

Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,526 mg Subst. gaben 9,088 mg CO₂ und 3,075 mg H₂O
C₂₅H₄₂O₅ (422,59) Ber. C 71,05 H 10,02%
Gef. „ 70,34 „ 9,76%

Die Analysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

4. Über die Analyse von Messing durch Vakuumdestillation

von **W. D. Treadwell** und **G. Frey**.

(27. XI. 43.)

Die bekannte Tatsache, dass sich beim Erhitzen von Messing im Vakuum das Zink aus der Legierung verflüchtigt, sollte sich zu einer einfachen Bestimmung des Zinkgehaltes verwenden lassen, wenn es gelingt, eine vollständige und genügend rasche Entzinkung der Legierung zu erreichen. Ausserdem könnte bei der Aufbereitung von Messingschrott die Entfernung des Zinks durch Vakuumdestillation gute Dienste leisten.

Bekanntlich bestehen die technischen Zinklegierungen des Messings aus den flächenzentrierten Mischkristallen der α -Reihe mit einem Zinkgehalt bis zu 38 %. An diese Reihe schliesst sich die raumzentrierte β -Phase an, die als feste Lösung von Kupfer resp. Zink in der Metallverbindung CuZn aufgefasst werden kann. Dann folgt die ebenfalls kubische, aber komplizierter gebaute γ -Phase mit Cu₅Zn₈ (52-Punktgitter). Hierauf springt bei weiterer Zunahme des Zinkgehaltes die Atomgruppierung in die hexagonal dichteste Kugelpackung (ϵ -Phase) mit CuZn₃ über, welche ein deformiertes Zinkgitter mit eingebauten Kupferatomen darstellt. Den Abschluss der Reihe bildet die dem Zinkgitter sehr ähnliche η -Phase¹.

Da der Atomradius des Zinks ($r = 1,33 \text{ \AA}$) etwas grösser ist als derjenige des Kupfers ($r = 1,27 \text{ \AA}$), bedingt der Eintritt des Zinks im Bereich einer Phase eine stetige Aufweitung des Gitters. Die aus den Dichten d_{Cu} und d_{Zn} nach der einfachen Mischungsregel berechneten Dichten des Messings liegen indessen merklich tiefer als die beobachte-

¹⁾ *A. F. Westgren* und *G. Phragmen*, Z. Metallkunde **18**, 279 (1926); *Metallwirtschaft* **7**, 700 (1928); *Faraday* **25**, 379 (1929); *Johannson* und *Linde*, Ann. Physik **78**, 439 (1925); *W. Hume-Rothery*, J. Inst. Metals **35**, 295 (1926). Siehe auch *W. L. Bragg*, Struktur der Legierungen, Vorträge an der Tagung der Phys. Ges. Zürich (1938).

ten Werte. Einfache technische Dichtebestimmungen von α -Messing aus unserm Laboratorium von *M. Villat* lassen sich durch den Ansatz:

$$\delta_M = 1,274 \times 10^{-2} \times p + 7,602 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

darstellen, worin p die Gewichtsprozente Kupfer in Messing bedeuten. An den Phasengrenzen sind mehr oder weniger deutliche Sprünge in der Dichte zu erwarten und ferner ist anzunehmen, dass die Zinkatome in jeder Phase ihre charakteristische Beweglichkeit besitzen. Am langsamsten wird die Diffusion des Zinks in der kupferreichen α -Phase sein.

Wird nun die Messingprobe zur Entzinkung in einem Vakuum von etwa $p = 10^{-4}$ mm Hg auf eine Temperatur von beispielsweise 800° C erhitzt, so ist zu erwarten, dass die Entzinkung in ihrem zeitlichen Verlauf zunächst durch die Diffusion des Zinks an die Messingoberfläche bestimmt wird.

Bei dieser Entzinkung hinterbleibt das Kupfer in der Form eines sehr feinporigen Krystallaggregats, welches sehr wahrscheinlich die Zinkdämpfe stark zu adsorbieren vermag. Es könnte daher gegen Schluss der Entzinkung die Entfernung der Zinkdämpfe aus dem Kupferschwamm der zeitbestimmende Vorgang werden. Daher soll weiter unten versucht werden, mit Benützung der vorhandenen Diffusionskonstanten die Zeit abzuschätzen, welche die Zinkatome einer Messingfolie benötigen, um an die Oberfläche zu diffundieren. Aus der Oberfläche sollte dann eine rasche Verdampfung des Zinks erfolgen, da die Zinkatome in dem herrschenden Vakuum eine weit grössere freie Weglänge besitzen als der Raumweite der analytischen Sublimationsapparatur entspricht.

Es entsteht nun noch die Frage, wie weit das Messing bei dem Druck p und einer Sublimationstemperatur von beispielsweise 800° C entzinkt werden kann.

Um die Verhältnisse zu übersehen, ermitteln wir die Tension des reinen Zinks bei 800° C und fragen nach der Verdünnung durch Kupfer, die angewandt werden muss, um den Dampfdruck des Zinks auf den Betrag des herrschenden Vakuums zu reduzieren.

Nach *Braune*¹⁾ wird der Dampfdruck des flüssigen Zinks durch den Ausdruck:

$$\log p \text{ (mm)} = - \frac{6655}{T} - 1,147 \times \log T + 12,046 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

gut dargestellt. Für $T = 800 + 273 = 1073^\circ$ K ergibt Gleichung (2) eine Tension von $p_{Zn} = 233,7$ mm Hg. Nach dem *Raoult'schen* Gesetz sollte der Partialdruck des Zinks in einem Messing von 10 Gewichtsprozent Zink bei 800° C $0,098 \times p_{Zn} = 0,098 \times 233,7 = 23$ mm Hg betragen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. III, 109 (1920).

Von *Seith* und *Krauss*¹⁾ sind Zinktensionen an Messing verschiedener Zusammensetzung im Temperaturbereich von 800—850° C gemessen worden. Nach den mitgeteilten Schaubildern steigt der Logarithmus vom Dampfdruck des Zinks in Versuchsreihen bei 800° und bei 850° angenähert proportional mit dem Zinkgehalt an.

An Messing von 10 % Zn beobachten die Autoren bei 800° C einen Dampfdruck von 2,14 mm, der bei 850° C auf 4,55 mm steigt. Diesen Daten entspricht eine Verdampfungswärme des Zinks aus dem 10-proz. Messing von 35,4 Kcal, während die Verdampfungswärme λ_{Zn} des Zinks nach Gleichung (2) durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\lambda_{Zn} = 4,573 \times 6655 - 1,147 \times RT \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

Bei der mittleren Temperatur von 825° C wird $\lambda_{Zn} = 28,0$ Kcal.

Die Tensionsmessungen von *Seith* und *Krauss*²⁾ ergeben für das Zink in 10-proz. Messing einen Aktivitätskoeffizienten von ca. 0,1. Mit zunehmendem Zinkgehalt der Legierung steigt der Aktivitätskoeffizient und erreicht nach den Daten von *Seith* und *Krauss* beim Beginn der β -Phase Werte von ca. 0,5.

Die Verdünnung des Zinks $n_{Zn}:(n_{Cu} + n_{Zn})$ im Messing, welche den Dampfdruck des Zinks bei 800° C auf den Betrag unseres Vakuums von 10^{-4} mm Hg vermindern sollte, ergibt sich aus:

$$\text{zu} \quad \frac{n_{Zn}}{n_{Cu} + n_{Zn}} = 10^{-4}$$
$$\frac{n_{Zn}}{n_{Cu}} = 4,3 \times 10^{-7} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

Auch wenn wir unter Berücksichtigung der von *Seith* und *Krauss* ermittelten Aktivitätskoeffizienten eine 10 mal grössere Zinkkonzentration im Messing für das oben betrachtete Gleichgewicht annehmen, also $n_{Zn}:n_{Cu} = 4,3 \times 10^{-6}$, so ergibt sich doch, dass schon bei 800° C und einem Druck von 10^{-4} mm Hg eine praktisch vollständige Entzinkung des Messings erreicht werden sollte.

Von *J. St. Dunn*³⁾ sind Diffusionskoeffizienten des Zinks in Messing von verschiedener Zusammensetzung gemessen worden, im Bereich von 10^{-10} bis $10^{-11} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1}$ bei 800° C.

Seith und *Krauss*⁴⁾ haben mit einer sehr übersichtlichen Methodik die nachstehenden, wesentlich grösseren Werte erhalten;

$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \alpha\text{-Cu-Zn (19—30% Zn) bei } 889^\circ \text{ C: } 8,56 \times 10^{-8}$$
$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \alpha\text{-Cu-Zn (19—30% Zn) bei } 825^\circ \text{ C: } 6,13 \times 10^{-8}$$
$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \beta\text{-Cu-Zn (39—53% Zn) bei } 800^\circ \text{ C: } 18,51 \times 10^{-8}$$
$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \beta\text{-Cu-Zn (43—50% Zn) bei } 700^\circ \text{ C: } 10,41 \times 10^{-8}$$

¹⁾ Z. El. Ch. **44**, 98 (1938). ²⁾ I. c.

³⁾ Soc. **128**, II, 2973 (1926). ⁴⁾ I. c.

woraus sich die folgenden Ansätze ergeben:

$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \alpha\text{-Messing} = 2,66 \times 10^{-5} \times e^{-\frac{13237}{RT}} \quad \dots \dots \quad (5)$$
$$D_{Zn} \text{ cm}^2 \times \text{sek}^{-1} \text{ in } \beta\text{-Messing} = 5,62 \times 10^{-5} \times e^{-\frac{12310}{RT}}$$

Wie man sieht, diffundiert Zink in β -Messing etwa 3-4 mal schneller. Die hier vorkommenden Aktivierungsenergien sind bemerkenswert klein.

Mit den obigen Diffusionskonstanten soll nun eine rohe Abschätzung der Zeit versucht werden, welche die Zinkatome einer 0,1 mm dicken Messingfolie von 1 g, der Dichte $\delta_M = 8,6$ und der Zinkkonzentration C benötigen würden, um bei 825°C an die Oberfläche zu diffundieren, aus der sie bei dem angewandten Vakuum von 10^{-4} mm Hg rasch verdampfen. In der Oberfläche der Folie wird man daher die Zinkkonzentration $C = 0$ ansetzen dürfen.

Wir denken uns nun das diffundierende System durch einen unendlich ausgedehnten Messingstab ersetzt mit der Zinkkonzentration $C/2$, welcher an der Stelle $X = 0$ einen gleich dicken Kupferstab berührt, und fragen nach der Menge des Zinks, welche in der Zeit t durch die Kontaktstelle heraus diffundiert.

Hierfür gilt die einfache Gleichung¹⁾:

$$S = q \times C \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

Wir fragen nach der Zeit = t , die es dauert, bis die Zinkmenge der Folie, nämlich $S = C/\delta_M$, durch den Querschnitt diffundiert ist. Hierfür ergibt sich aus Gleichung (6), indem wir die Zinkkonzentration = $C/2$ setzen, um dem in der Folie bestehenden begrenzten Nachschub Rechnung zu tragen:

$$t = \frac{4\pi}{\delta_M^2 \times q^2 \times D} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (7)$$

Für q setzen wir die beidseitige Oberfläche unserer Folie, welche sich aus der Dichte δ_M und dem Gewicht der Folie von 1 g zu $23,24 \text{ cm}^2$ berechnet; für D_{825} wurde $6,13 \times 10^{-8}$ genommen.

Damit erhält man $t = 0,512 \times 10^4$ Sek. = 1 St., 25 Min.

Würden wir die betrachtete Folie noch längs und quer in 0,1 mm breite Streifen durchschneiden, so würde sich durch diese Zerlegung in Würfelchen von 0,1 mm Kantenlänge die Oberfläche der Folie auf das 2-fache erhöhen und dementsprechend die Diffusion des Zinks zur Oberfläche nach (7) nur noch den 4. Teil der Zeit beanspruchen, also 21,2 Minuten.

¹⁾ Siehe z. B. W. Jost, Diffusion und chem. Reaktion in festen Stoffen, S. 14ff. (1937). Ferner Dünwald und Wagner, Z. physikal. Ch. [B] 24, 53 (1934).

Mit den Diffusionskoeffizienten von *Dunn* würde dagegen die 3–10-fache Zeit für die Abwanderung der Zinkatome benötigt werden.

Unsere Diffusionszeiten in Tabelle 1, die mit Pulvern von etwa 0,1 mm Korngrösse beobachtet worden sind, würden gut zu den letztgenannten höheren Werten von t passen.

Die Entscheidung darüber, ob die *Dunn*'schen Diffusionskoeffizienten für unsere Versuche gelten, oder ob eine Verzögerung der Zinkverdampfung durch Adsorption in dem porösen Kupfer vorliegt, während die Diffusion nach den Daten von *Seith* und *Krauss* erfolgte, lässt sich durch unsere Versuche nicht treffen. Es ist selbstverständlich, dass sich die Dauer der Entzinkung nach dem angewandten rohen Abschätzungsverfahren nur größenordnungsmässig angeben lässt.

Ausführung der Messinganalysen.

Hierzu wurden Proben von 0,5–1 g in der Form von feinen Feilspänen (Körnung ca. 0,1 mm) in ein Porzellanschiffchen von 70 mm Länge gebracht und dieses in einem Porzellanrohr von 16 mm lichter Weite und 510 mm Länge in einem Vakuum von 10^{-4} mm Hg auf 800–850° erhitzt. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement kontrolliert, dessen Schutzhülle das Schiffchen berührte. Die Erhitzung der Probe erfolgte in einem 230 mm langen Widerstandsofen. Die aus dem Ofen herausragenden Enden des Heizrohres wurden anfänglich durch 100 mm lange wasserdruckflossene Spiralen aus Bleirohr gekühlt. Später wurde mit einem Stahlrohr gearbeitet und die Kühlspiralen durch aufgeschweißte Kühler ersetzt, wie aus der schematischen Fig. 4 zu ersehen ist. Die Sublimation des Zinks sollte sich in einem klaren Quarzrohr mit Hochfrequenzheizung leicht beobachtbar ausführen lassen. Hierzu fehlen uns aber zur Zeit die nötigen Apparate.

Fig. 1 zeigt die sehr leicht lösbare Verbindung des Porzellanrohres durch Messingkappe und Messingschliff zum Pumpenaggregat. Aus Fig. 2 ist die luftdichte und ortfeste Einführung des Thermoelementes in das Porzellanrohr zu ersehen. Um zu verhindern, dass sich das Thermoelement, welches leicht demontierbar sein soll, unter der Wirkung des Luftdruckes in der erwärmeten Apiezondichtung verschiebt, ist ein Messingring auf die Schutzhülle aufgeschraubt, die auf dem Stutzen der Überfangmuffe aufliegt.

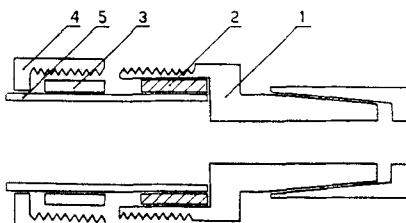


Fig. 1.
1 Schliff mit Gewinde. 2 Gummiring.
3 Kompressionsring. 4 Presshülse.
5 Porzellanrohr.

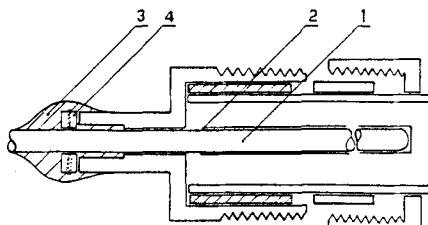


Fig. 2.
1 Thermoelementhülle. 2 Stahlhülle.
3 Apiezon. 4 Messingring.

Im Verlauf der weiteren Untersuchung wurde der Messingschliff von Fig. 1 durch die in Fig. 3 dargestellte Flanschverbindung ersetzt, die ebenso dicht hielt wie der Schliff und noch wesentlich leichter zu lösen war. Die Flansche wurden mit je drei Klammern

leicht zusammengepresst und mit einer dünnen Schicht von Hochvakuumfett¹⁾ gedichtet. In Fig. 3 ist auch auf der rechten Seite die Verbindung mit dem gewellten „Boa“-Stahlrohr zu ersehen, welches den Anschluss an die Diffusionspumpe herstellte.

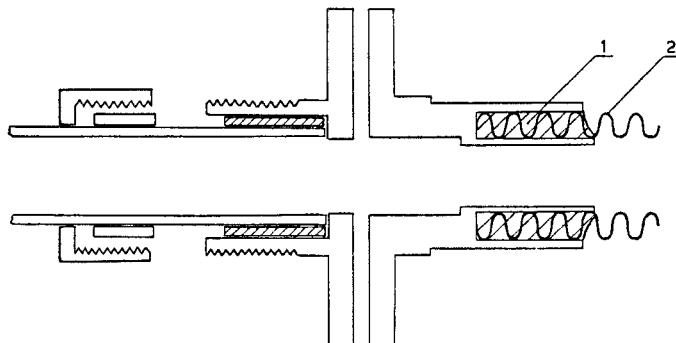


Fig. 3.

1. Liliendahlkitt. 2. „Boa“-Stahlrohr.

Fig. 4 zeigt eine in Stahl ausgeführte Form des Sublimationsrohres R, an welchem je ein Flansch F und die Kühler K aufgeschweisst sind. Bei dieser Ausführung des Rohres werden die Gummidichtungen ganz vermieden. Um zu verhindern, dass sich die entstehenden metallischen Sublimate direkt auf dem stählernen Heizrohr niederschlagen, wurde eine 0,05 mm dicke Stahlfolie in das Rohr eingeschoben, derart, dass die entstehenden Sublimate sich vollständig auf der Folie niederschlugen. Nach dem Erkalten des Rohres konnte das Schiffchen leicht mit der Folie aus dem Ofen O herausgezogen werden. Wenn es sich darum handelt, die erhaltenen Sublimate zur weiteren Untersuchung mit Säuren zu lösen, so wird als Einlage am besten ein passendes klares Quarzrohr verwendet.

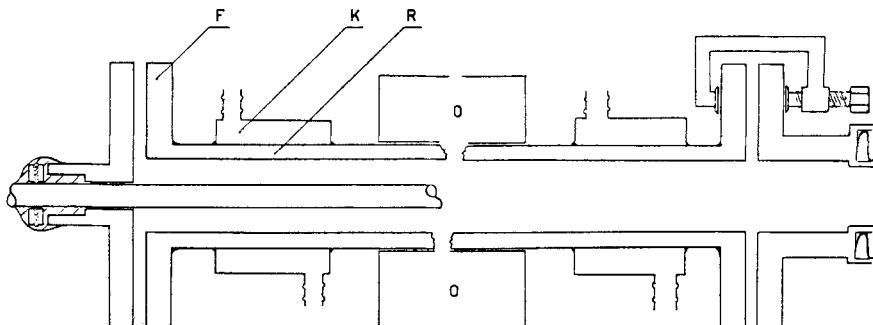


Fig. 4.

Zur Erzeugung des Vakuums diente eine Quecksilber-Parallelstrahl-Lichtbogenpumpe mit einer rotierenden Ölpumpe als Vorvakuum. Es genügte bei unsren Versuchen, die Quecksilberdämpfe der Pumpe mit einem Gemisch von Kohlendioxyd-Aceton auszufrieren.

¹⁾ Es wurde das von *Sheperd* und *Ledig* (J. Ind. Eng. Chem. 19, 1059 (1927) angegebene Fett verwendet, das sich sehr gut bewährt hat.

Mit der beschriebenen Sublimationsapparatur wurde nun eine Reihe von analysierten Messingproben des Handels untersucht. Die in das Schiffchen abgewogenen Proben wurden rasch auf die Sublimationstemperatur von 800—850° erhitzt und nun bis zur völligen Entzinkung auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abstellung der Heizung wurde auf 450° erkalten gelassen und die weitere Abkühlung auf 100° durch Anblasen mit Druckluft beschleunigt. Nun erst wurden die Pumpen abgestellt und das Schiffchen im verbleibenden Vakuum bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Jetzt erst wurde die Apparatur vorsichtig geöffnet und das Kupfer im Schiffchen gewogen.

Im Verlauf der Sublimation schlägt sich das Zink am Ausgang des Heizrohres aus dem Ofen in der Form einer grobkristallinen Folie ab und anschliessend daran, im wirksamsten Bereich der Kühler, in der Form eines grauen bis schwarzen Pulvers. Spuren dieses Pulvers wurden gelegentlich in der gekühlten Gasfalle der Dampfstrahlpumpe beobachtet. Das Kondensat des Zinks bildete einen 60—90 mm langen Belag, etwa 80 mm vom Schiffchen entfernt (Zone III). Im Abstand von ca. 8 mm vom heisseren Ende des Zinkbelages erschien ein sehr feinkörniger, brauner bis grauer Belag aus kleinen Mengen Blei (Zone II). In einem weiteren Abstand von ca. 5 mm schloss sich an die Bleizone ein kaum sichtbarer Hauch von Kupfer an, der besonders auf der Schutzhülle des Thermoelementes gut sichtbar war. Auf der Kuppe der Schutzhülle des Thermoelements, da wo sie das Schiffchen berührte, zeigte sich bei einigen Versuchen ein 2—4 mm² grosser Fleck von violett bis rot glänzendem Kupfer, dessen Gewicht aber bei der Analyse vollständig vernachlässigt werden konnte (Zone I).

Die Vermutung, dass dieser Kupferbelag durch Zersetzung von dampfförmigen Kupfer-Zink-Verbindungen bei der Berührung mit dem Porzellan entstanden sei, konnte nicht gestützt werden. Wurde nämlich reines Kupferpulver unter den bei der Sublimation gewählten Versuchsbedingungen erhitzt, so entstand der Kupferhauch auf dem Thermoelement in genau gleicher Weise wie bei der Zersetzung der Messingproben.

Bei 820° C beträgt der Dampfdruck des Kupfers gemäss der von Eucken¹⁾ angegebenen Tensionsgleichung:

$$\log p_{\text{Cu}} \text{ (mm)} = - \frac{18350}{T} + 14,01 - 1,275 \log T \quad \dots \quad (8)$$

nur $4,7 \times 10^{-6}$ mm Hg. Es leuchtet ein, dass bei diesem geringen Druck nur eine unmerkliche Verdampfung des Kupfers möglich ist, umso mehr als in dem herrschenden Vakuum von 10^{-4} mm Hg nur eine Verdunstung erfolgen kann.

Wesentlich rascher verflüchtigt sich das Blei, dessen Tension nach der Gleichung von Eucken¹⁾:

$$\log p_{\text{Pb}} \text{ (mm)} = - \frac{10280}{T} + 11,43 - 1,05 \log T \quad \dots \quad (9)$$

bei 820° $6,9 \times 10^{-2}$ mm Hg erreicht.

In der Tabelle 1 S. 49 sind die Ergebnisse von einigen Messinganalysen nach der Sublimationsmethode zusammengestellt. Versuch 1 zeigt, dass schon bei 480° C beträchtliche Mengen von Zink verdampft werden können. Um jedoch eine vollständige Entzinkung eines zinkreichen Messingpulvers zu erreichen, ist eine 2 1/2—3 1/2-stündige Erhitzung bei 800—850° C im Vakuum erforderlich. Bei Versuch 4 war die noch unvollständige Entzinkung an der grauen Farbe des Rückstandes zu erkennen. Versuch 4 und 12, zu welchen ein Messing mit 14,38% Zink verwendet worden war, zeigen, dass die Proben zur vollständigen Entzinkung je dreimal während 3—4 Stunden im Vakuum auf 800 bis 810° C gehalten werden mussten, während zinkreichere Proben von gleicher Körnung schon nach 2 1/2—3 1/2 Stunden vollständig entzinkt waren. Zumal bei zinkarmen Proben ist die Anwendung von sehr feinkörnigen Feilspänen unerlässlich. Orientierende Versuche hatten gezeigt, dass durch eine Beimischung von Zink zu zinkarmem Messingpulver

¹⁾ Metallwirtschaft 15, 27 (1936).

in etwa gleichen Mengen die Entzinkung begünstigt wird. Der Zinkdampf löst sich in beträchtlicher Menge in den Messingspähnen auf und bewirkt dadurch eine Aufweitung des Gitters, wodurch die nachfolgende Entzinkung infolge der vermehrten inneren Oberfläche begünstigt wird. Es entspricht dies ganz der Inquartierung der Gold-Silber-Körner, mit Silber, welche die Probierekunde vorschreibt, um die Herauslösung des Silbers aus der Legierung mit Salpetersäure zu ermöglichen.

Es bietet keinen Vorteil, die Körner bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen, weil dann grössere Tropfen entstehen, die ihren Zinkgehalt relativ langsam abgeben. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur treten leicht mechanische Verluste durch den entweichenden Zinkdampf auf, und die Verdampfung des Kupfers beginnt merkbar zu werden.

Tabelle 1.
Messinganalysen durch Destillation im Vakuum von 10^{-4} mm/Hg.

Nr.	Einwage g	Messing angew.			Rückstand % Cu	Anheizperiode (Ap) Erhitzungsdauer (Ed)
		% Cu	% Zn	% Pb		
1	1,0000	57,91	40,59	1,50	80,73	Ap 40 Minuten bis 480° Ed 0
2	1,1730	63,19	36,81	—	63,19	Ap 2 Stunden bis 850° Ed 1 $\frac{1}{4}$ Stunden bei 850°
3	1,0002	63,19	36,81	—	63,10	Ap 2 Stunden bis 860° Ed 2 Stunden bei 860°
4	1,0000	85,17	14,83	—	86,16	Ap 1 $\frac{3}{4}$ Stunden bis 820° Ed 3 Stunden bei 820°
5	1,0000	85,17	14,83	—	87,29	Ap 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bis 800° Ed 2 $\frac{3}{4}$ Stunden bei 800°
6	1,0000	85,17	14,83	—	85,19	Ap 7 $\frac{1}{4}$ Stunden bis 810° Ed 10 Stunden bei 810°
7	1,0006	72,51	27,49	—	72,65	Ap 2 $\frac{1}{4}$ Stunden bis 810° Ed 3 $\frac{3}{4}$ Stunden bei 810°
8	1,0006	72,51	27,49	—	72,58	Ap 2 $\frac{1}{4}$ Stunden bis 800° Ed 5 Stunden bei 800°
9	1,0001	57,91	40,59	1,50	57,79	Ap 1 $\frac{3}{4}$ Stunden bis 800° Ed 2 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 800°
10	0,5000	57,91	40,59	1,50	57,76	Ap 2 $\frac{1}{2}$ Stunden bis 800° Ed 3 $\frac{3}{4}$ Stunden bei 800°
11	0,5000	57,91	40,59	1,50	57,84	Ap 3 $\frac{1}{2}$ Stunden bis 700° Ed 0
12	0,5000	85,17	14,83	—	85,30	Ap 3 Stunden bis 800° Ed 9 Stunden bei 800°
13	0,5000	72,51	27,49	—	72,66	Ap 4 $\frac{1}{2}$ Stunden bis 800° Ed 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 800°
14	0,5000	63,19	36,81	—	63,10	Ap 4 $\frac{1}{2}$ Stunden bis 800° Ed 2 Stunden bei 800°
15	0,5000	85,17	14,83	—	85,30	Ap 4 $\frac{3}{4}$ Stunden bis 800° Ed 3 Stunden bei 800°

Bei einigen Analysen wurde das erhaltene Sublimat in wenig Salpetersäure gelöst und das Blei als Sulfat bestimmt. Wie aus Tabelle 2 S. 50 zu ersehen ist, wird das Blei vollständig aus dem Grundmetall abdestilliert, so dass reines Kupfer zurückbleibt.

Tabelle 2.

Einwage g	Messing angew.			Im Su- blimat Pb gef. %	Im Rück- stand Pb gef. %	Anheizperiode (Ap) Erhitzungs- dauer (Ed)	Rück- stand % Cu	Reinheit des Cu im Rück- stand
	% Cu	% Zn	% Pb					
1,0004	57,91	40,59	1,50	1,503	—	Ap 2 $\frac{1}{2}$ Std. bis 800° Ed 4 $\frac{1}{4}$ Std. bei 800°	57,76	—
0,5000	57,91	40,59	1,50	1,490	—	Ap 2 $\frac{1}{2}$ Std. bis 800° Ed 3 $\frac{1}{4}$ Std. bei 800°	57,79	—
0,5000	57,91	40,59	1,50	—	Spuren < 0,01	Ap 2 $\frac{1}{2}$ Std. bis 800° Ed 3 $\frac{1}{4}$ Std. bei 800°	57,80	99,90

Wenn es sich nur um die Bestimmung des Kupfergehaltes handelt, können mehrere Proben, in getrennten Schiffchen, in einer Operation entzinkt und entbleitet werden. Der Firma *Oederlin & Co.*, Baden, danken wir bestens für die Überlassung von Messingproben zu den Analysen.

Zusammenfassung.

Es werden Kupferbestimmungen in Messingpulver beschrieben, wobei die flüchtigen Bestandteile durch Erhitzen der Proben in einem Vakuum von 10^{-4} mm Hg auf 800—850° C vollständig wegsublimiert werden. Das in dem Messing vorhandene Zink und Blei wird in praktisch getrennten Zonen an den gekühlten Enden des Ofens kondensiert, während das Kupfer in der Form eines porösen, pulvriegen, hellroten Aggregates zurückbleibt.

Die Entzinkung und Entbleitung gehen um so rascher vorstatten, je höher der anfängliche Zinkgehalt des Messings war.

Zeitbestimmend für die Entfernung des Bleis und Zinks ist die Diffusion dieser Elemente aus dem Innern der Messingkörner an die Oberfläche. Daher müssen die Proben in feiner Körnung zur Analyse verwendet werden.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.