

# Verein deutscher Chemiker.

## Richard Curtius †.

Am 21. Mai verschied plötzlich, infolge eines Schlaganfalles, an seinem Arbeitstisch in Duisburg Richard Curtius, der sich als Vorsitzender unseres Vereins in den Jahren 1893 bis 1897 große Verdienste um die Entwicklung der damaligen „Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie“ und dann des „Vereins deutscher Chemiker“ erworben hat. Insbesondere war er es, der den Grundsatz aufstellte, daß sich die Tätigkeit des Vereins nicht nur auf die angewandte Chemie, sondern auch auf deren Vertreter erstrecken müsse, und der damit den Verein in ganz neue segensreiche Bahnen lenkte.

Am 24. September 1857 in Duisburg als Sohn des Fabrikbesitzers Friedrich Curtius geboren, absolvierte Richard Curtius die Realschule seiner Vaterstadt, besuchte dann die Hochschulen Aachen und Dresden und bildete sich durch einen zweijährigen Aufenthalt in England weiter aus. Anfangs der achtziger Jahre übernahm er die Leitung der väterlichen chemischen Fabrik, der im Jahre 1824 gegründeten Firma Friedrich Curtius, in der Schwefelsäure, Salpetersäure und Eisenvitriol hergestellt wurden. Gleichzeitig war er auch jahrelang Leiter der verschiedenen chemischen Fabriken von E. Matthes & Weber, Akt. Ges. in Duisburg, deren Aufsichtsrat er bis zu seinem Tode angehörte. Im Jahre 1911 gründete er die Firma Richard Curtius, G. m. b. H. in Duisburg zur Verwertung verschiedener Patente.

Außer dieser erfolgreichen Arbeit auf chemischem Gebiete entfaltete der Verstorbene eine außerordentlich vielseitige Tätigkeit im Interesse seiner Vaterstadt, und auch in politischer Beziehung hat er sich einen Namen gemacht. So ist ein an Wissen und Können überaus reiches Leben allzu früh, mit 55 Jahren, ausgelöscht worden, und trauernd steht der Verein deutscher Chemiker an der Bahre dieses kerndeutschen Mannes. Als ein äußeres Zeichen des Gedenkens stellen wir diesem Heft unserer Zeitschrift das Bild des Verstorbenen voran.

Der Verein deutscher Chemiker.

### Fachgruppe für analytische Chemie<sup>1)</sup>.

Auf meine Aufforderung hin, mir Angaben über die Gepflogenheiten bei der Probenahme an den für die deutsche Industrie in Frage kommenden Stellen zu machen, sind mir folgende Beiträge seitens der Fachgenossen zugegangen.

1. Die Chemikerkommission der Vereins deutscher Eisenhüttenleute hat über die Probenahme von Rohstoffen und Zwischenerzeugnissen auf den Hüttenwerken verhandelt und mir den Bericht hierüber eingesandt.

Mit Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift Stahl und Eisen, in deren Nr. 2 vom Jahre 1912 dieser Bericht publiziert ist, gebe ich diesen im Wortlaut wieder.

W. Sch ä f e r, Rheinhausen: „Über die Probenahme von Rohstoffen.“ Eine der wichtigsten Aufgaben der Hüttenlaboratorien ist die Probenahme der auf der Hütte eingehenden Rohstoffe. In einigen Fällen wird diese Arbeit von dem empfangenden Betriebe erledigt; richtiger ist es aber zweifellos, wenn das Laboratorium hiermit betraut wird. Von welcher Bedeutung die Probenahme beispielsweise bei Eisenerzen ist, die auf Grund ihres Gehaltes an Eisen gehandelt werden, wird klar, wenn man bedenkt, daß ein Unterschied von 1% im Eisengehalt bei einer Dampferladung von 10 000 t — Ladungen von solcher Größe sind keine Seltenheiten mehr — und einem Skalapreise von 0,40 M für 1% Eisen auf die Tonne einen Wert von 4000 M darstellt, der je nachdem einen Gewinn für den Käufer oder Verkäufer bedeutet.

Mit der Probenahme wird je nach der Menge der eingehenden Rohstoffe eine kleinere oder größere Anzahl nicht zu junger, ruhiger, gewissenhafter Leute betraut, die einem älteren Vorarbeiter unter-

stellt sind. Bei größeren Hüttenwerken beträgt die Zahl dieser Leute 15—20 Personen. Bestehen zwischen den einzelnen Betriebsabteilungen und den Eingangsstellen große räumliche Entfernungen, so errichtet man zweckmäßig mehrere Probenahmestellen im Werke. Auf einer mir bekannten Hütte bestehen z. B. deren drei, von denen der ersten und größten die Probenahme der zu Wasser ankommenden Erze obliegt; in der zweiten werden die Proben der mit der Bahn anlangenden Erze verarbeitet, und die dritte dient für die Probenahme und auch gleichzeitig für die Untersuchung von Koks. Die verschiedenen Eingangsstellen (Hafen, Bahnhof oder auch Betriebsstellen) sollen dem Laboratorium regelmäßig telephonisch oder schriftlich mitteilen, welche Materialien eingehen. Die mit der Probenahme beauftragten Leute begeben sich dann sofort an die betreffenden Stellen und entnehmen die Proben. Auf diese Weise erhalten die Betriebe am raschesten zahlenmäßige Angaben über die Beschaffenheit ihrer Rohstoffe.

Eine allgemein gültige Vorschrift für die Probenahme läßt sich nicht geben. Sie ist abhängig von dem Umfang der zu bemusternden Mengen, von der Art der Anförderung, ob durch Eisenbahn, zu Wasser, auf der Achse usw., von den vorhandenen Entlade- und Beförderungseinrichtungen und anderen Faktoren. Allgemein kann gesagt werden, daß die Probenahme am leichtesten bei feinkörnigem und pulverigem Material erfolgt, schwieriger bei stückigem. Je größer eine Probe genommen wird, desto mehr Gewähr ist für einen richtigen Durchschnitt gegeben. Bei Erzen, Schlacken, Kiesabfällen usw. ist es gebräuchlich, nicht unter 1 kg Probematerial für 1 t zu gehen. Schwankt die Zusammensetzung eines ankommenden Erzes erfahrungsgemäß nur wenig, so kommt man mit weniger als 1% aus; bei gänzlich neuen und unbe-

<sup>1)</sup> Siehe auch den Bericht auf S. 1171.

kannten Erzen ist es ratsam, die Probe noch größer als 10/100 zu wählen. Das Anfahren der Rohstoffe auf die Hütte erfolgt meist zu Schiff oder mit der Bahn. In beiden Fällen erfolgt die Probenahme zweckmäßig während des Entladens. Wenn irgend möglich, soll man die Probenahme vom großen Haufen vermeiden, weil es schwierig, ja oft unmöglich ist, hierbei eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Je nachdem, ob mehrere Wagen zu einer Sendung gehören, von der ein Durchschnittsmuster anzufertigen ist, oder ob nur von einem Wagen eine Probe für die Analyse zu nehmen ist, wird die Probenahme auf verschiedene Weise durchgeführt. Bei nur einem Wagen kann man z. B. das ganze zwischen den beiden Türen liegende Material für die Probe bestimmen. Eine andere Art der Probenahme wird in der Weise ausgeführt, daß man an verschiedenen Stellen von der Oberfläche der Ladung aus möglichst bis auf den Boden des Wagens hineingräbt, wobei man das unmittelbar an der Oberfläche lagernde Material verwirft und das übrige für die Probe bestimmt.

Hat man von dem zu bemusternden Material den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen, so wählt man hierzu die beim Zerkleinern der Probe zuerst verworfenen Anteile. Entnimmt man das für die Feuchtigkeitsbestimmung erforderliche Probematerial erst dann, wenn die Zerkleinerung schon weiter fortgeschritten ist, so können schon merkliche Mengen Feuchtigkeit verdunstet sein.

Man kann auch jede 10. oder 20. Schaufel bei der Entladung für die Probenahme bestimmen. Gehört eine größere Anzahl von Wagen zu einer Sendung, von der ein Durchschnittsmuster verlangt wird, so können die Proben in einer der vorerwähnten Weise von jedem 2., 3. oder 4. Wagen genommen und die so gewonnenen Proben nachher vereinigt werden. Bei Schiffsloadungen erfolgt die Probenahme meist dann, wenn schon ein Teil der Ladung gelöscht ist, d. h. wenn die in den einzelnen Schiffsräumen lagernden Massen angebrochen sind. Steht zur Probenahme ein Kran zur Verfügung, so befährt man mit diesem jeden einzelnen, bei größeren Kähnen jeden zweiten oder dritten Raum und entnimmt die Probe, wobei man darauf achtet, daß das in der Ladung vorhandene Verhältnis von Stücken und Feinem möglichst eingehalten wird. Gehören mehrere Kähne zu einer Ladung, so mischt man die zuvor schon zerkleinerten und geteilten Proben im Verhältnis des Gewichtes der einzelnen Kähne. Man kann die Probenahme auch so bewirken, daß man aus jedem geförderten Gefäß eine Schaufel voll entnimmt oder jedes 10. oder 20. Gefäß ganz für die Probe bestimmt. Leider ist diese Art der Probenahme, die am sichersten einen richtigen Durchschnittswert gewährleistet, sehr zeitraubend, sowie kostspielig und kann daher meist nur in Ausnahmefällen angewandt werden.

Daß in allen diesen Fällen mechanische Zerkleinerungseinrichtungen, wie Steinbrecher in Verbindung mit Walzenmühlen oder Kollergängen, unerlässlich sind, bedarf kaum der Erwähnung. Auch wenn man nicht nach einem der beiden letzten Verfahren arbeitet, ist die Beschaffung von Zerkleinerungsmaschinen dennoch sehr zu empfehlen, denn bei einem jährlichen Eingange von 1,5 Millionen Tonnen Erzen, wie er auf einem neuzeitlichen Werke keine

Seltenheit ist, und bei einem Probeverhältnis von 1 : 1000 sind demnach 1500 t Probegut jährlich zu verarbeiten oder arbeitstäglich etwa 5 t.

Ein anderes Verfahren, das vielfach beim Umladen in den Seehäfen angewendet wird, besteht darin, daß man den Anteil an großen Stücken, mittleren Stücken und feinem Material abschätzt und dementsprechend das Probegut entnimmt, wobei man von den großen Stücken für die Probe etwas abschlägt. Hat z. B. die Schätzung ergeben, daß das Erz aus 70% großen, 20% kleinen Stücken und 10% feinem Material besteht, so nimmt man aus den verschiedenen Schiffsräumen je sieben Schaufeln von abgeschlagenen Stücken großer Anteile, zwei Schaufeln kleine Stücke und eine Schaufel feines Erz. Daß dieses Verfahren seine großen Bedenken hat, ist klar; zudem ist auch die Schätzung schwierig.

Welche Irrtümer bei dieser Art der Probenahme vorkommen können, möge folgendes Beispiel aus der Praxis zeigen: Eine Eisenerzladung von etwa 4000 t war vom Verkäufer mit 54% Eisen angemeldet worden; die Probenahme auf der Hütte ergab indessen noch nicht 50% Eisen. Der Grund für diese Abweichung war darin zu suchen, daß die sehr stückreiche Ladung viele größere Stücke enthielt, die einen völlig tauben Kern besaßen. Die Probenahme des Verkäufers war in der vorerwähnten Weise bewirkt worden; es waren also die Kerne der größeren Stücke gar nicht berücksichtigt worden.

Auf vielen Werken ist es Gebrauch, sich bei Ankunft einer Ladung durch eine Vorprobe ein annäherndes Bild von der Beschaffenheit der Ware zu machen. Oft wird auch von dem Ausfall dieser Vorprobe die Annahme der Ware zur Bedingung gemacht, und zwar meist in solchen Fällen, wo gewisse Mindestgehalte an Eisen, Mangan oder Phosphor und gewisse Höchstgehalte an schädlichen Bestandteilen vom Verkäufer gewährleistet worden sind. Daß man hierbei außergewöhnlich vorsichtig sein muß, braucht nicht besonders betont zu werden, um so mehr, als es bei einer Vorprobe, die aus mehreren Gründen nicht sehr umfangreich sein kann, meist noch schwieriger ist, ein Durchschnittsmuster zu erhalten, als bei der Probeentnahme während des Entladens. Wie begründet in diesem Falle eine besondere Vorsicht ist, geht aus der häufig zu machenden Beobachtung hervor, daß oft ein den Lieferungsbedingungen nicht entsprechendes Material zu unterst lagert und daher bei der Vorprobe nicht berücksichtigt wird. Erst nachher stellt sich bei der Hauptprobenahme diese Tatsache heraus; dann aber ist es oft zu spät, die Ware zu verweigern.

Bezogen sich die vorangegangenen Ausführungen vorzugsweise auf die Probenahme von Erzen, Schlacken, Kiesabbränden usw., so gelten sie natürlich sinngemäß auch für die übrigen Rohstoffe, insbesondere für Kohlen und Koks. Am leichtesten ist hier die Probenahme bei den feinkörnigen Koks-kohlen, schwieriger schon bei Stückkohlen und am schwierigsten bei Koks. Im letzteren Falle ist es am sichersten, eine Anzahl ganzer Stücke unter Berücksichtigung des Größenverhältnisses zu nehmen; ein Abschlagen kleinerer Stücke von größeren ist auch hier sehr bedenklich, da der Aschengehalt in den einzelnen Stücken beträchtlich

schwankt. Handelt es sich außer der Bestimmung der Asche auch um die des Wassers, so ist zu beachten, daß je nach den Witterungsverhältnissen die oberen Lagen bei Eisenbahnsendungen trockener oder auch feuchter als die unteren Lagen sein können. Beim Zerreiben der Koksprobe ist ferner zu bedenken, daß beträchtliche Mengen Eisen aufgenommen werden können, wenn das Zerreiben auf gewöhnlichen eisernen Platten geschieht; infolgedessen muß der Aschengehalt natürlich zu hoch ausfallen. Man soll daher das Zerreiben des zerkleinerten Materials auf gehärteten Stahlplatten oder in Porzellanmörsern ausführen.

Bei der Probenahme feuerfester Stoffe wird man sich wegen des oft nicht unbeträchtlichen Wertes des Materials auf einige wenige Steine, die man für die Probe bestimmt, beschränken müssen; insbesondere gilt dies für sehr große Steine, wie sie vielfach zur Zustellung der Hochöfen verwendet werden. Da häufig auch eine Untersuchung auf Druckfestigkeit ausgeführt wird, so kann man die hierbei abfallenden Bruchstücke für die Herstellung einer Probe zur Analyse und für die Feuerfestigkeitsbestimmung benutzen. Das für die Analyse zu verwendende Material muß dabei von der äußeren Haut des Steines befreit sein, da diese durch die Einflüsse des Brennens usw. immer eine etwas andere Zusammensetzung aufweist. Das Zerreiben der zerkleinerten Probe darf nur in Achat- oder Porzellanmörsern geschehen, da aus eisernen Platten oder Mörsern Eisen aufgenommen wird. Bei Nichtbeachtung dieser Vorschrift ist es nach meinen Erfahrungen in der Praxis häufig vorgekommen, daß eine Probe 3,5% Eisen aufgenommen hatte. Beim Zerreiben von Proben feuerfester Steine wird auch wohl häufig in der Weise verfahren, daß man zwei Steinstücke gegeneinander schleift und das entfallende Pulver zur Analyse verwendet.

Muß die endgültige Durchschnittsprobe in mehrere Teile geteilt werden, so ist dringend zu raten, die Zerkleinerung so weit zu treiben, daß das Probegut ohne weiteres analysenfertig ist, d. h., daß ein weiteres Zerreiben unnötig, und nur noch unter Umständen ein Trocknen erforderlich ist. Auch hier sei ein Fall aus der Praxis mitgeteilt, der diese Notwendigkeit beweist: In einer Ladung Koks wurde vom Werke ein höherer Aschengehalt festgestellt, als die Zeche ermittelt hatte. Um den Streit zu schlichten, wurde eine gemeinsame Probenahme auf der Hütte anberaunt. Das Probegut wurde geteilt, als es noch etwa Haselnußgröße besaß. Als die Analysen ausgetauscht wurden, ergab sich ein Unterschied von nicht weniger als 6% Asche. Zur weiteren Prüfung der Angelegenheit sandten beide Parteien ihre Probereste an eine dritte Stelle ein, die die Zahlen beider Parteien bestätigte. Bei einer weitergehenden Zerkleinerung bis zur Analysenfertigkeit würde diese Erscheinung nicht eingetreten sein.

Bei der Probenahme von Schwefelsäure, die zur Herstellung von Ammoniumsulfat dient, ist zu berücksichtigen, daß die verschiedenen Schichten in den Kesselwagen oft sehr verschieden sind. Zweckmäßig entnimmt man die Probe mit einem Hober, der bis auf den Boden des Kessels langsam herabgesenkt wird. Auf diese Weise werden alle Schichten mitberücksichtigt. Ein gleiches gilt für

die Probenahme von Teer, der nicht selten in verschiedenen Höhen verschiedene Gehalte an freiem Kohlenstoff, Pech und Wasser aufweist. Die Außerachtlassung dieser Vorsichtsmaßregel hat schon oft zu großen Unterschieden geführt.

E. Corleis, Essen-Ruhr: „Über die Probenahme von Zwischenerzeugnissen.“ Anschließend an die obigen Ausführungen über die Probenahme von Rohstoffen mögen noch einige kurze Bemerkungen über die Probenahme von Zwischenerzeugnissen folgen. Die Probenahme bei denjenigen Zwischenprodukten, welche im Hochofen gewonnen werden, bietet verhältnismäßig geringe Schwierigkeiten. Es ist leicht ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten bei grauem Roheisen durch Anbohren der frischen Bruchflächen verschiedener Masseln an verschiedenen Stellen. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß die leichten Graphitteilchen nicht verloren gehen. Bei weißem Roheisen, Ferrosilicium, Ferrumangan usw. ist durch Abschlagen einer Reihe von Stücken ein einwandfreies Muster zu erhalten. Dadurch, daß die Versendung dieser Materialien offen im Waggon geschieht, ist der Überblick auch sehr erleichtert.

Dagegen erfordert die Probenahme bei elektrisch hergestellten Erzeugnissen große Sorgfalt und bereitet oft erhebliche Schwierigkeiten. Größere Sendungen bestehen meist aus einer ganzen Reihe von kleinen Abstichen mit erheblich abweichenden Gehalten, wovon man sich durch Stichproben leicht überzeugen kann. Es wurden z. B. bei verschiedenen Eisenlegierungen Analysenunterschiede bis über 10% festgestellt. Oft weisen auch die Abstiche in sich erhebliche Unterschiede auf. Durch Entnahme der Analysenproben an verschiedenen Stellen größerer Stücke wurden Unterschiede in den Gehalten bis zu 5% festgestellt. Ferner wird die Probenahme sehr erschwert durch die Art der Verpackung; aus Fässern, Blechdosen oder Kisten ist eine genaue Probenahme eines Durchschnittsmusters oft kaum durchzuführen. Bei den elektrisch gewonnenen Erzeugnissen ist daher eine gemeinsame Probenahme unbedingt erforderlich.

In der Diskussion wurde auf die besonderen Schwierigkeiten bei der Wasserbestimmung speziell in Raseneisenerzen hingewiesen, bei denen keine zu kurze Trockendauer vereinbart werden dürfe.

Weiter wurde darauf hingewiesen, daß bei öfterem Umladen und langem Bahntransport sich von den großen Stücken (z. B. Magnet Eisenstein, Mulm ablöse und am Waggonboden ansammle, der bei der Probenahme berücksichtigt werden müsse. Bei Feuchtigkeitsproben ist zu beachten, daß oft die obere beregnete Schicht viel feuchter als die Hauptmasse ist. Ein Zerkleinern auf im Freien befindlichen Eisenplatten kann, wenn diese stark der Sonnenhitze ausgesetzt waren, zu Feuchtigkeitsverlusten führen.

Ein Redner wendet sich gegen den Gebrauch, daß bei der Probenahme nicht nur ein Muster, sondern mehrere mit den Siegeln beider Parteien versehen werden, weil sich selbst bei noch so sorgfältiger Probenahme Unterschiede der einzelnen Muster nicht vermeiden ließen. Im Anschluß an

J'esse und weitere Ausführungen schlug der Redner folgende Beschlüsse vor, die auch seitens der Chemikerkommission angenommen wurden.

1. Es soll bei einer gemeinsamen Probenahme zur Vermeidung von späteren Unstimmigkeiten darauf gesehen werden, im allgemeinen nur eine Probe als sog. Schiedsprobe zu nehmen, die von beiden Parteien versiegelt wird. Wenn der Verkäufer mehrere Schiedsproben genommen haben will, mit der Begründung im Falle des Verlustes oder einer Beschädigung des Schiedsprobenmusters eine Reserveschiedsprobe zu haben, so wird der Schiedsprobenteil halbiert, und beide Teile werden von den beiden Parteien versiegelt. Die Schiedsproben bleiben im Verwahr des Käufers, der im Bedarfsfall ein Muster an den Schiedschemiker einsendet und das zweite Schiedsprobenmuster erst im Falle eines Verlustes oder einer Beschädigung des ersten Schiedsprobenmusters an den Schiedschemiker abgibt. Wünscht der Verkäufer, zur Kontrolle seiner Analyse mehrere Proben zu nehmen, so bleibt es ihm unbenommen, das auf ihn entfallende Drittel des gemeinschaftlich genommenen fertigen Musters, das in einem solchen Falle entsprechend größer gehalten werden kann, weiter zu teilen und diese Proben mit seinem Siegel zu versehen. Eine Versiegelung dieser Proben seitens des Empfängers kann nicht verlangt werden.

2. Es möge, falls eine Schiedsanalyse notwendig wird, angestrebt werden, die Entscheidung möglichst nicht durch einen Schiedschemiker herbeiführen zu lassen, sondern in der Weise, daß statt dessen die Chemiker beider Parteien die betreffende Bestimmung in dem gleichen Laboratorium unter gegenseitiger Kontrolle ausführen. Es ist mit höchster Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß hierbei eine Einigung erzielt wird, und daß so die erforderlichen Schiedsanalysen auf ein Mindestmaß zurückgeführt werden.

Im Anschluß hieran gebe ich noch in bezug auf Eisenerze resp. Manganerze drei weitere Berichte.

2. Wir gestatten uns, Ihnen das Folgende über unsere Gepflogenheiten bei der Probenahme mitzuteilen, und beschränken uns dabei im wesentlichen Ihrem Wunsche gemäß auf Erze.

Diese werden per Waggon, die Erze unserer eigenen Gruben durch Pendeltalbotzüge oder in Kähnen von ca 280 t Fassung angeliefert. Da das Material der eigenen Gruben in sich ziemlich gleichbleibend im Eisengehalt ist, handelt es sich für das Laboratorium nur darum, Stiehproben zu entnehmen, um sich zu überzeugen, daß bei der Gewinnung in der Grube das taube Gestein genügend ausgehalten wird. Infolgedessen erfolgt die Probenahme in einfacher Weise derart, daß von einem der in der Möllerhalle aufgestürzten Haufen, der bereits angefahren ist, ein Gichtwagen mit etwa 500 kg Erz beladen wird. Es wird alles an einer beliebig herausgegriffenen Stelle vorliegende Material einschl. der groben Stücke genommen. Diese Menge dient als Probe und wird in der weiter unten geschilderten Weise verarbeitet.

Anders gestaltet sich die Probenahme bei Schiffen. Hier wird das vorher geschätzte Verhältnis von grob: mittelfein berücksichtigt und danach

die Probe genommen. Für gewöhnlich werden jedem Schiff 8 Eimer mit je 15—20 kg Material entnommen und zwar, wenn möglich, über dem Ausladen. Ist dies nicht angängig, z. B., wenn vom Ausfall der Probe die Annahme des Schiffes abhängig ist, so muß die oberste Schicht entfernt werden, weil mit derselben Probe auch die Nässebestimmung ausgeführt wird. Im Durchschnitt kann man das Verhältnis der 3 Korngrößen mit 4 : 2 : 2 einsetzen, und es gelangen in die Probe: 2 Eimer feines Material, das an verschiedenen Stellen mit der Schaufel entnommen wird, 2 Eimer gelesene, faustgroße Stücke und 4 Eimer mit handgroßen Stücken, die mit dem Hammer aus den großen Brocken herausgeschlagen werden. Der Augenschein lehrt, ob man das Mengenverhältnis ändern muß oder nicht. Am meisten wird eine Änderung des feinen Anteils die Probe beeinflussen.

Das in dieser oder der oben beschriebenen Weise erhaltene Material wird zunächst durch einen Brecher von ca. 40 mm Maulweite gegeben, der direkt mittels Dampf angetrieben wird. Das Durchfallende wird auf einer Eisenplatte umgesetzt und geteilt durch Entfernung zweier gegenüber liegenden Quadranten der zu einem Kuchen ausgebreiteten Masse. Nachdem die Teilung wiederholt ist, wird der Rest ausgebreitet, mittels Stampfer weiter zerkleinert, wieder zu einem Haufen aufgeschichtet und wieder geteilt, bis etwa ein Eimer voll übrig bleibt.

In dieser Form gelangt die Probe erst ins Laboratorium, da die bisherigen Operationen in einem Schuppen in der Nähe der Möllerhalle ausgeführt wurden. Dort wird sie zunächst durch eine Walzenmühle auf etwa 2 mm Korngröße zerquetscht und darauf auf der Eisenplatte mehrmals umgesetzt und, wie angegeben, verjüngt. Es wird darauf mit dem Stampfer weiter zerkleinert, wieder verjüngt, bis etwa 100 g Probegut übrig bleiben. Diese werden dann so weit verrieben, daß alles durch ein Sieb von ca. 23 Maschen pro Zentimeter geht, und kommen in einer Tüte, mit Herkunft, Waggonnummer usw. versehen, ins Laboratorium als Analysenprobe. Für die Untersuchung wird daraus eine genügende Menge herausgestochen und bei 105° getrocknet.

Zur Wasserbestimmung wird 1 kg des durch die Walze zerkleinerten Probegutes, nachdem die Analysenprobe herausgenommen ist, eingewogen und getrocknet.

Gemeinschaftliche Proben werden nach demselben Schema behandelt, nur sind die ursprünglichen Probemengen größer. Z. B. wurde bei einem großen Abschluß, bei dem täglich bis zu 200 t per Waggon ankamen, zwei- bis dreimal wöchentlich eine gemeinschaftliche Probe gezogen, in der Weise, daß 2—3 Waggon auf einem Haufen entladen wurden und in diesen ein mannsbreiter Einschnitt bis in die Mitte vorgetrieben wurde und als ausgeräumtes Material zur Probe diente. Ließ sich dies nicht machen, so wurden durch mehrere beliebig herausgegriffene Waggon Querschnitte gegraben und das Material zur Probe zusammengetan. An Ort und Stelle wurden die groben Stücke mit dem Hammer zerschlagen, die Masse umgesetzt und durch Entfernung zweier gegenüber liegender Quadranten geteilt, bis ein Waggon voll übrig blieb, der dann durch den Brecher gegeben wurde und den oben

beschriebenen Weg durchmachte. Die Endprobe wurde dann wie üblich, dreigeteilt.

Bei Manganerzen wird erst die ganze Sendung abgeliefert und entladen, ehe zur Probenahme geschritten wird. Nässebestimmungen werden jedoch alle zwei Tage gemeinschaftlich ausgeführt mit Material, das den Waggonen, die frisch angekommen sind über dem Entladen entnommen wird. Aus den genommenen Daten wird der Mittelwert errechnet. Die Einwage beträgt 20–25 kg. Vor der Hauptprobenahme wird mit dem Vertreter des Lieferanten die Größe der Probe, sowie die Anteile von grob, mittel und fein festgelegt nach dem Augenschein der aufgestapelten Erzhaufen. Die Menge jedes Anteiles wird dann zur Hälfte von jedem Kontrahenten an den verschiedensten Stellen der Haufen entnommen. Das so genommene Probegut macht denselben Prozeß durch, wie er soeben geschildert wurde.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß die Apparate, Brecher, Platten usw., vor jeder neuen Probe gesäubert werden, und daß zunächst ein Teil des gleichen, aber nicht zur Probe gehörigen Erzes verarbeitet, aber dann verworfen wird.

Dr. phil. Schröder.

Chefchemiker der Röchlingschen  
Eisen- und Stahlwerke Völklingen-Saar.

3. Die Probenahme einer überseeischen Eisenerzsendung geschieht weniger im Seedampfer im Hafenorte, als beim Löschen des Leichters in der Nähe der Verbrauchsstelle. In beiden Fällen ist das Verfahren das gleiche. Die Vertreter des Käufers und Verkäufers werden zunächst in bezug auf Stück-, Geröll- und Feingehalt des Erzes einig. Per 100 t werden (4–6) 5 Handschaufeln der Ladung entnommen, und zwar Geröll und Feinerz, so wie sie vorhanden sind; vom Stückerz dagegen werden von verschiedenen Stücken so viele kleinere abgeschlagen, als man zur Füllung der berechneten Zahl Handschaufeln nötig hat.

Z. B. eine Ladung soll 3000 t betragen; die beiden Kontrahenten sollen sich geeinigt haben auf 30% Stückerz, 20% Geröll, 50% Fein. Dann sind zu entnehmen:

30 × 5 = 150 Handschaufeln im Ganzen, davon 45 Handschaufeln vom Stückerz abgeschlagene Stücke,

30 Handschaufeln Geröll,

75 Handschaufeln Feinerz.

Das Probegut wird (im Seehafen in geschlossenen Büchsen) zum Zerkleinerungsort gebracht und hier in der üblichen Weise zerkleinert und verjüngt, bei ca. 4 mm Korngröße die Feuchtigkeitsprobe gezogen, der Rest ev. getrocknet, weiter verjüngt und zerkleinert bis zur Entnahme des Qualitätsmusters. Die Feuchtigkeitsprobe wird fast immer am Orte der Probenahme festgestellt.

Es kommt vor, daß vom Stapelplatze im Hüttenwerke ein größeres Durchschnittsmuster genommen werden soll. In diesem Falle bedient man sich des dort aufgestellten Steinbrechers und läßt beliebige Mengen des Erzes angraben und ohne Rücksicht auf die Größe und Anzahl der Stücke vorbrechen, mischen und wie angegeben weiter zerkleinern.

Den Haag.

Alexander Müller.

4. Meiner Ansicht nach ist die richtigste Probenahme die, daß bei der Entladung von Schiffen von Zeit zu Zeit, also etwa in jeder Schicht 2 Kübel oder Baggerschalen, wie sie kommen, gehalten und für sich als Probegut gelagert und dann weiter verarbeitet werden. Dies läßt sich nicht immer erreichen und nach den örtlichen Verhältnissen nicht immer durchführen, handelt es sich um ein stückiges Material, das aus Mulen, Geröll und größeren Stücken besteht, so schätze ich ab, in welchem Verhältnis diese drei Komponenten stehen, und suche mit der Gegenpartei darüber in Übereinstimmung zu kommen. Diese Schätzung ist sehr schwer und muß mitunter im Verlauf der Entladung abgeändert werden. In diesem Verhältnis werden dann die Proben entnommen. Gerade bei ungleichmäßigem Material halte ich darauf, daß die Gesamtprobe möglichst groß genommen wird. Während ich bei ganz gleichmäßigen Körnungen, wie Gellivare Concentrat, Karel Maden, eine Probe von 100 kg pro 1000 t für ausreichend erachte, nehme ich bei ungleichmäßigem Material, wie schwedische Magnete, Bilbao, Krivoi Rock, Rubio, 0,25–0,5% oder mehr der Ladung. Die weitere Behandlung des Probegutes ist wohl des Näheren nicht zu besprechen. Auf dem hiesigen Hochofenwerk passiert das Probegut 5 Siebe, nach jeder Siebung wird ein- oder zweimal geteilt; die letzte Siebung liefert dann das feine Material zur Füllung der Tüten.

Dr. phil. Th. Wetzke.

Über Zinkerze teilt mir Herr Dir. Nissen-son folgendes mit:

#### Allgemeine Probenahme.

##### Entnahme von 2%.

Die Probenahme geschieht während des Ausladens; das gezogene Muster beträgt 2% des Totalgewichtes der Schiffsladung; also ein Korb von 50. Von jeder Serie von 100 Körben bestimmt abwechselnd der Vertreter des Käufers und der des Verkäufers einen Korb nach dem Zufall, bevor er aus der Luke kommt, und ohne daß eine vorherige Verständigung erfolgt ist.

##### Bearbeitung und Teilung des Hauptmusters.

Dieser Korb wird sofort, ohne daß er gewogen wird, bei Seite genommen, und sein Inhalt wird in eine mit Zink ausgefütterte Kiste geschüttet, welche sofort durch zwei Vorlegeschlösser (Käufer und Verkäufer) geschlossen wird; dann wird die Kiste zum Zerkleinerungsraum gefahren, wo sie geöffnet wird, und wo das Erz dem Zerkleinerer übergeben wird.

Die Vertreter müssen sich, um Einsprüche zu vermeiden so stellen, daß sie, während sie ganz auf die Wage sehen, nicht in den Schiffsraum blicken können; sie dürfen weder sich mit den angestellten Arbeitern unterhalten, noch denselben Zeichen geben, sei es im unteren Schiffsraum, sei es auf dem Verdeck.

Die Probe wird sorgfältig auf einer Metallplatte zerkleinert, bis daß die größten Stücke die Größe einer Haselnuß nicht überschreiten.

Die alsdann größtenteils aus Erzstaub bestehende Masse wird mit der Schaufel gemischt und auf der Platte zu einer Schicht von gleicher Dicke

ausgebreitet. Man formt diese Schicht viereckig und nimmt mittels einer kleinen Handschaufel, indem man gleichmäßig in Kreuzform vorgeht, ein ungefähres Quantum von 10 kg Erz und bringt dieses auf die Wage und erhöht dasselbe auf 10 kg. Die auf der Platte zurückbleibenden 40 kg werden auf den Waggon oder auf das Boot gebracht. Was die 10 kg betrifft, so werden diese noch feiner zerkleinert, bis daß sie eine Korngröße von 5 mm nicht überschreiten; sie werden gut gemischt und dann sorgfältig zu einer gleichen Schicht ausgebreitet, dann werden sie in zwei Teile geteilt.

Der erste Teil, der 1 Kilo wiegt, wird von der ganzen Masse nach dem oben angegebenen Modus genommen und in eine kleine Zinkkiste deponiert. Dieses ist der Teil, der zur Feuchtigkeitsbestimmung dienen soll. Der zweite Teil, der aus den verbleibenden 9 kg besteht, wird in eine große Kiste geschüttet und soll zur Zusammensetzung der zur Analyse bestimmten Muster dienen.

#### Proben für die Feuchtigkeit und Feuchtigkeitsbestimmung.

##### Proben für die Feuchtigkeit.

Zu dem Kilogramm, welches sich in der kleinen Zinkkiste befindet und zur Bildung des Musters bestimmt ist, von welchem die Nässebestimmung erfolgen soll, werden nach und nach die übrigen Kilos hinzugefügt, die auf die gleiche Art von den übrigen Körben genommen sind, welche während des Tages in das Magazin eingehen.

Am Schluß des Tages wird der Inhalt der kleinen Kiste sorgfältig gemischt und dann auf einer Platte ausgebreitet. Man nimmt davon 1 Kilo, welches in einem eisernen Mörser zerkleinert und mittels eines Siebes von 1 mm Öffnung gesiebt wird; dieses Muster wird in eine Zinkkiste verschlossen und bildet das Muster, welches zur Bestimmung der Nässe, die in der ganzen Erzmengende enthalten ist, welche während des Tages aus dem Schiffe entladen wurde, dienen soll. Diese Operation geschieht für jedes Schiff in derselben Weise. Die Büchsen werden gut mit Etiketten versehen, dann in eine Kiste mit zwei Vorlegeschlössern gelegt und zum Laboratorium des Käufers gebracht, in welchem die Feuchtigkeitsbestimmung erfolgt.

##### Feuchtigkeitsbestimmung.

Die Bestimmung der Nässe erfolgt an demselben Abend oder spätestens am folgenden Morgen durch den Vertreter des Käufers unter Kontrolle und dem Beistande des Vertreters des Verkäufers oder, wenn der Verkäufer es wünscht, durch die Vertreter der beiden Parteien kontradiktorisch und gleichzeitig durch Untersuchung zweier Muster. In letzterem Falle nimmt man das Mittel der von beiden gefundenen Gehalte an, wenn diese nicht mehr wie  $\frac{2}{10}\%$  voneinander abweichen; ist die Differenz größer, so werden die Proben wiederholt, bis eine Übereinstimmung bis zu  $\frac{2}{10}\%$  erlangt ist.

##### Anwendung auf die entladene Quantitäten.

Der täglich bestimmte Nässegehalt gilt für die betreffenden Quantitäten; nach Entladung des ganzen Schiffes macht man eine Zusammenstellung

aller täglichen Operationen, um den mittleren Nässegehalt der ganzen Ladung zu erhalten.

#### Proben für die Gehaltsbestimmung und Teilung des Analysenmusters.

Man hat oben gesehen, daß die 9 Kilo, welche aus jedem durch die Vertreter bezeichneten Korbe entnommen und in eine große Kiste geschüttet worden waren, zur Bildung der Muster für die Analysen dienen soll.

Am Schluß des Tages wird der Inhalt dieser Kiste auf eine Metallplatte geschüttet, zerkleinert und gemischt. Man nimmt dann immer auf dieselbe oben angegebene Weise, genau ein halbes Kilo von jedem in das Atelier gebrachten Korbe.

Dieses Erz wird in eine große mit Zink ausgeschlagene Kiste geschüttet, die durch zwei Vorlegeschlösser verschlossen wird (jede Partei hat einen Schlüssel). Man fügt jeden Tag die nach demselben Modus gezogenen Proben hinzu bis zur gänzlichen Entladung des Schiffes, sofern die Gesamtladung des Schiffes nicht höher wie 300 t ist.

Wenn die Schiffsladung aus 300—500 t besteht, so würde sie in zwei annähernd gleiche Partien geteilt werden, und für jede derselben würde eine besondere Probe entnommen und in zwei getrennten Kisten aufbewahrt werden. Wenn die Schiffsladung 500—800 t beträgt, so würden davon 3 Lose gemacht, und die betreffenden Proben in drei Kisten aufbewahrt; falls die Ladung über 800 t ist, so wird solche in 4 Teile geteilt, 4 Muster gezogen und in ebensoviel Kisten aufbewahrt.

Wenn die Ladung des Schiffes aus Erzen verschiedener Qualität und Herkunft besteht, so ist für jede Sorte ein besonderes Muster zu ziehen, und zwar für jede der verschiedenen Sorten 1, 2, 3 oder 4 Muster, je nachdem die Höhe der Ladung wie oben angegeben ist.

Der Inhalt einer jeden Kiste wird einer besonderen Operation unterzogen. Man nimmt zunächst gleichmäßig die Hälfte des Inhaltes einer jeden Kiste; diese Hälfte wird von neuem zerkleinert und dann 5 kg beiseite gelegt. Diese 5 kg werden in einem eisernen Mörser vollständig so pulverisiert, daß das Erz durch ein Sieb von 1 mm geht. Man mischt diese Masse auf einer mit Rand versehenen Platte nach allgemeinem Gebrauch, um eine vollständige gleichartige Zusammensetzung zu erhalten; hiervon nimmt man ungefähr ein Drittel, welches auf kleinere Platten gebracht wird.

Dieses Drittel bildet die definitive Gehaltsprobe; man teilt sie in vier Teile, von denen zwei dem Agenten des Verkäufers und zwei demjenigen des Käufers übergeben werden. Jede Partei benut ein Muster zur eigenen Analyse und hebt das zwei für den Fall einer kontradiktorischen Analyse auf.

Wenn die Resultate der gegenseitig gemacht Analysen kontradiktorische Analysen nötig machen, so werden die beiden Reservemuster vereinigt und durch die Chemiker innig vermischt, welche dieser Mischung die Analysenresultate bestimmen.

Die Flaschen oder Schachteln, in welche vier oben erwähnten Proben gefüllt werden, müssen sorgfältig bezeichnet werden. Das Füllen geschieht so, daß abwechselnd in ein jedes Probegefäß gleichmäßig mit Erz gefüllter Löffel geschüttet wird.

Der Streifen Papier oder Leinen, welcher die Bezeichnung trägt, muß so an dem Probegefäß befestigt werden, daß man diese nicht öffnen kann, ohne den Streifen zu zerstören.

Auf diesen Streifen werden die offiziellen Siegel der beiden Parteien angebracht, die zur Befestigung des Streifens dienen.

H. Nissenson.

#### Probenahme von Zinkerz. Hütte.

Die Probenahme bei Stückerz und Galmei geschieht auf folgende Weise:

Der Wagen wird halbiert, dann nach Tonnenzahl der Ladung die Probe gezogen: Von jeder Tonne wird eine große Schaufel à ca. 10 kg genommen. Die Entnahme geschieht gewöhnlich an fünf Stellen des Wagens. Und zwar wird von der Oberfläche bis herunter zum Boden genommen, um alle Schichten zu berücksichtigen. Die Nässeprobe wird besonders gezogen. Hierzu wird ebenfalls an verschiedenen Stellen eine Probe entnommen, gleich klein geklopft und zur Nässebestimmung eingewogen. Hiervon wird ein Durchschnitt genommen und davon 1 kg zur Nässebestimmung eingewogen. Die Gehaltsprobe wird auf dem Steinbrecher gebrochen und auf einem Kollergang klein gemahlen. Aus diesem Quantum wird ein Durchschnittsmuster gezogen und dann das bestimmte Quantum herausgenommen. Sind mehrere Wagen von einer Sorte, z. B. Schiffsladungen, so wird von jedem eine Probe gezogen und alles in größere Probekisten zusammengeschüttet, einige Male kegelförmig aufeinander geschauvelt, auseinander gezogen und  $\frac{4}{8}$  herausgenommen und durch ein 5 mm-Sieb gesiebt. Das Grobe wird auf einer gußeisernen Probeplatte mit platten Hämmern zerkleinert bis alles durch das Sieb gegangen ist. Nun wird die Probe drei- bis viermal gemischt und daraus wieder  $\frac{4}{8}$  gezogen. Je nach der Größe dieses Postens wird wieder gemischt und daraus  $\frac{2}{8}$  gezogen und durch ein Sieb von 1,5 mm gesiebt. Das grobe Korn wird wieder mit platten Hämmern zerkleinert, bis alles durchgegangen ist. Nun wird die Probe drei- bis viermal gemischt, kegelförmig aufeinander gesetzt und daraus ein Durchschnitt gezogen, durch ein 0,5 mm-Sieb gesiebt und wieder wie oben angegeben behandelt. Daraus wird die Probe für die Analysen genommen.

Bei Sand, Schlich und Schlamm fällt natürlich das Zerkleinern fort.

Bei Erzen, die in Säcken ankommen, wird die Probe auf folgende Weise genommen: Wenn mehrere Sorten in einem Wagen sind, so wird jede Sorte für sich gelagert. Beim Entleeren wird aus jedem Sack ein gestrichener Probeföhl von ungefähr 1 kg zur Gehaltsprobe herausgenommen. Jede einzelne Sorte wird zur Feststellung ihres Gewichts mit der Balkenwaage gewogen. Das Wägen geschieht in Kübeln, die ungefähr 150 kg fassen. Aus jedem Kübel wird mittels Stechlöffels die Nässeprobe gezogen und in eine verschlossene Blechdose geschüttet. Sie wird dann am selben Tage, an dem die Gesamtgewichtsbestimmung der Sendung erfolgt, gewogen, zerkleinert usw. Schließlich wird aus dieser Menge 1 kg zur Nässebestimmung eingewogen.

Wenn Erze ankommen, bei denen verschiedene Sorten durcheinander gekommen sind, und wo keine Trennung möglich ist, so wird das ganze Quantum,

wenn das Erz grob ist, vermahlen, dann umgeschauvelt und aus jeder Schaufel ein kleiner Probeföhl voll herausgenommen für die Gehaltsbestimmung. Fehlen grobe Erze, dann fällt das Mahlen fort, doch werden die einzelnen Partien sorgfältig gemischt und durch Verkleinerung mit Achtern so lange erneuert, bis ein Quantum von 5–600 g übrig bleibt. Es wird, wenn sehr naß, getrocknet und dann durch ein 2 mm-Sieb gesiebt. Ist grobes Korn über 2 mm darin, so wird es mit platten Hämmern auf einer gußeisernen Probeplatte gerieben, bis alles durchgeht. Nun wird einige Male gemischt und  $\frac{2}{8}$  genommen. Diese  $\frac{2}{8}$  werden, wenn die Probe noch zu groß scheint, nochmals gemischt und weitere  $\frac{2}{8}$  gezogen.

H. Nissenson.

#### Art und Weise der Probenahme in der Aufbereitung der Gruben.

##### Gehaltsproben der fertigen Erze.

Von den im Laufe eines Monats an die Hütten abgelieferten Erzen wird am Schluß desselben ein Gehaltsmuster gezogen. Außerdem wird von den Zinkerzen viermal im Monat ein Kontrollmuster genommen.

##### Hergang der Probenahme ist folgender.

Die von den Aufbereitungsapparaten dargestellten fertigen Erze werden mit Schubkarren ins Erzmagazin gefahren. Bevor dieselben dort aufgestürzt werden, wird mit einem ca. 400–500 mm langen Löffel, welcher stets gleichmäßig abgestrichen wird, aus jeder Karre ein Löffel voll als Probe genommen. Dieses Probequantum wird in einem verschließbaren Gefäß aufbewahrt, um am Schluß des 1. Monatsviertels ein Kontrollmuster für die Aufbereitung daraus zu ziehen; dies geschieht ebenso vom Quantum des 2., 3. und 4. Monatsviertels. Am Schluß des Monats werden die Quantitäten der vier Monatsviertel zusammengeworfen, und wird dann aus diesem Quantum nach den gebräuchlichen Mischungen und Verkleinerungen — Zerlegen in Achtel usw. — das Monatsmuster gezogen.

Aus einigen Bleierzsorten, in welchen sich viel Schlamm befindet, wird die Probe in der Weise genommen, daß ein Arbeiter das Erz mit der Schaufel herumwirft, wobei ein zweiter Arbeiter einen Löffel voll von jeder Schaufel als Probequantum auffängt. Aus diesem wird dann in der gewohnten Weise das Muster gezogen.

##### Nässeproben der fertigen Erze.

Die fertigen Erze werden per Achse, in der Regel zweimal im Tage, von der Grube abgeholt. Es werden daher auch die Nässeproben zweimal täglich gemacht. Beim Verladen der Erze wird aus jeder Fuhre mit einem ca. 1000 mm langen Löffel an verschiedenen Stellen in der Karre ein Löffel voll als Probe herausgenommen und in einen Kasten geworfen. Nachdem die letzte Fuhre an der betr. Erzsorte verladen ist, wird aus diesem größeren Probequantum (nach guter Mischung ein kleineres Quantum in eine Blechbüchse, welche vorher mit feuchtem Erz ausgeschwenkt wird, genommen, und aus diesem werden dann auf Weißblechtäfelchen 200 g als eigentliche Probe abgewogen. Das Trock-

nen der Nässeproben geschieht in einem durch Dampf geheizten Behälter. *H. Nissensohn.*

Von Herrn Bayerlein erhielt ich Mitteilungen über Zinnerze, Zinnpasten, Weißblech, Konservbüchsen, Schwarzblech, geschmolzenes Chlorzink und Salmiakschlacken.

#### Zinnerze.

Eine allgemeine Vorschrift zur Probenahme von Zinnerzen läßt sich nach meiner Ansicht nicht geben, da diese Erze in sehr verschiedener Form den Hütten geliefert werden. Für alle Erze gilt wohl, daß sie sich beim Transport infolge der großen spezifischen Gewichtsdivergenz zwischen Gangart (2 bis 3) und Zinnstein (6,8—7) leicht entmischen, und daß auf diese Eigenschaften beim Probenehmen besonders Rücksicht genommen werden muß.

Die vielfach übliche Methode, das Erz zur Bemusterung auf einen kegelförmigen Haufen zu schaufeln, diesen auszubreiten und einen Teil der so gebildeten Kreisfläche zu nehmen, ist nicht empfehlenswert, namentlich nicht für Erze, welche von sehr verschiedener Korngröße sind, da nach dem Aufwerfen des Erzes auf die Spitze des Kegels beim Herabrieseln über den Kegelmantel eine Entmischung in Erz und Gangart stattfindet. Weiter verschiebt sich die Spitze und Achse des Kegels bei größeren Partien sehr leicht nach einer Seite, auch das Aufwerfen auf die Spitze wird gewöhnlich nicht gleichmäßig ausgeführt, und der nach dem Ausbreiten des Kegels gebildete Kreis hat keine gleichmäßige Zusammensetzung. Es ist ratsamer, gewaschene und aufbereitete Erze zur Bemusterung gleich von Anfang an in eine 25—30 cm hohe Kreisfläche zu bringen, durch den Kreis zwei sich senkrecht kreuzende Durchmesser herauszuschaukeln und von den zwei so gebildeten Wegen abwechselnd links und rechts mit einer Schaufel Proben von dem Wegrande zu nehmen, indem man den Rand mit einer Schaufel unten ansticht. Außer diesen Proben entnimmt man je eine Schaufel voll Erz aus der Mitte der vier Kreisausschnitte. Diese so genommenen Erzproben werden mit einer Handschaufel gut durchgemischt, ausgebreitet und ein Teil davon vollständig für die zur Untersuchung bestimmte Probe genommen. Man füllt damit die Gläser, entleert sie wieder, mischt das Probegut nochmals und verteilt es gleichmäßig in die Probeflaschen. Erze von sehr verschiedener Korngröße müssen vor der Probenahme auf möglichst gleichmäßige Korngröße durch Zerkleinern gebracht werden.

Für die Analyse ist es notwendig, die ganze Probe möglichst fein in einem Stahlmörser zu pulvern, vom Beuteln kann ich nur abraten, da der das Zerkleinern vornehmende Arbeiter zu leicht versucht wird, den oft schwer durch das Tuch zu bringenden Zinnstein wegzuworfen. Die gepulverte Probe breitet man nach gutem Mischen gleichmäßig aus und entnimmt davon einen Teil vollständig zur Analyse, eine Probeentnahme mit einem Löffel von gewöhnlicher Form an verschiedenen Stellen halte ich nicht für richtig.

#### Zinnpasten.

Zinnoxidhydrat, gewonnen aus Chlorzinnbädern der Seidenbeschwerung durch Füllen mit

Wasser. Die Zinnpaste kommt in Fässern zum Versand, sie stellt eine teigige Masse mit ca. 80% Wassergehalt dar.

Beim Entleeren der Fässer wird zur Bemusterung von jedem Faß oben, in der Mitte und am Boden eine Schaufel voll Paste genommen und in ein bereit stehendes leeres Faß gegeben. Das Faß mit der Probe wird entleert, die Paste durch gutes Durchschaukeln gemischt und von verschiedenen Stellen eine Probe genommen. Diese wird in einer großen Reibschale mit dem Pistill gleichmäßig verrieben und in gut verschleißbare Gläser gebracht.

#### Weißblech. (Verzinntes Eisenblech.)

Abfälle von der Herstellung von Konservbüchsen, Spielwaren und anderen Weißblechgegenständen. Dieselben kommen, in Säcke und Fässer verpackt, in mit Draht gebundenen Paketen oder auch lose in Waggons verladen, zum Versand. Zur Probenahme werden Säcke und Fässer entleert, und von jedem Sack- und Faßinhalt wird eine Probe genommen. Von den Paketen wird jedes fünfte oder zehnte, je nach der Größe, geöffnet, aufgerissen und aus den verschiedenen Schichten Proben entnommen. Von den lose verladene Blechabfällen wird beim Abladen hier und da eine Entladegabel voll zur weiteren Probenahme auf einen besonderen Platz geworfen. Diese von einem Waggon genommene erste Probe beträgt ca. 50—100 kg. Es ist notwendig, daß bei der Probenahme die in der Sendung vorhandenen verschiedenen Blechstärken gebührend berücksichtigt werden. Von dieser ersten Probe wird nun, ebenfalls unter Rücksichtnahme auf die verschiedenen Blechstärken, eine zweite Probe von ca. 10—20 kg genommen, die ganze Probe wird in kleine Stücke zerschnitten, die Blechschnitzen werden gemischt und je nach Bedarf ein- bis zweimal je 3 kg Schnitzel in großen Schalen mit ca. 15 kg Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird mit Wasser auf ein bestimmtes Gewicht verdünnt und in einem filtrierten Teil der Zinngehalt ermittelt.

Gebrauchte Konservbüchsen und andere aus verzinntem Blech bestehende Gegenstände, die mit allerlei anderem Abfallmaterial, Eisenblechen, verzinktem Blech, emailliertem Eimer und Töpfen usw. waggonweise eingehen, werden beim Abladen möglichst vom Fremdmaterial durch Aussuchen getrennt. Von dem Gesamtgewicht der Sendung wird das Gewicht der so getrennten Gegenstände abgezogen. Von den Büchsen werden dann entsprechend der Zusammensetzung der Sendung, aus großen, kleinen, gelöteten und ungelöteten Büchsen, eine Anzahl im Gewichte von 5—10 kg pro Tonne entnommen, geschnitten und die Blechschnitzen gemischt. Von den gemischten Schnitzeln werden zweimal je 3 kg zur Analyse gelöst, wie bei Weißblech angegeben.

#### Schwarzblech.

Die vom Zinn befreiten Weißblechabfälle und Konservbüchsen gehen in gestampften Paketen von ca. 70 kg Gewicht an die Martinwerke und werden vor dem Abgang auf ihren Zinngehalt untersucht. Zur Probenahme werden verschiedene Pakete einer Wagenladung aufgerissen und von

den Abfällen aus verschiedenen Schichten der Pakete eine Probe von ca. 10–20 kg entnommen. Die so genommene Blechprobe wird klein geschnitten und mit den Blechschnitteln verfahren, wie bei Weißblech angegeben.

#### Geschmolzenes Chlorzink.

Das Präparat kommt in Blechtrommeln von ca. 500 kg Bruttogewicht zum Verkauf. Das Chlorzink wird in geschmolzenem Zustande bei 280–300° in die Trommeln gegossen, die nach dem Erstarren des Chlorzinks mit Blechdeckeln verschlossen werden. Infolge der stark hygroskopischen Eigenschaft des geschmolzenen Chlorzinks bietet eine Probenahme aus diesen Trommeln besondere Schwierigkeiten.

Man kann zwar aus dem zu einem Stück erstarrten Trommelinhalt kleine Stücke mit einem Meißel heraus schlagen und diese sammeln, allein während dieser Operation hat die Probe schon so viel Feuchtigkeit angezogen, daß der Zinkgehalt nicht mehr dem des Chlorzinks in der Trommel entspricht. Da eine Feuchtigkeitsbestimmung in dem Präparat durch Trocknen allein nicht ausführbar ist, müßte die Probe wieder bei 280–300° geschmolzen und in dem erstarrten Chlorzink die Zinkbestimmung vorgenommen werden. Hiermit sind aber die Käufer nicht immer einverstanden. Wir verfahren nun folgendermaßen: Beim Gießen des Chlorzinks wird bei jeder Trommel zugleich eine kleine Probe von ca. 200 g in eine emaillierte Eisenschale gegossen. Nach dem Erstarren wird der kleine Kuchen zerschlagen und ein Stück in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche gebracht. In dieser Flasche werden Proben von je 10 Trommeln vereinigt und der Glasstopfen mit Paraffin umgossen. Zur Feststellung des Zn-Gehaltes einer Sendung werden die Stücke in einem Schmelzgefäß bei 280–300° wieder geschmolzen, das geschmolzene Chlorzink in Gläser von 50 bis 100 cm Inhalt gegossen, diese nach dem Erstarren des Chlorzinks verschlossen und versiegelt. Diesen Proben wird das zur Untersuchung nötige Quantum entnommen. Eine andere zuverlässigere Art der Probenahme ist uns nicht bekannt. Da wir wiederholt Schwierigkeiten mit den Käufern bezüglich der Art der Probenahme und Differenzen im Zinkgehalt infolge anders ausgeführter Probeentnahme bei Prozessen hatten, wäre es sehr wünschenswert, wenn von seiten der Fachgruppe über diesen Punkt eine bestimmte Vorschrift erlassen würde, die sich auch auf andere Präparate mit ähnlichen Eigenschaften, wie z. B. Ätznatron und Ätzkali, erstrecken könnte. Ein von der Fachgruppe in dieser Beziehung gefaßter Beschluß würde sowohl für den Käufer und Verkäufer als auch bei Differenzen für den entscheidenden Schiedschemiker Geltung besitzen.

#### Salmiakschlacken.

Chlorzink und metallisches Zink enthaltende Abfälle von Verzinkereien. Dieselben bestehen aus Stücken von sehr verschiedener Größe, faustgroß bis zu Klumpen von 20–40 cm Durchmesser mit eingelagerten Metallkörnern, sie gelangen größtenteils freiliegend in verschlossenen Waggonen zum Versand. Beim Ausladen wird von jedem großen

Klumpen ein Stück abgeschlagen und von jedem Kippwagen eine Schaufel voll zur Probe entnommen, im ganzen ca. 30–50 kg aus einer Wagenladung. Die ganze Probe wird durch Zerstampfen möglichst fein zerkleinert, ausgebreitet und das Metall ausgelesen. Schlacke und Metall werden gewogen und so das Verhältnis von beiden festgestellt. Von der Schlacke wird hierauf an verschiedenen Stellen Probe genommen ca. 5 kg und damit 3–4 Flaschen zu ca. 1 kg Inhalt gefüllt. Die Flaschen werden dann wieder entleert, die Probe wird gut gemischt, und dann werden die Flaschen gleichmäßig gefüllt. In jede Flasche kommt, in Papier gepackt, ein Teil des ausgelesenen Metalls, der Prozentgehalt des Metalls, der beim Probennehmen festgestellt wurde, wird auf jeder Flasche angegeben. Je eine Flasche erhält der Käufer und Verkäufer, die übrigen Flaschen werden versiegelt und vom Käufer für eine ev. Schiedsanalyse aufbewahrt. Im Laboratorium wird der Inhalt der Flasche, mit Ausnahme des in Papier gepackten Metalles gewogen, im Mörtel fein gepulvert, noch vorhandenes Metall durch Absieben getrennt, und dessen Gewicht auf die Schlacke prozentual verrechnet. Zur Analyse werden 50 g Substanz im Verhältnis von Schlacke und Metall eingewogen, gelöst und in einem aliquoten Teil der Lösung das Zn als ZnS gefällt und bestimmt.

Der Metallgehalt der Schlacken schwankt zwischen 3–15%, der Zinkgehalt in den Salmiakschlacken zwischen 50 und 65%.

Von Herrn Dr. Niederstadt erhielt ich Angaben über die Probenahme von Düngemitteln und Futtermitteln.

#### Verkaufsgarantien und Kontrollbedingungen im Handel des Vereins deutscher Düngerefabrikanten.

Die Kontrollprobenahme hat von dem Empfänger oder dessen Beauftragten unmittelbar nach Ankunft der Sendung entweder im Beisein des Lieferanten oder unter Mitwirkung mindestens einer zweiten, mit diesen Bedingungen bekannt zu machenden unparteiischen Persönlichkeit nach dem folgenden Verfahren zu geschehen.

Von jedem Quantum bis 200 Ztr. oder 10 000 Kilo werden aus dem Innern jedes 10. Sackes, aber mindestens aus 5 Säcken (wobei auf dem Transport beschädigte oder naß gewordene Säcke auszuschließen sind) mit der Hand oder einem reinen Instrument Muster von je ca. 2 Pfd. = 1 kg entnommen und auf trockener, reiner Unterlage innigst durcheinander gemischt. Von der so gebildeten Durchschnittsprobe werden in drei Glas-, Ton oder Holz- (nicht Blech-)gefäße je 1 à 2 Pfd. oder  $\frac{1}{2}$  à 1 kg eingefüllt, welche luftdicht zu verschließen, zu versiegeln und zu kennzeichnen sind. Für jede der drei Proben ist ein Probenahmeattest, worin Fabrikant, Marke, Sackzahl, Gewicht und Gehaltsgarantie angegeben, auszufertigen und zu unterschreiben, und haben für die Kontrolle nur solche Proben Gültigkeit, welche den obigen Vorschriften gemäß behandelt und mit einem von den Mitwirkenden unterschriebenen Attest versandt sind. Die Kontrolluntersuchung geschieht durch eine zwischen Käufer und Verkäufer vereinbarte Versuchsstation oder

durch einen von denselben bestimmten vereidigten Chemiker, wobei eine der drei Proben durch den Empfänger der Ware sofort, spätestens drei Tage nach Empfang der Ware franko abzusenden ist, während die zweite Probe an den Verkäufer auf dessen Erfordern zu schicken ist, die dritte Probe aber als Reserve in den Händen des Empfängers bleibt. Der untersuchende Chemiker ist verpflichtet, die ihm ordnungsgemäß zugekommene Probe nochmals innigst zu mischen, die Hälfte derselben zu seiner Untersuchung zu benutzen, die andere Hälfte in gleicher Weise, wie oben angegeben, verpackt und versiegelt aufzubewahren und zum Zweck eines Superarbitriums, welches vorbehalten bleibt, zur Verfügung zu halten.

Ergibt sich bei der Kontrolluntersuchung eine Differenz gegen den von mir berechneten Gehalt von mehr als 0,5% lösliche Phosphorsäure und oder 0,2% N, welche Differenz ich, Verkäufer, weil in der Grenze von Zufälligkeiten liegend, als Analysenlatitüde vorbehalte, so hat Käufer seine Reklamation unter Beifügung der Analyse unverzüglich bei mir oder meinem Vertreter anzubringen, worauf ich zu erklären habe, ob ich die Differenz anerkenne oder nicht. Im letzteren Falle ist das Reservemuster einem vereinbarten vereidigten Handelschemiker zur Untersuchung zu übergeben, und soll dann der Durchschnitt der beiden sich am nächststehenden Befunde gelten und Bonifikation stattfinden, sobald der Mindergehalt die obige Latitüde überschreitet, und wenn die Kontrollprobenahme genau nach vorstehenden Bedingungen geschehen ist.

Bei  $\text{NH}_3$ -Superphosphaten und allen anderen zusammengesetzten Düngersorten wird ein etwaiges Minus des einen Stoffes gegen ein etwaiges Plus des anderen auf Grund des berechneten Preises überrechnet.

Bei allen aus Fleisch, Knochen und Fisch hergestellten Fabrikaten ist die Gehaltsgarantie so verstanden, daß die angegebenen Gehalte ihrem Werte nach garantiert werden, und daß die darin befindliche unaufgeschlossene Knochenphosphorsäure, welche vom Chemiker jedesmal mit zu bestimmen ist, gegen etwa fehlende lösliche  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Wertverhältnis von 1 :  $1\frac{1}{2}$  in Berechnung gezogen werden soll.

Verein der am Futtermittelhandel beteiligten  
Firmen in Hamburg.

#### Probenahmenvorschrift:

Sofern Proben nicht am Abladeorte gezogen sind, hat die Probenahme für die Gehaltsermittlung unmittelbar beim Empfang auf der Station durch den Empfänger oder dessen Beauftragten, wo tunlich, gemeinschaftlich mit dem Verkäufer oder dessen Vertreter, sonst durch zwei mit dieser Probenahmenvorschrift bekannt zu machende unparteiische Personen sachgemäß zu erfolgen.

Mit Ausnahme von Ölkuchen in Säcken ist bei Sackgut in Mengen über 5000 kg aus der Mitte eines jeden 10. Sackes, jedoch mindestens aus 20 Säcken, Probe zu ziehen, und zwar möglichst mittels eines Probenstechers, der in der Längsrichtung der Säcke einzuführen ist; in Ermangelung eines Probenstechers mittels eines anderen geeigneten Gerätes, z. B. einer kleinen Schaufel, eines Löffels.

Bei loser Ware ist nach gehörigem Durchstechen eine ca. 1 Fuß hohe Schicht zu formen und aus dieser von verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittels einer Schaufel Probe zu nehmen.

Die Einzelproben sind auf trockener, reiner Unterlage innig zu mischen und dann in drei Durchschnittsmuster von je wenigstens 250 g zu trennen. Letztere müssen in trockene, reine, geruchfreie und nicht poröse Gefäße (möglichst Blech- oder Glasgefäße) verpackt werden. (Mustertüten, Beutel, Holzkistchen u. dgl. sind unter allen Umständen als Verpackung unzulässig). Jedes Gefäß ist sorgfältig dicht zu verschließen, mit den Siegeln des Empfängers oder seines Bevollmächtigten einerseits und des Verkäufers oder dessen Beauftragten andererseits, ev. mit den Siegeln der beiden unparteiischen Probennehmer, sowie mit einer entsprechenden Aufschrift zu versehen, aus der das Quantum der Partie, der Inhalt, der bedungene Gehalt, das Datum, der Name des Lieferanten, die Nummer des Eisenbahnwaggons bzw. die Bezeichnung des Fahrzeuges und dessen Führers hervorgeht. Vor der Versiegelung ist in jedes Gefäß ein Zettel mit diesen Angaben zu legen. Die Richtigkeit der Probenahme ist durch Ausfüllung des dieser Probenahmenvorschrift angehefteten Attestes zu bescheinigen. Nur in jenen Fällen, in denen der Verkäufer bei der Probenahme selbst zugegen oder durch einen Bevollmächtigten vertreten war, ist diese Bescheinigung überflüssig.

Bei Ölkuchen sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen, die dem Durchschnitt der Partie entsprechen. Diese sind, sofern es sich um die Gehaltsermittlung handelt, durch den vollkommen gereinigten Ölkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa walnußgroße Stücke zu zerschlagen. Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe ist zu vermeiden. Aus dieser Masse ist nach deren gründlicher Mischung ein Muster von 1,5 bis 2 kg zu entnehmen, welches dann weiter wie vorstehend zu behandeln ist.

Von der Probenahme sind unter allen Umständen solche Säcke oder solche Teile der Ware auszuschließen, die auf dem Transport beschädigt oder naß geworden sind.

Wenn nicht anders verabredet, sind oben erwähnte Durchschnittsmuster aus jeder gelieferten Partie, bei Bahnsendungen aus jedem Waggon, getrennt zu ziehen.

Abfälle der Getreidemüllerei dürfen auch in Beutel gefüllt werden.

Die vorstehende Zusammenstellung läßt erkennen, daß die Probenahme eine ebenso wichtige wie schwierige Aufgabe ist, und daß ihre Vervollkommnung und loyale Handhabung sehr im Interesse eines realen Kaufs auf Grund des Gehalts oder einer bestimmten Beschaffenheit liegt.

Es will mir scheinen, daß alle Maßnahmen in dieser Hinsicht vor allem dahin gehen sollten, zu verhüten, daß jede Partei versucht, das Ergebnis zu ihren Gunsten zu beeinflussen.

Es ist in einem der Beiträge bereits hervorgehoben, daß die Probenahme nach beiden Seiten ein gewisses Risiko in sich schließt, und zurzeit liegt z. B. bei Erzen die Sache für den Zwischenhändler,

der nach Probenahme beim Entladen des Dampfers kauft und nach Probenahme auf dem Werk verkauft, so, daß er, je nach dem Ausfall der Probenahme, allein aus der Differenz dieser beiden Musterziehungen einen erheblichen Verlust oder Gewinn ziehen wird. Hier scheint mir namentlich die Frage der Schätzung des Verhältnisses von grob, mittelfein und fein eine sehr große Rolle zu spielen, sowie das Abschlagen von äußeren Stücken des groben Materials.

Im allgemeinen scheint mir die Bemusterung auf den Hüttenwerken die rationellere zu sein gegenüber der in den Sechäfen. Es wäre zu erstreben, soweit tunlich, die an ersteren Orten geltenden Prinzipien auch dort einzuführen.

Beachtenswert scheint mir auch die in der Diskussion des Berichts der Chemikerkommission stark hervorgehobene Ansicht, daß nur ein Muster von beiden Parteien zu siegeln sei, weil sonst Verschiedenheiten der bei der letzten Teilung des Musters erhaltenen, angeblich gleichen Teile beim Austrag von Differenzen sich geltend machen könnten. Demnach müssen also erfahrungsmäßig solche Verschiedenheiten der gleichzeitig entnommenen Endmuster nicht selten vorkommen.

In solchen Fällen lassen sich dann Analysendifferenzen, für die man oft vergeblich in der angewandten Methode oder der Ausführung den Grund sucht, leicht verstehen.

Prof. Dr. W. Fresenius.

#### Berliner Bezirksverein.

Sitzung am 15./5. 1912.

Der Vorsitzende Dr. Bein eröffnete um 8 Uhr die zahlreich besuchte Sitzung und begrüßte die erschienenen Gäste — darunter auch 2 Vertreter des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

Nach Erledigung geschäftlicher Angelegenheiten wird in den sachlichen Teil der Tagesordnung eingetreten.

Zunächst entspann sich aus Anlaß tatsächlicher Vorgänge eine sehr angeregte und zum Teil recht lebhafte Diskussion über die Frage, ob Angebote chemischer Untersuchungen zu unangemessen niedrigen Preisen zulässig sind. In der Debatte wurde von den verschiedenen Rednern überwiegend die Auffassung vertreten, daß eine derartige Preisbemessung, wie sie durch bestimmte Beispiele aus der Praxis belegt wurde (eine vollständige Seifenanalyse für 5 M), in mehrfacher Hinsicht bedenklich erscheint. Von einigen Rednern wurde dem-

gegenüber eine mildere Auffassung geltend gemacht.

Es folgte der Vortrag von Dr. F. Reib: „Über die Mangelhaftigkeit der gegenwärtigen Milchkontrolle.“ An der Hand der Gesetzgebung, der Rechtsprechung und der lokalen Polizeiverordnungen wurde dargelegt, daß es an den Voraussetzungen für eine gedeihliche Milchkontrolle in Deutschland fehlt. Die Begriffe für Milch und Milchprodukte sind nicht klar definiert. Die Rechtsprechung ist keine einheitliche, und die Polizeiverordnungen unterscheiden sich in mehr oder weniger erheblichen Punkten.

Was die Milchkontrolle selbst anbetrifft, ist daran auszusetzen, daß die meisten Polizeiverordnungen Mindestfettgehalte vorschreiben, was dem Wesen der Milch als Naturprodukt zuwiderläuft. Ferner ist die Reglementierung des Schmutzgehaltes der Marktmilch widersinnig, weil der Schmutz zum großen Teil in der Milch gelöst wird und nur die ungelösten Teile, mehr oder weniger verwandelt, aus der Milch entfernt werden. Die Kontrolle auf den Schmutzgehalt ist also in der Tat nur eine Kontrolle der Wirksamkeit des angewandten Reinigungsverfahrens, während gerade die gefährlichsten Verunreinigungen sich der Kontrolle entziehen.

Eine Verbesserung und Vereinheitlichung der Milchkontrolle ist erst von einem Reichsmilchgesetz zu erwarten, welches die Beschaffenheit für Milch und Milchprodukte volkstümlich, klar und juristisch zweifelsfrei festsetzt, die Verpflichtungen für die Produzenten und Händler abgrenzt und — was bis jetzt nicht der Fall ist — die Kontrolle des Verkehrs durch diejenige der Produktion ergänzt und vervollständigt. Ein derartiges Gesetz darf vor allem nur solche Bestimmungen enthalten, deren Erfüllung bei gutem Willen möglich ist, d. h. mit anderen Worten, das Gesetz muß auf einer richtigen wissenschaftlichen Grundlage aufgebaut und von sozialem Geiste erfüllt sein.

An diesen nahezu anderthalb Stunden dauernden Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Diskussion, an der sich u. a. auch die Herren Dr. Diebelhorst, Dr. Makowka, Dr. Leyv, Dr. Lebbin und der Vorsitzende, Dr. Bein, beteiligten. Dr. Fait hob überdies hervor, daß eine Filtration der Milch, die Dr. Reib für unnütz erklärte, nicht nur eine mechanische Reinigung zur Folge hätte, sondern daß nach der Filtration viel weniger Enzyme (—Abscheidungsprodukte von Bakterien —) in derselben vorhanden wären. — Nach dem um 10<sup>3</sup> Uhr erfolgten offiziellen Schluß fand noch ein gemütliches Zusammensein in demselben Lokale statt.

Bein. [V. 45.]

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Nachtrag zur dritten Ausgabe des Ergänzungsbuches. (Wissensch. Mitteilungen der Apothekerztg. 27, 221—223, 232—234, 243—245, 254—255 [1912].

Berlin.) An dieser Stelle sei auf die Veränderungen des Ergänzungsbuches, die durch die am 1./1. 1911 in Geltung getretene 5. Ausgabe des D. A.-B. erforderlich geworden sind, verwiesen.

Fr. [R. 1856.]