

machten Beobachtungen noch zu bemerken, daß die niederösterreichischen Telegraphenstrecken ziemlich stark von Holz-Fäulnispilzen heimgesucht sind, also verhältnismäßig recht ungünstige Standverhältnisse vorliegen, man sieht dies ja auch aus dem starken Abfalle an kupfervitriolimprägnierten Holzstangen.

Wenn man nun die im vorstehenden gebrachten Ausführungen zusammenfaßt, kann man wohl an die Beantwortung der Frage schreiten, ob in den Fluoriden Imprägniermittel vorliegen, die einer weiteren Beachtung wert sind. Aus den Darstellungen ergibt sich nun klar, daß alle in den Kreis der Untersuchung gezogenen Fluoride (saures Zinkfluorid, Natriumfluorid, schwer lösliche Zinkfluoride beim Verfahren nach Malenkovic) sich als starke Antiseptica gegen holzzerstörende Pilze erwiesen und dem Kupfervitriol und Zinkchlorid wesentlich überlegen sind. Dieser Erfolg ist einerseits aus den Beobachtungen an den mit Fluoriden zubereiteten Holzstangen zu ersehen, die man in Versuchsfeldern und -strecken eingebaut hatte, dann aber auch aus den Ergebnissen einer 3- und 4-jährigen Statistik, die an reichhaltigem Beobachtungsmaterial gesammelt wurden. Hiernach beträgt also der Abfall der mit verschiedenen Fluoriden konservierten Holzstangen nach mehrjähriger Verwendung nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{13}$ und noch weniger von dem der mit Kupfervitriol nach Boucherie imprägnierten Hölzer. Es empfiehlt sich daher gewiß, einer ausgedehnteren Verwendung von Fluoriden näher zu treten, die am vorteilhaftesten wirkenden Fluorverbindungen eingehender zu studieren und durch weitere Versuche größeren Maßstabes einer umfassenderen praktischen Anwendung vorzuarbeiten.

Die Verwendung von Fluoriden in der Imprägniertechnik kann mannigfacher Art sein; der Benutzung solcher Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste steht nach der vorangehenden Darstellung nichts im Wege. Es gibt Fälle genug, wo sich der Einbau kreosotierter Masten aus verschiedenen Gründen nicht empfiehlt, hier wären dann Hölzer am Platze, die mit den farblosen Fluoriden zubereitet wurden. Oft mag auch die Erzeugung kyanisierter Hölzer — durch Tränkung mit Ätzsublimat — nicht erwünscht oder undurchführbar sein; so läßt sich die Imprägnierung mit diesem Mittel in den üblichen Eisenkesseln nicht ausführen, ebensowenig kann man etwa das Verfahren von Boucherie hierbei anwenden, in solchen Fällen kann dann mit Vorteil an die Konservierung mit Fluoriden gedacht werden. Jedenfalls können statt der mit Kupfervitriol imprägnierten Stangen weit vorteilhafter solche verwendet werden, die zum Schutze gegen Holzfäulnis mit Fluoriden behandelt wurden. Dabei liegt auch die Preisfrage bei der Beschaffung von Fluorverbindungen nicht ungünstig. Schon heute sind Fluoride zu mäßigen Preisen erhältlich, namentlich das Natriumfluorid, das als Ausgangsmaterial für die meisten Verfahren angesehen werden kann; bei der Erzeugung in erheblich vermehrten Mengen wird es der chemischen Industrie gewiß möglich sein, mit den Preisen noch weiter herabzugehen und den Fluoriden in der Imprägniertechnik größere Verwendungsgebiete zu erschließen.

Da die Fluoride ferner antiseptisch weit kräftiger wirken als Zinkchlorid, ist ihre Anwendung statt des letzteren jedenfalls sehr vorteilhaft. Das könnte überall dort der Fall sein, wo bei der Imprägnierung Doppelverfahren Verwendung finden, also wo außer Teeröl noch Chlorzinklösung ins Holz eingepreßt wird. Hieraus ergäbe sich beispielsweise für die Imprägnierung von hölzernen Bahnschwellen ein ausgedehntes Anwendungsgebiet. Die österreichische Staatstelegraphenverwaltung läßt Fichtenstangen, die bekanntlich schwierig mit Kreosotöl zu durchtränken sind, nach einem Doppelverfahren mit 2%iger Natriumfluoridlösung und Kreosotöl zubereiten.

Ganz besonders geeignet scheinen mir die Fluoride zur Immunisierung des Holzes bei Hochbauten und im Bergwesen. Aus den bisherigen Einbauversuchen hat sich deutlich gezeigt, daß sich auch bei der Verwendung im Freien, wo eher an eine Auslaugung der mehr oder weniger löslichen Metallfluoride gedacht werden könnte, eine erhebliche Widerstandskraft gegen Holzfäulnis nachweisen ließ.

Um so mehr ist zu erwarten, daß die Konservierung von Bauholz und von Grubenstempeln mit Fluoriden günstige Erfolge haben wird, weil hierbei Verluste durch Auslaugen nur selten zu befürchten sind. Es wird für Bauholz oft wohl auch die bloße Tränkung ausreichen, um die Schutzwirkung in ökonomischer Weise zutage treten zu lassen. Neben der antiseptischen Wirkung ist es vor allem die Farblosigkeit und Geruchlosigkeit, welche die Fluoridverbindungen auszeichnen, dabei sind sie nur als mäßig giftig zu bezeichnen, weshalb in sanitärer Hinsicht keinerlei Bedenken gegen die Verwendung derartiger Verbindungen obwalten. Bei der Bearbeitung und beim Einbau der mit Fluoriden konservierten Hölzer sind keine Vorsichtsmaßregeln erforderlich, auch der Betrieb von Imprägnieranstalten, die mit Fluoriden arbeiten, bietet keine Schwierigkeiten; in der österreichischen Staatstelegraphenverwaltung, wo seit 1907 Stangen in größerem Maßstabe mit Fluorverbindungen zubereitet werden, hat sich seit Beginn dieser Imprägnierarbeiten kein Unfall durch Benutzung der Fluoride ereignet. Auf die guten Erfolge, die mit Fluoriden bei Holzbauten schon früher erzielt wurden, habe ich bereits hingewiesen. Die Konservierung von Grubenhölzern, die derzeit leider noch viel zu wenig Beachtung findet, könnte ganz wesentlich durch Benutzung von Fluoriden gefördert werden. In dieser Beziehung sind Versuche in österreichischen Gruben mit Zinkfluorid (nach dem Verfahren von Malenkovic im Holze erzeugt) und Bellit (Basilit) schon durchgeführt worden, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben.

Je nach den Erfordernissen der einzelnen Betriebe wird man das oder jenes Verfahren zur Anwendung bringen können. Zur Auswahl liegen ja mehrere vor; hiervon eignen sich insbesondere die neutralen Verfahren vorteilhaft für die Kesselimprägnierung. Eingehendes Studium der erzielten Resultate und gemeinsame Bearbeitung der in den verschiedenen Betrieben gemachten Beobachtungen werden es ermöglichen, noch wünschenswerte Verbesserungen und Abänderungen durchzuführen, um einen nachhaltigen Schutz des Holzes zu erzielen. [A. 219.]

Beiträge zur Kenntnis der Lüstersudfärbung.

Von Prof. Dr. ERNST BEUTEL.

(Eingeg. 10./10. 1918.)

Lüstersudfärbungen sind technisch vielfach angewendete Metallfärbungen, die durch Eintauchen blanker Metalle und Legierungen in heiße Lösungen bestimmter Verbindungen (Sude) in der Art entstehen, daß sich zusammenhängende Häutchen durchscheinender Stoffe niederschlagen, die die Farbenerscheinungen dünner Blättchen zeigen.

Wie auf den meisten Gebieten der Metallfärbung herrscht auch auf dem Gebiete der Lüstersude eine große Verwirrung. Im Laufe der Jahrzehnte sind in der Literatur zerstreut viele Rezepte erschienen, die von einzelnen Autoren kritiklos in Büchern vereint wurden und beim ersten Blick als ein fast unentwirrbares Chaos erscheinen.

Um dieses einigermaßen zu lichten, hat der Vf. die wichtigsten Lüstersudrezepte gesichtet, die Mengen der Chemikalien auf einen Liter Lösungswasser umgerechnet und, nach Ausschaltung der nahezu gleichlautenden, in folgende Tabelle zusammengestellt. (Die Zahlen bedeuten Gramm pro 1 l Wasser.)

Aus dieser Tabelle ist folgendes zu ersehen: Die Lüstersude lassen sich im wesentlichen in vier Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe enthält komplexe Thiosulfate, die zweite komplexe Tartrate in alkalischer Lösung, die dritte Mischungen von Thiosulfaten und Tartraten, die vierte alkalische Kupfersalzlösungen, die mit Milchsucker oder Rohrzucker versetzt werden. In der ersten Gruppe spielt das Blei und das Kupfer die Hauptrolle, in der zweiten und vierten das Kupfer,

in der dritten finden wir neben Kupfer und Blei auch Zinn, Antimon und Arsen.

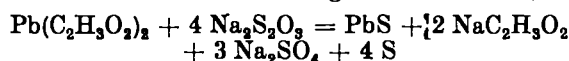
Laufende Zahl	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 8 aq.	CuSO ₄ , 5 aq.	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1 aq.	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	SnCl ₂ , 2 aq.	SbCl ₃	Na ₂ HAsO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	K(C ₂ H ₃ O ₂)	KOH	Milchzucker	Rohrzucker
1	18	—	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—
2	—	18	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—
3	—	—	—	—	15	—	—	90	30	—	—	—
4	—	12	10	—	—	—	0,25	65	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	bisz. Trib.	—	65	—	—	—	—
6	—	—	—	—	9	—	—	68	22	—	—	—
7	—	60	—	—	—	—	—	42	22	—	—	—
8	—	—	—	60	—	—	—	—	—	100	—	—
9	—	30	—	—	—	—	—	—	30	180	—	—
10	—	60	—	—	—	—	—	—	—	60	—	90
11	—	20	—	—	—	—	—	—	—	50	40	—

Der erste Sud, der bereits 1869 von C. Puscher¹⁾ angegeben wird, kann durch Auflösung von $\frac{1}{4}$ Mol Natriumthiosulfat und $\frac{1}{20}$ Mol Bleiacetat in 1 l Wasser erhalten werden²⁾. Er bildet eine vollständig wasserklare Lösung, nach Puscher „bestehend aus einem in überschüssigem unterschwefligsauren Natron gelösten Doppelsalz von unterschwefligsaurem Blei und unterschwefligsaurem Natron“, die die Eigenschaft besitzt, „auf 70–80° R. erhitzt, sich langsam zu zersetzen und Schwefelblei in braunen Flocken auszuscheiden.“ Ist ein Metall in der Lösung vorhanden, „so schlägt sich auf diesem ein Teil des Schwefelbleies in der Dichtigkeit des Bleiglanzes nieder und erzeugt so, je nach der Dicke des abgesetzten Schwefelbleies die erwähnten prachtvollen Lüsterfarben.“

Die Puscher'sche Erklärung wurde seitdem in alle Bücher und Zeitschriften, die sich mit der Metallfärbung beschäftigen, aufgenommen, ohne daß der Färbeprozess einem näheren Studium unterzogen wurde. Über die Reaktion zwischen Bleiacetat und Natriumthiosulfat, sowie über das Verhalten des Bleithiosulfates beim Kochen mit Wasser bestehen jedoch einige Angaben, die zur Aufklärung des Verfahrens zunächst in knappster Form angeführt seien.

Nach Lenz³⁾ bildet sich beim Eintragen von Bleiacetat in eine Lösung von überschüssigem Natriumthiosulfat das Doppelsalz $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dieses zerfällt nach Fogh⁴⁾ in Schwefelblei und PbS_2O_6 , das in Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ löslich ist, was jedoch in jüngster Zeit von Perkins und King⁵⁾ bestritten wird, denen es nicht gelang, PbS_2O_6 auf diesem Wege herzustellen, und die⁶⁾ versuchen, den Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken: $\text{PbS}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{PbS} + 4 \text{S} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Nachdem der zur Untersuchung gestellte Lüstersud 1 Mol Bleiacetat und 5 Mol Natriumthiosulfat enthält, so könnte in Anlehnung an die Gleichung von Perkins und King der beim Sieden stattfindende Zersetzungs Vorgang (der übrigens bereits bei gewöhnlicher Temperatur insbesondere unter dem Einflusse des Lichtes vor sich geht) durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß in der Wirklichkeit viel freie Essigsäure entsteht, und daß die Bildung der von der Gleichung verlangten großen Menge Schwefel (durch Auslaugen des

Niederschlages mit reinem Schwefelkohlenstoff) bisher nicht konstatiert werden konnte.

In Analogie des Verhaltens des Silberthiosulfates hat man übrigens, wie auch Perkins und King anführen, die Zersetzung des entsprechenden Bleisalzes durch Kochen mit Wasser durch: $\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbS}$ ausgedrückt, was die Bildung der freien Essigsäure unter gleichzeitiger Verminderung der Menge des freien Schwefels (der in das entstehende Na_2SO_4 eintritt) erklären würde. Die vollständige Aufhellung des Vorganges erfordert indessen noch weitere Untersuchungen, die im Zuge sind.

Weit wichtiger als die Frage der Zersetzung des Sudes erscheint für die Lösung unserer Aufgabe das Studium des Verhaltens von Metallen in demselben. Erhitzt man den Sud bis zum beginnenden Sieden und taucht an Kupferdrähte befestigte, frisch gebeizte Messingbleche unter beständigem Bewegen ein, so färben sie sich schon nach wenigen Sekunden tief goldgelb. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Min. sind sie hellrotviolett gefärbt, zehn Sekunden darauf hat das Messing eine tief dunkelblaue Farbe angenommen, eine halbe Minute nach dem Eintauchen ist die Farbe hellstahlblau geworden, und nach einer vollen Minute erscheinen graue Töne, die je nach der Dauer der Einwirkung rotstichig oder bläustichig sein können⁶⁾. Währenddem sich das eingetauchte Messing mit einer absolut reinen Farbschicht überzieht, scheidet sich gleichzeitig aus der Flüssigkeit, die stark nach freier Essigsäure riecht, ein schwerer, dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag von Schwefelblei ab.

Um nun zunächst einen Beweis für die Annahme, daß es sich bei den Färbungen um die Erscheinungen dünner Blättchen handelt, zu erlangen, unternahm auf meine Anregung Herr Ing. Hans Zink Wägungen der verschiedensten Färbestadien, die in der Tat eine geringe Gewichtszunahme des Versuchsstückes bei der Färbung von Goldgelb bis Blau ergaben.

Um die Ungenauigkeit der Wägungen des leicht oxydierbaren Messings auszuschalten, verwendete ich in der Folge ein Platinblech, das ich um eine eventuelle Verunreinigung der Lösung durch fremde Metalle zu vermeiden, statt mit dem üblichen Kupferdraht mit einem Platindraht eintauchte.

Hierbei zeigte sich merkwürdigerweise, daß sich das Blech selbst nach langandauerndem Sieden nicht anfärbt, während die Färbung durch Berührung des Platinbleches mit einem Kupferstreifen in kürzester Zeit hervorgerufen wurde.

Um diese Erscheinung zu erklären, wurden nun zwei an Platindrähten hängende Platinbleche in den erwähnten Lüstersud eingetaucht und mit den Polen einer Thermosäule (3,5 V. 6 A) verbunden, worauf sich kathodisch sofort große Mengen eines grauschwarz gefärbten, schwammigen Überzuges bildeten, der sich bei näherer Untersuchung als reines Schwefelblei⁷⁾ erwies.

Um die Bedingungen der Abscheidung desselben in dichter Form aufzufinden, wurde ein Stöpselrheostat, ein Voltmeter und ein Ampèremeter eingeschaltet, worauf sich ergab, daß die Entstehung dünner, zusammenhängender Häutchen nur bei sehr geringer Stromstärke erfolgt. Erst bei Einschaltung von 180 Ohm, die die Stromstärke auf ca. 0,001 A. pro 1 qcm (Klemmspannung bei einem Elektrodenabstand von ca. 3 cm und einer Temperatur des Elektrolyten von ca. 90° 0,8 V.) herabdrückte, traten die Farben, und zwar in der gleichen Reihenfolge wie durch „Ansieden“ mit einem Kupferkontakte auf.

Der Vorgang der Ausfällung des dichten Überzuges durch dieses „Ansieden“ ist also nur elektrochemisch und zwar als eine Ionenreaktion zu erklären, bei der bei Anwesenheit eines Kupferkontaktes Kupferionen in den Elektrolyten einwandern, indem sie die erforderliche Ladung dem komplexen Ion PbS entziehen, das hierdurch

¹⁾ „Über ein neues und billiges Verfahren, ohne Anwendung von Farben verschiedene Metalle mit prachtvollen Lüsterfarben zu überziehen.“ Dingl Journ., 190, 421f.

²⁾ Das ursprünglich von C. Puscher angegebene Rezept lautet: Man löst 3 Lot unterschwefligsaures Natron in einem halben Maß (1 Pfund) Wasser und gießt in dasselbe hierauf eine Lösung von 1 Lot Bleizucker in einem Schoppen Wasser.

³⁾ Liebigs Ann. 40, 94.

⁴⁾ Compt. rend. 110, 522, 571.

⁵⁾ J. Chem. Soc. 1913, 301. „Über das Verhalten des Bleithiosulfates beim Kochen mit Wasser.“

⁶⁾ Vgl. Beutel: „Bewährte Methoden der Metallfärbung.“ Wien u. Leipzig, Braumüller 1913.

⁷⁾ Über die metallische Leitfähigkeit des Schwefelbleies vgl.: Bernfeld, Z. physikal. Chem. 25, 46 und Koenigsberger, Z. f. Elektrochem. 15, 97.

im entladenen Zustande als dichtes Häutchen niedergeschlagen wird. In einer „gebrauchten“ Lösung muß daher Kupfer nachzuweisen sein, was durch Übersättigen mit Ammoniak leicht gelingt. (Blaue Färbung des Filtrates.)

Um nun den Überzug auf seine Natur näher zu untersuchen, wurde ein Platinblech im Ausmaße von 26 qcm bei Anwendung eines Kupferkontaktes bis zur Gelbfärbung in die Lösung getaucht, was ungefähr 20 Sekunden erforderte. Die Gewichtszunahme betrug 0,0009 g. Der Überzug wurde durch rauchende Salpetersäure abgelöst, das Blech gegläht und hierauf bis zur Blaufärbung in der Lösung belassen. Die Gewichtszunahmen betrugen bei einer Reihe von Versuchen 0,0011 bis 0,0013 g. Wurde das Sieden fortgesetzt, so änderte sich die Farbe in Stahlgrau, und das Gewicht des Überzuges betrug 0,0019 bis 0,0020 g. (Zur Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit wurden auch größere Platinfolien von 0,1 mm Dicke zwischen Kupferdrahtnetzen angefärbt, wobei Gewichtszunahmen bis 0,001 g pro 1 qcm konstatiert wurden.) Ein Hinausgehen über die Färbung „Graublau“ erwies sich als unmöglich, da sich beim längeren Verweilen in der Lösung bereits pulverige Niederschläge auf den Blechen ansetzten.

Die Natur des Überzuges wurde auf folgende Weise untersucht:

Ein hochglanzpolierter Platintiegeldeckel wurde mit der Lösung gefüllt, auf den mit einer Asbestplatte bedeckten elektrischen Ofen eines Dölter'schen Erhitzungsmikroskopes⁸⁾ gelegt und die Spitze eines blanken Kupferstäbchens derart eingetaucht, daß sie das Platin berührte. Die Beleuchtung wurde mit Hilfe einer Beleuchtungslinse von der Seite aus bewirkt. Das Auftreten der Farben Gelb, Bräunlich, Purpur, Violett, Dunkelblau, Hellblau, Grau konnte insbesondere schön an den Reflexlichtern der durch das Erwärmen erzeugten Wasserdampfbläschen bemerkt werden. Eine Struktur der Abscheidung war jedoch nicht wahrzunehmen. Diese Versuche zeigten auch die große Rolle, die die Temperatur der Lösung für die Schnelligkeit der Bildung des Überzuges spielt. Die späteren Farbtöne erschienen nicht, wie ursprünglich angenommen, in der Umgebung des Kontaktstiftes, sondern stets zuerst an der Stelle der größten Erhitzung.

Die Untersuchung der blaugefärbten Bleche nach der Trocknung mit Hilfe stärkerer Vergrößerungen auf eine etwaige Struktur führte zu keinem positiven Ergebnis, sie wäre indessen noch durch Verwendung eines Metallmikroskopes mit Tubusbeleuchtung zu ergänzen.

Erhitzt man den Niederschlag mit der Spitze der Lötrohrflamme, so erscheinen folgende konzentrische Kreise: Mittelpunkt (glühend) blank, grauer Belag, schmaler violetter, schmaler brauner Ring, tiefblaue Außenzone.

Von rauchender Salpetersäure wird der Überzug insbesondere beim Erwärmen sofort abgelöst. Mit konz. Salzsäure zersetzt er sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (Bräunung von Bleipapier) unter Bildung von Chlorblei, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, Rhomboeder, gabelige Zwillinge und I-förmige Kryställchen zeigt und sich mit Schwefelwasserstoff bräunt.

Durch die obigen Untersuchungen erscheint die chemische Natur des Überzuges als Schwefelblei bewiesen.

Dieses gibt beim Erhitzen Bleioxyd und mit diesem metallisches Blei, das sich mit dem Platin legiert (blankes Zentrum der Erhitzungskreise).

Um schließlich eine Vorstellung von der Dicke des Überzuges zu gewinnen, wurde diese unter Annahme des spez. Gewichtes des amorphen Schwefelbleies zu 7,13⁹⁾ für die Farben Gelb, Dunkelblau und Graublau berechnet, wodurch Werte zwischen 0,025 und 0,071 μ gewonnen wurden.

Die Dicke der Luftschicht im Newtonschen Farben-
glas für „Strohgelb“ beträgt 0,148 μ . Sie wäre für Beig-
glanz¹⁰⁾ durch dessen Brechungsindex zu dividieren. Wird

dieser gleich zwei angenommen, so ergibt sich eine Schichtstärke von 0,074 μ , welcher Wert erst mit dem höchsten durch das Experiment erzielten Werte (für Graublau) zusammenfällt. Für die Farbnerscheinungen dürften daher noch andere Umstände (z. B. die Eigenfarbe des Schwefelbleies) eine Rolle spielen. In diesen, noch näher zu erforschenden Umständen wäre auch die Ursache des Fehlens der beiden Farben Rot und Grün in der Farbenskala des Schwefelbleiniederschlags zu suchen.

Durch die obigen Untersuchungen erscheint indessen der Prozeß der Lüstersudfärbungen mittels Lösungen von Bleisalzen und überschüssigem Natriumthiosulfat genügend aufgeklärt. Er ist ein elektrochemischer Vorgang, bei dem sich bei sehr geringer Stromstärke kathodisch Schwefelblei in äußerst dünnen, zusammenhängenden Schichten ausscheidet, welche die Farbnerscheinungen dünner Blättchen zeigen.

Die obigen Untersuchungen werfen aber auch einiges Licht auf die Vorgänge, die beim Eintauchen der Metalle in die anderen in der eingangs aufgestellten Tabelle verzeichneten Lüstersude vorsich gehen. Auch hier dürfte es sich um elektrochemische Vorgänge handeln, bei denen sich dichte Überzüge von Schwefelkupfer, Schwefelzinn, Schwefelantimon (aus dem Natriumthiosulfat enthaltenden Suden) und von Kupferoxydul (aus den alkalischen Tartratlösungen) bilden. Der exakte Nachweis würde jedoch noch ein eingehendes Studium der in diesen Lösungen beim Sieden vor sich gehenden Veränderungen und eine genaue Untersuchung der dichten Überzüge selbst erfordern, was einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben muß.

Wien, im Oktober 1913.

Labor. der Chem.-Techn. Abt. des K. K. Lehrmittelbureaus
f. gewerbl. Unterrichtsinst. in Wien. [A. 220.]

Al_2O_3 -Bestimmung im Bauxit.

Von Dr. W. TRAUTMANN, Fürth i. B.

(Eingeg. 13./10. 1913.)

Ich untersuchte das Verhalten des fein gepulverten Bauxits gegen schmelzendes Natriumsuperoxyd und fand, daß eine zweimalige Schmelze das Mineral stets vollkommen aufschließt. Auf dieses Verhalten hin läßt sich folgende Analysenmethode begründen, die sehr gute und unter sich auch stets bis in die vierte Dezimalstelle gut übereinstimmende Werte ergibt.

Zur Al_2O_3 -Bestimmung schmilzt man 0,5 g der fein gepulverten Substanz mit reichlich Natriumsuperoxyd und wenig Soda in einem offenen Nickeltiegel unter Umrühren. Die Schmelze löst man in wenig Wasser, verdünnt auf ca. 500 ccm, läßt absitzen und filtriert in einen Literkolben. Das Filter verascht man, zerreibt die Asche in Achat fein und schmilzt diese nochmals wie oben mit Superoxyd und Soda. Diese Schmelze löst man in 200 ccm Wasser und gibt sie unfiltriert zum ersten Filtrat in den Literkolben. Man kühlt ab, füllt auf zur Marke und filtriert aliquote Teile, z. B. 100 ccm, ab. Die Lösung übersättigt man stark mit Salzsäure, neutralisiert sie dann in üblicher Weise sorgfältig mit eisenfreiem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, kocht auf und filtriert unter Anwendung einer Saugpumpe und Platinkonus. Den Niederschlag, der noch alkali- und chlorhaltig ist, wäscht man einmal mit ganz schwach alkalischem, ammoniumnitrat-haltigem Wasser aus, spritzt ihn vom Filter in das zur Fällung benutzte Glas, löst ihn in reichlich Salpetersäure auf und fällt das Hydroxyd nochmals mit Ammoniak aus, kocht auf und filtriert es durch das schon benutzte Filter. Man wäscht es noch zwei- bis dreimal mit der oben erwähnten Lösung aus und verascht es in üblicher Weise feucht in Platin. Das noch

⁸⁾ Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissenschaften mathem. naturwiss. Klasse, Wien, Bd. 113, Abt. I, 1910 und Bd. 118, Abt. I, 1909.

⁹⁾ Clarke, Constants of Nature, Washington 1873, 1888.

¹⁰⁾ Nach Henry ist das Schwefelblei in dünnen Blättern mit bräunlichgelbem Lichte durchsichtig. (Chem. Zentralbl. 1870, 295.)