

Glühverlust	Verhalten beim Löschen	Farbe	Gesteinsart
unter 41%	langsameres Löschen	gelblich	unreiner $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -reicher Kalkstein
über 41% bis etwa 44%	rasches Löschen und Zerfallen	weiß	reiner, ergiebiger Kalkstein
über 44%	rasches Löschen und Zerfallen	weiß	bituminöser, sonst reiner Kalkstein
über 44%	langsameres Löschen Zerfall nach langer Zeit	graugelb	Dolomit

Obwohl es verschiedene Übergänge geben kann, genügt diese Probe, zusammen mit den äußeren petrographischen Merkmalen des Gesteins, um an Ort und Stelle, ohne besondere Hilfsmittel, vorläufig zu ermitteln, für welchen technischen Zweck das betreffende Gestein verwertbar sein kann.

Die endgültige Bewertung kann aber nur auf Grund einer genauen chemischen Analyse geschehen. Für die letztere möchte ich eine von mir im Eisenhüttenmännischen Institut der Bergakademie Clausthal ausgearbeitete und ständig neben der normalen Methode angewendete Schnellmethode bekanntgeben, die sehr rasch auszuführen ist und genaue Resultate gibt.

#### Schnellanalyse von Kalkstein, Dolomit usw.

Von dem feingepulverten, bei 110° C getrockneten Probegut wägt man in einem zuvor ausgeglühten gewogenen Porzellanschälchen 1 g ab und glüht bei etwa 930–950° C bis zum konstanten Gewicht. Man findet so den Glühverlust.

Der Glührückstand wird mit einigen Tropfen Wasser benetzt. Nach dem Löschen spritzt man den Inhalt des Schälchens mit wenig Wasser in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt und übergießt ihn mit 30 ccm einer konzentrierten Chlorammonlösung. Man gibt in das Schälchen ebenfalls einige Kubikzentimeter der Chlorammonlösung und stellt es warm, um etwa anhaftende Teilchen zu lösen und vereinigt den Schälcheninhalt mit dem des Becherglases.

Man kocht den Inhalt des Becherglases, bis der sofort auftretende Ammoniakgeruch verschwunden ist, hält das Becherglas dabei bedeckt und ersetzt das verdampfende Wasser. Hierdurch werden die ursprünglich als Carbonate vorhandenen Oxyde des Calciums und des Magnesiums in Chloride übergeführt, während die anderen Bestandteile des Gesteins, Silikate, Phosphate, Sulfate, Eisen- und Mangan-oxyde, Tonerde usw. unzersetzt bleiben.

Man muß dabei darauf achten, daß die Flüssigkeit nicht zu stark eindampft, weil bei zu starker Konzentration der Chloridlösung das gebildete Chlormagnesium unter Bildung von Salzsäure, welche den sonst unlöslichen Rückstand angreift, leicht zerlegt wird. Das gilt besonders für Dolomit und Magnesit.

Der meist flockige, hellbraunrote bis dunkelbraune Rückstand wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, gegläht und gewogen. Er kann, wenn erforderlich, zur Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  usw. benutzt werden.

Das wasserklare Filtrat wird in einem Meßkolben aufgefangen und auf 500 ccm aufgefüllt. Das Calcium wird als Oxalat bestimmt.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß nach dieser Methode sich der Gehalt von Gesteinen, Erzen, Phosphaten, Sulfaten, Schlacken und technischen Rückständen an kohlen-saurem Kalk, kohlen-saurer Magnesia, Ätzkalk, gebrannter Magnesia rasch und leicht bestimmen läßt, was bei Gegenwart von Mangan-oxyden die Umgehung der zeitraubenden Acetatmethode bedeutet.

Ihre Anwendbarkeit für gewisse Zinkerze, z. B. Kiesabbrände oder Galmei nach Fällung des Kalks und der Magnesia zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat resp. Zinkpyrophosphat nach der Voigtschen Methode soll noch untersucht werden.

Zur Bestimmung der Magnesia kann das Filtrat aus der Kalkfällung verwendet werden durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat in gewohnter Weise. Zeitsparend ist es aber, wenn man die Lösung der Chloride verwendet und unter Umgehung der Kalkfällung ähnlich verfährt wie bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasschlacken.

Diese von mir ebenfalls ausgeprobte Methode hat sich namentlich für Dolomit und Magnesit vorzüglich bewährt.

100 ccm der ursprünglichen Chloridlösung werden in einem Becherglas von 300 ccm mit 10 ccm 10%iger Citronensäure, 50 ccm Ammoniak 0,91 spez. Gew. und 30 ccm Ammonphosphatlösung (50 g im Liter) versetzt und stark gerührt. Empfehlenswert ist es, nach dem bisher nicht veröffentlichten Verfahren des Herrn L. Stahl vom hiesigen Eisenhüttenmännischen Institut die Fällung bei 80° C vorzunehmen und das Becherglas unter starkem Rühren sofort in fließendem kalten Wasser zu kühlen.

Der Niederschlag von körnigem Ammoniummagnesiumphosphat setzt sich sehr rasch zu Boden und kann, besonders bei höherem  $\text{MgO}$ -Gehalt nach einer halben Stunde abfiltriert werden.

Man filtriert durch einen Neubauer- oder einen Goochtiiegel, wäscht mit 2%igem Ammoniakwasser bis Chlorfreiheit aus, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat mit 36,20%  $\text{MgO}$ .

Durch diese Lösungsmethode vermeidet man die Arbeit mit Säure, spart Zeit und Reagenzien, da es nicht erforderlich ist, die Kieselsäure abzuscheiden, Eisenoxyd, Tonerde usw. zu fällen.

Die vorher nicht als Carbonate von Calcium oder Magnesium vorhandenen Verbindungen werden nicht zersetzt, können aber in dem Rückstand der Chlorammoniumbehandlung bestimmt werden.

Folgende Zahlentafel (Analysen, ausgeführt vom Kandidaten des Eisenhüttenfaches A. Holland in Clausthal) gibt für verschiedene Gesteine die erzielten Resultate im Vergleich zu der gewöhnlichen Methode.

Nr.	Gesteinsart	Glühverlust	Schnellmethode			Gewöhl. Methode			
			Rückstand	CaO	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
1	Dolomit . . .	46,79	1,07	30,89	21,43	0,48	0,57	30,84	21,35
2	Kalkstein . . .	44,26	0,56	51,68	3,66	0,17	0,46	51,76	3,71
3	Dolomit . . .	46,92	0,84	35,38	17,31	0,34	0,53	35,30	17,28
4	Dolomit . . .	46,02	3,98	30,14	19,75	1,83	2,20	30,09	19,71
5	Kalkstein . . .	43,62	0,61	55,72	0,49	0,17	0,35	55,78	0,53
6	Kalkstein . . .	42,72	4,06	51,81	1,27	2,50	1,35	51,79	1,30
7	verwitterter gebr. Dolomit	9,32	7,33	50,41	32,98	4,01	3,27	50,48	32,90
8	ungleich gebr. Kalkstein . . .	38,25	6,60	50,60	4,49	3,63	2,90	50,65	4,59
9	Magnesit . . .	48,11	5,42	14,60	31,99	0,91	4,32	14,57	32,09

Diese Resultate, welche durch eine große Zahl eigener und von Studenten ausgeführter Analysen bestätigt werden, zeigen, daß diese Schnellmethode der gewöhnlichen vollständig gleichwertig ist, daß sie zuverlässige Werte gibt und daß sie, infolge der erzielten Zeit- und Geldersparnis, der anderen vorzuziehen ist. [A. 249.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XXII<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

### XXVII. Bestimmung des Bleies.

Zweite Abhandlung<sup>2)</sup>.

(Eingeg. 26./8. 1922.)

2. In Gegenwart von Ferrieisen kann die Bestimmung des Bleies nach dem unter 1. angegebenen Verfahren nicht erfolgen, da bei dem Aufkochen der Untersuchungslösung das Ferrisalz hydrolytisch zersetzt wird und man dementsprechend einen mit Eisen stark verunreinigten Niederschlag erhält. Wird dagegen das Fällung kalt vorgenommen, so gelangen nur sehr geringe Mengen Eisen zur Abscheidung, welche durch Behandeln des Niederschlages mit 1%iger Schwefelsäure leicht bis auf Spuren entfernt werden können. — Die Bestimmung des Bleies in Gegenwart von Eisen wird wie folgt ausgeführt:

Es wird ganz so, wie unter 1. verfahren, die 100 ccm betragende und mit 1 ccm normaler Salpetersäure versetzte Lösung wird aber nicht aufgeköcht, sondern zur kalten Lösung 10 ccm „10%ige“ Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Am anderen Tage wird wie gewöhnlich der Niederschlag auf einem Wattebausch im Kelchtrichter gesammelt. Vor dem Auswaschen mit Bleisulfatlösung wird der Niederschlag mit 10 ccm 1%iger Schwefelsäure gedeckt. Die letzten Anteile des Waschwassers werden abgesaugt. Getrocknet wird 2 Stunden bei 130°.

Wurden 50 ccm der Bleinitratlösung (vgl. erste Abhandlung) mit keinem Eisen, dann der Reihe nach mit 0,10, 0,35 und 0,50 g Eisen in Form von Ferrinitrat versetzt, 1 ccm normale Salpetersäure hinzugefügt und die Bestimmung mit der 100 ccm betragenden Lösung ausgeführt, so war das Ergebnis ( $\text{PbSO}_4$  ber. 495,86 mg):

Ferrieisen	Niederschlag
0,00 g	496,9 mg
0,10 g	498,1 "
0,35 g	496,7 "
0,50 g	497,5 "

Es möge im allgemeinen bemerkt werden, daß bei der kalten Fällung der bei 130° getrocknete Niederschlag um ein Geringes schwerer ist, als bei der heißen Fällung. Wurde ganz so wie bei 1. verfahren, jedoch kalt gefällt, so war das Ergebnis:

a	b	a	b	a	b	a	b
994,7	993,7 mg	497,4	497,2 mg	99,0	99,2 mg	9,6	9,6 mg
995,2	994,1 "	496,7	496,7 "	99,3	99,1 "	9,6	9,5 "
994,5	994,4 "	496,7	496,5 "	99,0	99,3 "	9,3	9,4 "
995,0	994,7 "	497,2	497,0 "	99,1	99,0 "	9,8	9,7 "
994,5	994,0 "	497,8	496,4 "	99,2	99,2 "	9,6	9,5 "
994,7	994,2 "	496,7	496,7 "	99,2	99,0 "	9,5	9,6 "

Bei dem Erhitzen auf etwa 300° erlitt der bei 130° getrocknete Niederschlag a 0,39, der Niederschlag b 0,27% Gewichtsverlust.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, 31, 32, 33, 34 u. 35, Aufsatzteil.

<sup>2)</sup> Erste Abhandlung: Angew. Chem. 35, I, 662 [1922].

Natrium- und Ammoniumnitrat wirken auch hier nicht störend, Kaliumnitrat dagegen ist noch schädlicher wie bei der heißen Fällung:

	1,0 g	3,0 g	5,0 g
NaNO <sub>3</sub>	497,5 mg	498,0 mg	497,9 mg
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	496,6 "	496,4 "	495,8 "
KNO <sub>3</sub>	625,2 "	679,8 "	688,7 "

In Gegenwart einiger fremder Kationen (je 0,35 g auf 100 ccm Lösung) war das Gewicht des bei 130° getrockneten Niederschlages:

Cu	496,2 mg	Al	496,9 mg
Zn	496,8 "	Mn	496,6 "
Cd	497,2 "	Co	497,6 "
Mg	496,4 "	Ni	497,0 "

Das heiße Fälln des Bleies mit Ammoniumsulfatlösung ist für gewöhnlich dem kalten Fälln vorzuziehen. Das kalte Fälln gelangt nur in Gegenwart von Eisen zur Anwendung.

3. Ist neben großen Mengen fremder Kationen in der Lösung Blei nur in geringer Menge zugegen, so versagt das unter 1. und 2. angegebene Verfahren. In diesem Falle kann die Benutzung von Weingeist nicht umgangen werden. — Die Bestimmung in Gegenwart von viel Kupfer, Zink oder Cadmium wird wie folgt ausgeführt:

Die 25 ccm betragende, mit 1 ccm normaler Salpetersäure angesäuerte Lösung, welche das Blei und die übrigen Kationen als Nitrate enthält, wird in einem Becherglase von 100 ccm mit 25 ccm stärkstem Weingeist (95–96 Vol.-Proz.) gemengt, dann 5 ccm „10%ige“ Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Man verfährt ganz unzweckmäßig, wenn man den Weingeistzusatz für zuletzt läßt, da dann das Bleisulfat in äußerst feinverteilter Form zur Ausscheidung gelangt, während bei dem Arbeiten nach Vorschrift der Niederschlag sich körnig-kristallisch abscheidet. Man läßt im bedeckten Becherglas am besten über Nacht stehen; wenn es mit der Zeit drängt, genügt es, 2–3 Stunden zu warten. Geseiht wird durch einen im Kelchtrichter befindlichen kleinen Wattebausch; der Niederschlag wird mit den für gewöhnlich zur Abscheidung gelangten Salzkristallen im Becherglas zurückgelassen. Man erwärmt jetzt 10 ccm 1%ige Schwefelsäure bis zum Aufkochen und gießt sie in 2–3 Anteilen in den Kelchtrichter. Die abfließende Flüssigkeit wird in dem den Niederschlag enthaltenden Becherglas aufgefangen. Das Becherglas wird nun unter öfterem Umschwenken  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Dampfbade erwärmt. Man kühlt dann durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmerwärme ab und sammelt nach  $\frac{1}{4}$  Stunde den Niederschlag auf dem Wattebausch. Zum endgültigen Auswaschen wird 25 ccm 50%iger Weingeist benutzt; der letzte Anteil des Weingeistes wird abgesaugt. Getrocknet wird 1 Stunde bei 130°.

Bei folgenden Versuchen enthielt die 25 ccm betragende Lösung die 1,0 g Metall entsprechende Menge Kupfer-, Zink- oder Cadmiumnitrat, ferner 10, 5 oder 1 ccm von der Bleinitratlösung. Es wurde nach Vorschrift verfahren. Die berechneten Mengen Bleisulfat sind: 99,17, 49,59 und 9,92 mg; gefunden wurde:

In Gegenwart von 1,0 g Cu	99,7 mg	49,6 mg	9,9 mg
" " " 1,0 g Zn	99,6 "	49,4 "	9,9 "
" " " 1,0 g Cd	99,6 "	50,0 "	10,1 "

In Gegenwart von 0,1 g Eisen entsprechender Menge Ferrinitrat wurden die Zahlen 100,0, 49,2 und 9,5 mg erhalten.

Man erhält auch dann gute Ergebnisse, wenn die 25 ccm Ausgangslösung die 2,5 g Metall entsprechende Menge Kupfer- oder Zinknitrat enthält, wie folgende Versuche zeigen, bei welchen in der Ausgangslösung außer der erwähnten Menge Kupfer- oder Zinknitrat 1,0 ccm Bleinitratlösung hinzugefügt wurde<sup>3)</sup>. In Gegenwart von 2,5 g Cu betrug das Gewicht des Niederschlages 9,3, 9,3 und 9,0 mg; in Gegenwart von 2,5 g Zn 9,3, 9,2 und 9,1 mg. Der Mittelwert aller Zahlen = 9,20 mg, der berechnete Wert = 9,92 mg. Als Verbesserungswert wird also bei diesem Verfahren + 0,7 mg benutzt.

Das soeben beschriebene Verfahren eignet sich besonders gut zur Bleibestimmung in Messing. Von den Metallspänen werden 2,5 g in einem Gemenge von 10 ccm starker Salpetersäure und 10 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird in einer ganz roh abgewogenen kleinen Glasschale auf dem Dampfbade so weit eingengt, bis der Rückstand kaum mehr nach Säure riecht und bei dem Erkalten kristallisch erstarrt; das Gewicht des Rückstandes betrage 9,5–10,0 g. Der Rückstand wird mit 1 ccm normaler Salpetersäure in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung durch einen ganz kleinen Wattebausch (Gewicht etwa 0,05 g), der sich in einem gewöhnlichen Trichter befindet und mit Wasser benetzt wurde, geseiht. Schale und Wattebausch werden dreimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen, dann zur Lösung 25 ccm stärkster Weingeist, endlich 5 ccm „10%ige“ Ammoniumsulfatlösung gemengt und auch weiterhin nach Vorschrift verfahren. — Bei der Untersuchung dünnen Messingblechs wurden folgende Zahlen erhalten (Niederschlagmenge verbessert):

Messingblech	Rückstand	Niederschlag	Bleige halt
2,583 g	9,8 g	15,5 mg	0,410%
2,538 g	10,0 g	14,8 "	0,398%
2,503 g	9,4 g	14,6 "	0,399%

Ganz so verfährt man bei der Untersuchung von Zink auf seinen Bleige halt. Die abzuwägende Menge ist wieder 2,5 g. Die salpetersaure Lösung wird bis zur Honigdicke eingedampft; der Rückstand betrage 9,5–10,0 g. Bei der Untersuchung gewöhnlichen, dünnen Zinkblechs war das Ergebnis (Niederschlagmenge verbessert):

Zinkblech	Rückstand	Niederschlag	Bleige halt
2,554 g	9,4 g	37,3 mg	0,998%
2,547 g	9,5 g	36,8 "	0,987%
2,530 g	9,4 g	36,8 "	0,994%

Auch in metallischem Cadmium kann mit dem beschriebenen Verfahren ein allfälliger Bleige halt genau bestimmt werden. Das Gewicht des Rückstandes der salpetersauren Lösung betrage bei der Verwendung von 2,5 g Cadmium 6,0–6,5 g. Die Untersuchung käuflichen Cadmiummetalls ergab (Niederschlagmenge verbessert):

Cadmiumspäne	Rückstand	Niederschlag	Bleige halt
2,511 g	6,1 g	4,1 mg	0,110%
2,591 g	6,4 g	4,6 "	0,121%
2,580 g	6,6 g	4,0 "	0,106%

Zusammenfassung. Es wurden zweckmäßige Ausführungsformen der Bleibestimmung als Bleisulfat angegeben, welche das gebräuchliche Verfahren an Einfachheit und Genauigkeit übertreffen. [A. 219.]

## Rundschau.

### Aufruf für die keramische Fachschule in Bunzlau!

Anlässlich des 25jährigen Jubiläums der Staatlich-Keramischen Fachschule in Bunzlau haben sich die früheren Schüler und Freunde dieser Anstalt zu einer „Gesellschaft der Freunde der Staatlichen Keramischen Fachschule in Bunzlau“ zusammengeschlossen (vgl. Angew. Chem. 35, 668 [1922]), die ihren Hauptzweck in der Förderung und Unterstützung dieses Institutes und der Vertiefung der Ausbildung des keramischen Nachwuchses sieht. Wir bitten alle Interessenten, dieser Gesellschaft der Freunde beizutreten und an dem Ausbau der Fachschule mitzuarbeiten. Sofort nach erfolgter Gründung der Gesellschaft wurde darangegangen, das theoretische Programm in die Praxis umzusetzen. Nach einem Übereinkommen mit der Fachschulgesellschaft hat sich die Stadt Bunzlau dazu bereit erklärt, die Hälfte der gesamten Ausbaukosten zu übernehmen. Am dringendsten notwendig ist die Elektrisierung der Fachschule und ihre Erweiterung. Da ein normaler Erweiterungsbau zurzeit nicht durchführbar ist, wurde der Ausbau des Dachgeschosses der Fachschule beschlossen und gleichzeitig mit der Elektrisierung sofort in Angriff genommen. Diese Elektrisierung wird auf etwa 1,8 Millionen M veranschlagt, der Dachstuhlhausbau auf 8,1 Millionen M. Hierzu stellt die Stadt 4,95 Millionen zur Verfügung, während wir für diesen Zweck bereits 1,2 Millionen M gesammelt haben und daher noch weitere

M 3750000.—

aufzubringen haben.

Wir wenden uns deshalb an alle Interessenten der keramischen Industrie und des keramischen Unterrichts, uns möglichst rasch möglichst viel zu stiften und auf die Bankkonten der Gesellschaft bei der „Bank für keramische Industrie A.-G. in Dresden“ oder der „Städtischen Girokasse in Bunzlau“ zu überweisen und hierfür den Zusatz „Fachschulaufbaufonds“ zu benutzen. Über eingehende Beträge werden wir in dieser Zeitschrift berichten.

Hauptsache ist rasche Hilfe, da wir mit dem Ausbau sofort beginnen mußten, um denselben nicht noch mehr zu verteuern. Zu weiteren Auskünften sind die Unterzeichneten stets gern bereit.

Gesellschaft der Freunde der  
Staatlichen Keramischen Fachschule in Bunzlau.

Der Vorsitzende: Der Schriftführer:  
Dr. Felix Singer, Charlottenburg, Walter Paul, Bunzlau,  
Carmarstr. 18. Schönefelder Str. 16.

## Verein deutscher Chemiker.

### Aus den Bezirksvereinen.

Aachener Bezirksverein. Sitzung vom 16. 11. 1922. Zunächst berichtete Vors. über Angelegenheiten des Vereins. Ferienstellungen hatten 16 Studierende der Technischen Hochschule auf einen Aufruf des Bezirksvereins in den Aachen benachbarten Industrien gefunden.

Es folgte ein kurzer Bericht von Prof. Dr. Lipp über die Emil-Fischer-Gedenkfeier in Euskirchen vom 16. 7. Anschließend hielt Herr Dr.-Ing. Salmang seinen Vortrag über „Neuere Ansichten über die Entstehung der Kohle“. Vortr. behandelte in anregender Weise die verschiedenen Theorien, die teils das Lignin, teils die Cellulose als Hauptausgangsstoff für die Bildung der Kohle ansprechen.

<sup>3)</sup> Es möge bemerkt werden, daß bei der Anwendung von 1,0 g Kupfer oder Zink am anderen Tage sich am Boden des Becherglases für gewöhnlich Kristalle von Kupferammonium- oder Zinkammoniumsulfat bildeten. Eigentümlicherweise gelangten bei dem Arbeiten mit 2,5 g Kupfer oder Zink Kristalle niemals zur Ausscheidung.