Weise ja ganz gute Durchschnittsproben, nur dürfen die Wagonets vor der Wage keinen großen Weg zurückgelegt haben, denn bei gewisser Naturbeschaffenheit der Erze könnte unterwegs durch die Erschütterungen beim Fahren bis zu einem gewissen Grade eine Scheidung nach dem spez. Gewicht stattfinden. Einen Fall, in dem eine solche Scheidung in augenfälliger Weise vor sich ging und viele Fehlschlüsse verursachte, erlebte Verf. in einer der größten russischen Kupferhütten (Bogoslowsker Kupferhütte, Gouvernement Perm). Der betreffende Hütte wurde das Erz von den 15 km weit entfernten Gruben in kleinen Waggons per Schmalspurbahn zugeführt. Vor dem Einladen in die Waggons nahm die Grubenverwaltung aus jedem Brandhaufen mehrere Proben; nach Eintreffen im Hüttenbahnhof nahm die Hüttenverwaltung ebenfalls Proben, und zwar von den Oberflächen eines jeden Waggons. Ein Brandhaufen enthielt 5—600 t Erz; ein kleiner

Waggon enthielt ca. 6—7 t; also wurde ein Brandhaufen in ca. 100 Waggons verladen. Die Probe aus dem Waggon wurde mit der Schaufel stets von drei verschiedenen Stellen der Oberfläche genommen, und stellte somit diese Probe eine aus $3 \times 100 = 300$ verschiedensten Teilen des Inneren und Äußeren eines Brandhaufens stammende Durchschnittsprobe dar. Man sollte meinen, daß der Durchschnitt ein ziemlich richtiger war. Beim Vergleich der Resultate der Gruben- und Hüttenproben ergaben sich jedoch ganz bedeutende Differenzen, so sei z. B. eine größere Resultatenreihe bei Erzen verschiedener Provenienz herausgegriffen:

Erz aus der Grube	Anzahl d. Brandhaufen	Anzahl entspr. Waggons	In den Waggonproben % Cu	In den Proben a. d. Brandhaufen % Cu
Baschmakow	9	225	3,65	4,18
Rachette . .	12	484	4,36	4,84
Frolowski .	11	341	5,07	6,18
Wassiljew .	3	84	8,13	9,45
Durchschnitt	35	1134	4,68	5,50

Also in den Waggonproben um 14,8% Kupfer vom Gesamtgehalte weniger! Und zwar enthielten die Waggonproben a u s n a h m s l o s weniger Kupfer. Da die Analysen alle in demselben Laboratorium ausgeführt wurden, so wurde dem Verf. der Fall zur Begutachtung vorgelegt, und es erwies sich hierbei die vollkommene Unzulänglichkeit der Waggonprobe. Das Erz besteht nämlich aus Kupferkies (Chalcopyrit), welcher in Form von feineren Partikelchen in die Gangart eingesprengelt ist. Nun ist aber Chalcopyrit von großer Sprödigkeit und von größerem spez. Gewicht als die Gangart. Beim Aufladen und Fahren brachen Chalcopyritpartikel aus und reicherten sich gewissermaßen am Boden des Waggons an. Da die Waggonproben aber alle von den Oberflächen des Waggons entnommen wurden, waren sie sämtlich kupferärmer als der Durchschnitt. Dies wurde auch durch direkten Versuch ermittelt: es wurden beim Ausladen der Waggons von Frolowskierz von 100 Waggons je eine Probe von der Oberfläche und je eine vom Boden des Waggons genommen. Man erhielt:
 In den 100 Oberflächenproben (im Durchschnitt)
 — 5,22% Cu,
 in den 100 Bodenproben (im Durchschnitt)
 — 5,89% Cu.

Ferner wurden Proben von feinen zerstückelten Erzen in Holzkisten getan und diese durch längere Zeiten geschüttelt. Hierbei war die Anreicherung noch auffälliger, so daß es beinahe aussah, daß sich ein systematisches Anreicherungsverfahren auf dieser Basis ausarbeiten lassen würde. Der Fall ist genauer erörtert worden, weil er dem Verf. auch für zahlreiche andere Erzprobenahmen lehrreich zu sein scheint.

Chemische Proben von Erzen, Zuschlägen werden häufig, Proben von Brennmaterialien seltener in Lieferungsverträgen vorgesehen. Es müßte hierbei, um späteren Zerwürfnissen vorzubeugen, in den betr. Verträgen unbedingt auch

ein genauer Modus für die entsprechenden Probenahmen vorgeschrieben werden. Deshalb dürfte es sehr zweckmäßig sein, bei Aufstellung solcher Lieferungsverträge jedesmal auch den Chemiker als Sachverständigen beizuziehen. Es dürfte sich durchaus empfehlen, bei Vornahme solcher Probenahmen die Anwesenheit von Vertaltern (am besten Chemikern) beider interessierten Teile zu verlangen. Nur durch eine solche Abmachung wird ein unparteiisches Probenehmen gewährleistet. Die hierbei in Betracht kommenden Reisekosten dürften in der Regel verhältnismäßig gering sein. Es ist Verf. aus der Praxis besonders ein Fall erinnerlich, in dem ein größeres oberschlesisches Martinwerk Schmiedeberger Magneteisensteine bezog. Der Preis derselben stand laut Kontrakt in Abhängigkeit vom Metallgehalte und wechselte von 0,1 zu 0,1% Fe. Ein Probennahmemodus war im Vertrag nicht ausgemacht, und wurden Proben sowohl vom Lieferanten als vom Abnehmer am Ort ihrer Zugehörigkeit genommen. Aus Mißverständnissen und Differenzen kam man nicht heraus, bis man überblickte, daß das Probenehmen abwechselnd, einmal in der Grube, das andere Mal in der Hütte, jeweilen in Anwesenheit beider Parteien vorzunehmen sei. Die Probe wird an Ort und Stelle erst im Kollergang und dann im großen Laboratoriumsmörser zerkleinert, hierauf eine gut durchgemischte Partie derselben in vier Teile geteilt: Zwei Teile werden in zwei Gläsern durch Siegeln beider Parteien verschlossen und in den zwei Laboratorien aufbewahrt; je eine von den zwei anderen Proben gelangt in jedem der Laboratorien zur Untersuchung. An vorausbestimmten Tag und Stunde werden die beiden Resultate per Post gegenseitig zugeschickt. Beiderseitig anerkannt wird der Durchschnitt der beiden Resultate. Sollte jedoch die Differenz zwischen den beiden mehr als $\pm 0,5\%$ Fe betragen, so führt Fresenius eine Schiedsanalyse aus, der sich beide zu fügen haben. Obgleich keine Prüfungsmethode vereinbart wurde (was ja natürlich sonst nur zu empfehlen wäre), und die Untersuchungsarten den Usancen beider Laboratorien entsprechend, tatsächlich Verschiedenheiten aufwiesen (in einem wurde das Titer von Kaliumpermanganat auf Blumendraht, im anderen auf Mohrsches Salz gestellt), so waren trotzdem jahrelang keine Schiedsanalysen mehr nötig. Durch den Ausfall von Schiedsanalysenkosten, sowie Pönzaufwendungen machten sich die von beiden Seiten getragenen geringen Reisekosten vollauf bezahlt. Man sieht hieraus, daß die Differenzen vor der Abmachung ausschließlich in falscher, resp. verschiedener Probenahme ihren Grund hatten. Ein ganz ähnlicher Fall ist Verf. bei Lieferung von englischem Ferromangan an eine Firma in Polen bekannt. Die Fälle dürften aber typisch sein. Auch bei Ausführen von Proben desselben Materials von verschiedenen Chemikern dürfte die Ursache der Differenzen nicht immer in Verschiedenheiten der angewandten Methoden, sondern nur zu oft in der Abwesenheit einer einheitlichen Probenahme des (besonders bei Metallen) nie ganz homogenen Materials zu suchen sein. Ferner ist es bei Aufstellung von

solchen Verträgen unumgänglich notwendig, festzustellen, ob das Material in dem Zustande untersucht werden soll, in welchem es angeliefert wurde, auch ohne Rücksicht auf seinen Feuchtigkeitsgehalt usw., oder aber ob es vorher getrocknet und sozusagen auf Normalverhältnisse gebracht wird. In letzterem Falle aber müßte von dem Gewicht der Lieferung das Gewicht des ermittelten Wassers abgezogen werden, wenn anders eine Willkür hierin vermieden werden soll. Ja, selbst die so einfach scheinende Bestimmungsart von hygroskopischem Wasser sollte präzise vereinbart werden: viele Erze (und zwar mehr, als gemeinhin angenommen wird) sollten nur über Schwefelsäure getrocknet werden, da oft schon bei Erwärmung unter $+100^{\circ}$ Oxydations- und Reduktionsvorgänge mitspielen. Besonders wichtig scheint die Ermittlung der Feuchtigkeitsverhältnisse bei den sehr hygroskopischen Brennmaterialien Koks, Holzkohle und anderen, bei welchen noch ihre Absorptionsfähigkeit Gasen gegenüber hinzutritt. Diese Fragen hängen innig mit der Frage über Probenahmen zusammen und

ihre Nichtberücksichtigung hierbei gibt ebenfalls oft Grund für lästige Analyseunterschiede. Neben bemerkt, ist eine ständige chemische Kontrolle über Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalte offen daliegender Materialien oft von großer Wichtigkeit und ist zuweilen imstande, Anormalitäten im Betriebe, scheinbare Fehlbeträge oder Überschüsse auf dem Platze zu erklären, zumal die Feuchtigkeitsgehalte im Zusammenhange mit sehr verschiedenen Faktoren wechselnde Größen zeigen. Nicht nur der Charakter des Materials an und für sich, sondern vor allen Dingen Wind und Wetter, Jahreszeit und Lagerungsdauer üben hier gewichtige Einflüsse aus. Es sei z. B. hier eine Übersicht über Feuchtigkeitsverhältnisse von so beständigen Materialien wie Braun- und Roteisenerzen wiedergegeben, die einem Eisenwerke im nördlichen Ural („Nadeshdinski Sawod“ 1902) zugeführt wurden. Allerdings sei bemerkt, daß das Klima ein äußerst rauhes und stark wechselndes ist. (Monatliche Durchschnittstemperaturen schwankten 1902 von $+22,3^{\circ}$ bis $-24,5^{\circ}$ bei entsprechend vielen Niederschlägen.)

Monat	Auerbacher Roteisenerz						Woronzower Martit					
	Stückerz			Feinerz			Stückerz			Feinerz		
	Anzahl unters. Wagg.	H ₂ O hygr.	Fe i. trock. Erz	Anzahl unters. Wagg.	H ₂ O hygr.	Fe i. trock. Erz	Anzahl unters. Wagg.	H ₂ O hygr.	Fe i. trock. Erz	Anzahl unters. Wagg.	H ₂ O hygr.	Fe i. trock. Erz
Januar	150	4,58	62,00	360	5,90	59,55	5	4,01	—	20	3,61	—
Februar	140	4,03	62,16	381	6,03	59,19	20	4,31	49,80	36	8,32	48,13
März	106	6,78	61,98	181	7,26	59,49	22	11,08	51,92	80	14,97	47,93
April	100	7,50	59,68	360	8,53	58,30	38	11,88	52,80	120	15,03	48,50
Mai	115	4,39	62,19	523	6,14	59,41	1	5,47	49,44	20	8,47	48,55
Juni	143	2,44	62,26	379	6,10	59,61	—	—	—	—	—	—
Juli	155	2,12	63,27	472	4,09	60,34	52	1,28	54,40	34	3,96	45,63
August	122	3,38	64,62	335	5,69	61,26	118	3,23	52,80	33	6,92	47,06
September	38	5,05	—	217	5,41	59,17	162	6,14	53,25	41	8,48	49,12
Oktober	106	4,12	62,13	300	6,13	59,44	148	3,24	52,16	98	5,90	47,91

Man sieht den Einfluß der Jahreszeit. In den (tonhaltigeren) feinen Erzen bedeutend höhere Schwankungen (3,6—15,0) im H₂O-Gehalte. Parallel hiermit wurden Aufzeichnungen über Luftfeuchtigkeit und Niederschlagsmengen geführt. Es ergaben sich interessante Relationen, würde aber zu weit führen, sie hier näher zu erörtern. Aus feuchteren Materialien Durchschnittsproben zu nehmen, ist weit schwieriger, als aus trockeneren; nicht nur der größeren Adhäsion wegen, sondern auch weil ein in Stapeln lagerndes Material durch Niederschläge oft ganz bedeutend chemisch verändert wird, und zwar auf Kosten seiner Gleichmäßigkeit in der Richtung von der Oberfläche zum Zentrum. Besonders groß wird die Veränderung in vorgerösteten Erzen (Blenden, Kiesen, Spaten u. a.), wie ja chemisch leicht erklärbar und auch durch direkte Versuche oft genug festgestellt worden ist. Das wird bei einer Probenahme aus Stapeln und Brandhaufen stets berücksichtigt werden müssen. Am schwierigsten ist die Entnahme einer wichtigen Durchschnittsprobe aus großen Stapeln großstückiger Materialien. Eine Probe, bestehend aus von der Oberfläche des Stapels entnommenen Próbchen, wie sie nicht selten ausgeführt wird, hat manchesmal gar keinen und

meistens nur geringen Wert. Am zuverlässigsten ist die Probe, die durch kreuzweises Durchgraben zweier bis zum Boden des Stapels gehenden Gräben und Verjüngen des hierdurch erhaltenen Gutes gewonnen wird, doch sind die Kosten einer solchen Probe stets recht bedeutend. Ist die Oberfläche des Stapels einigermaßen eben, so kann eine Durchschnittsprobe — vereinfacht — aus an verschiedenen Enden der Oberfläche zu grabenden bis auf den Grund gehenden kleinen Schächten gewonnen werden. Hierbei wird die Probe desto genauer ausfallen, je näher die einzelnen Schächte zueinander liegen, und je gleichmäßiger das Material an und für sich beschaffen ist.

Die für den Betrieb sehr wichtigen Proben von Schlacken, Roh- und Konzentrationssteinen, Speisen und anderen in feuerflüssigem Zustand gewonnenen und bald erstarrenden Metallhalb- und Abfallprodukten sind, was ihre Entnahme anbetrifft, im allgemeinen unter den gleichen Gesichtspunkten zu betrachten, nur selten aber erreicht ihre Menge die Menge der anlieferbaren und aufgestapelten Rohmaterialien. Die Operation vereinfacht sich hingegen sehr, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, Proben im Betriebe und im flüssigen Zustande zu nehmen. Dann

werden entsprechende Proben gewöhnlich mit einem Löffel entweder aus dem geschmolzenen Bade (jedoch stets von verschiedenen Stellen desselben) oder zweckmäßig während des Abstichs aus dem herausfließenden Strahle geschöpft und nach dem Erkalten zerkleinert. Aber auch hierbei hat man mit Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung zu rechnen, weshalb es notwendig ist, während des Abstichs mehrere malen zu schöpfen. Zur Illustration der Tatsache, daß selbst bei hoher Temperatur (in dünnflüssigem Zustande) und bei gleichem Möller erzeugte Steine und Schlacken in ihren Metallgehalten stets bedeutende Schwankungen aufweisen, seien ein paar Beispiele aus dem Betriebe 1903 der schon genannten Bogoslawsker Kupferhütte herausgegriffen: 1. Bei unverändertem Möller und auch bei gleichbleibenden sonstigen Verhältnissen wurden aus dem Schachtofen IX im Laufe eines Tages in unmittelbar aufeinander folgenden Abstichen Kupfersteine von folgender Zusammensetzung erhalten:

I.	um 8.15 Uhr morgens Stein mit	27,89% Cu
II.	, 11.40 , mittags	28,40 "
III.	, 3.00 ,	26,13 "
IV.	, 8.15 , abends	24,61 "
V.	, 12.30 , nachts	24,99 "
VI.	, 4.15 , morgens	25,70 "
VII.	, 8.30 ,	27,08 "

2. Aber auch an jedem einzelnen Abstich für sich allein ist die Zusammensetzung fast nie ganz gleichmäßig, was beim Probenehmen zu berücksichtigen ist. So wurden von mehreren Abstichen nicht nur die Durchschnittsproben, sondern auch die zu Beginn, in der Mitte und am Schluß des Abstichs geschöpften Próbchen extra für sich untersucht.

Proben genommen:	Ofen I	Ofen II	Ofen III	Ofen IV	Ofen V
bei Beginn des Abstichs . . % Cu	31,77	31,23	31,20	34,96	29,51
in der Mitte des Abstichs a) . . % Cu	31,98	31,85	32,06	35,08	30,16
in der Mitte des Abstichs b) . . % Cu	32,06	31,86	31,89	35,31	30,23
am Schluß des Abstichs . . % Cu	32,48	31,94	32,06	35,80	30,38
In der Durchschnittsprobe (berech.)	32,33	31,76	31,98	35,11	30,20
schnittprobe (berech.)	32,27	31,72	31,80	35,29	30,07

Am bedeutendsten sind die Schwankungen bei Beginn des Abstichs. Jedenfalls ersieht man aus dem Beispiel, daß der ermittelte Durchschnittsgehalt dem berechneten bedeutend näher steht, als dem zu Anfang, in der Mitte oder zum Schluß des Abstichs ermittelten. Folglich steht die mehrmals geschöpfte Probe der Wirklichkeit am nächsten. (Sämtliche Bestimmungen wurden elektrolytisch ausgeführt und durch Kontrollproben bestätigt.) 3. Schließlich seien noch einige interessante Schlackenuntersuchungen angeführt. Es werden bei Verarbeitung von Kupfer auf sogen. „Weißstein“ (mit 65% Cu) in der Bessemerbirne zum Schluß die darüberstehenden Schlacken vorsichtig in eine Tümpelform abgegossen. Diese Tümpel wurden nun

nach Erstarren durch die Querschnittsebene geschnitten und in horizontalen Schichten (wie die Skizze andeutet) von je 5—7 cm zu je 5—7 cm untersucht. Bei solchem Abgießen ist es nötig zu vermeiden, daß sich am Boden des Tümpels kleine Mengen von kupferreichen Schlacken (resp. mehrere Tropfen Weißstein) ansammeln so daß im

Betriebe die unteren Schlackenpartien stets aufgehoben und nochmals eingeschmolzen werden. Die Analysen ergaben:

	% Kupfer in Schlackentümpel			
	I	II	III	IV
Horiz. Zone 1.	0,22	1,12	0,18	0,76
2.	0,36	0,46	0,18	0,16
3.	0,24	0,48	0,19	0,18
4.	0,30	0,36	0,22	0,18
5.	0,16	0,37	0,20	0,14
6.	0,34	0,34	0,16	0,16
7.	0,20	0,44	0,26	0,20
8.	0,44	1,40	0,20	0,12
9.	0,48	1,20	0,20	0,12
10.	0,74	2,03	0,26	0,60
11.	0,78	2,89	0,22	2,73
12.	0,28	3,63	0,36	7,03
13.	46,95	42,61	53,08	57,69

Nr. II war eine dickere, Nr. I und III dünnflüssigere Schlacke. In den Reihen II und IV ist die Anreicherung in der Bodennähe auffallend. Die Kupferanreicherung an der Oberfläche läßt sich dadurch erklären, daß während des Abgießens die Abkühlung von der Oberfläche bei den ohnehin zähflüssigeren Schlacken schneller vor sich ging, und die zuletzt kommenden reicheren Schlacken sich in der erkaltenden Oberflächenschicht mechanisch zu verwickeln begannen. Die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe aus so einem Schlackentümpel gestaltet sich sehr schwierig.

Ganz einfach ist das Probenehmen aus trockenen granulierten Schlacken. Mit einem Stechheber, der in verschiedenen Richtungen ins Material eingeführt wird, lassen sich aus größeren Mengen selbst sehr ungleichmäßig zusammengesetzter Schlacken richtige Durchschnittsproben erlangen. Solch eine Art läßt sich natürlich auch für andere gleichartige Materialien anwenden, wie z. B. für trockenen Formsand usw.

Probenahmen bei geologischen Aufnahmen oder im Bergwerksbetriebe sollen hier keiner Betrachtung unterzogen werden. Jedenfalls aber sind Einzelproben aus Gängen, sowie Proben aus Bohrlöchern nicht als Durchschnittsproben zu bezeichnen und tragen eher den Charakter von Stichproben. Doch treten auch hierbei Eigentümlichkeiten auf, die eine spezielle Beschreibung wohl verdienten.

(Schluß folgt.)