im entladenen Zustande als dichtes Häutchen niederschlagen 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 Farbenerscheinungen 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 Farbenerscheinungen 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. Unterrichtsanst. 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 alkalisch und chlorhaltig ist, wäscht man einmal mit ganz schwach alkalischem, ammoniumnitrathaltigem 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.)

nicht stark gegläute Oxyd befeuchtet man mit 2 ccm Flußsäure und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure und verrauchte beide auf dem Sandbade. Das nun reine Aluminiumoxyd glüht man jetzt anhaltend bei höchster Temperatur, um es unhygroskopisch zu machen und die letzten Schwefelsäurespuren zu entfernen. Der Rückstand wird gewogen. Dauer der Bestimmung bei einiger Übung 4—5 Stunden. Vf. erhielt z. B. bei vier Parallelbestimmungen von einer Einwaage von

je 0,125 g Substanz 0,07060 g Al_2O_3 ,
0,07048
0,07040
0,07050

was eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate erkennen läßt. [A. 221.]

Nickeltiegel.

Es sei mir noch gestattet, ein paar Worte über Nickeltiegel zu sprechen. Vf. untersuchte 18 verschiedene Fabrikate. In zwei Sorten stellte er 0,4% S, in vier Sorten über 3% Cu fest, in einer Sorte, die ihm von einer Leipziger Firma geliefert worden war, konnte er sogar größere Mengen (3,8%) Chrom nachweisen. Alle Tiegel hatten einen Hauptfehler, sie waren zu dünnwandig und hielten infolgedessen nur 4—5 Natriumsuperoxydschmelzen aus. Vf. ließ sich von einer Firma einen Reinnickeltiegel herstellen, 33 mm lichte Höhe, 35 mm lichter Durchmesser, Wandstärke ca. 2 mm, Gewicht ca. 55 g pro Tiegel. Diese Tiegel hielten 18—27 Natriumsuperoxydschmelzen aus und waren dann erst rissig, nicht aber durchgeschmolzen. Sie stellten sich also bei einem Preise von 1,50 M pro Stück im Gebrauch sehr billig, und die Gefahr des Durchschmelzens, mithin Verderben einer Analyse, fällt bei diesen Tiegeln fast fort, außerdem stellt der unbrauchbar gewordene Tiegel infolge seines hohen Gewichtes noch ein gewisses Wertobjekt dar, und es lohnt sich, sie aufzuheben.

Blei-, zink- und bariumfreie Töpferglasuren.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von WILH. RUDOLPH.

(Eingeg. 11./10. 1913.)

Die Kgl. Bayer. Keramische Fachschule Landshut a. d. I. ist seit dem Jahre 1905 bestrebt, an Stelle der bis dahin in Bayern verwendeten Bleiglasuren für Kochgeschirre bleifreie Töpferglasuren einzuführen. Schon im Jahre 1906 konnten auf der Bayer. Landesjubiläumsausstellung in Nürnberg Geschirre vorgeführt werden, bei deren Herstellung Kröninger Ton und (als Glasur) Landshuter Lehm zur Verwendung gelangten. Damit war die Verwendbarkeit bayerischer Rohmaterialien zur Erzeugung lehmglasierter Töpfergeschirre bewiesen. Da zur Herstellung derartiger Geschirre jedoch ein bedeutend stärkeres Brennen erforderlich ist, konnten sich selbst die zunächst in Betracht kommenden Kröninger Töpfer nicht zur Einführung dieser Herstellungsart entschließen.

Es wurde deshalb versucht, bleifreie Glasuren ausfindig zu machen, welche genau, wie die in Anwendung stehenden Bleiglasuren, also ohne Abänderung der Brenndauer und -temperatur, zur Anwendung gelangen können. Die Versuche, die später teilweise mit Unterstützung des K. B. Staatsministeriums des Kgl. Hauses und des Äußeren durchgeführt wurden, gingen von Anfang an dahin, aus Gesundheitsrückichten auch die Verwendung barium- und zinkhaltiger Rohmaterialien auszuschließen. Im ganzen wurden ca. 600 Versuche ausgeführt. Die Grenzzahlen für die bei Segerkegel 010 bis 08 brauchbaren Glasuren gibt folgende Formel an:

$\left. \begin{array}{l} 0,1-1,0 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,0-0,5 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,0-0,65 \text{ CaO} \\ 0,0-0,45 \text{ MgO} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0,2-0,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 1,0-2,0 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 1,5-8 \text{ SiO}_2.$

Charakteristisch für die neuen Glasuren ist der hohe Bortrioxidgehalt, durch den der zum Teil sehr hohe Gehalt an

Aluminiumoxyd und Siliciumdioxid ermöglicht wird. Die Säurezahl*) der Glasuren schwankt zwischen 0,2 und 1.

Die Verwendung von Boronatrocalcit ist empfehlenswert, kommt aber zurzeit wenig in Betracht, da der Verkauf dieses Rohmaterials von einem Syndikat unterbunden wird.

Viele der einschlägigen Glasuren sind für verschiedene Scherben bis über SK. 8 verwendbar. Färbende Metalloxyde erteilen den Glasuren eigenartige Färbungen, besonders Kupferoxyd ergibt schöne blaue Töne. Die farblosen Glasuren, die seit ca. drei Jahren für Gebrauchsgeschirre in der Kgl. Keram. Fachschule Landshut in Verwendung stehen, geben oft auf geeigneter Unterlage (eisen-, mangan- und titanhaltige Tone) und bei bestimmter Brennweise auffallende Effekte (Blaufärbung und Opaleszenzerscheinungen usw.). Derartige Stücke kamen i. J. 1912 auf der Bayerischen Gewerbeschau zum Verkauf. Muster der bleifreien Glasuren sind seit dem Jahre 1911 im K. B. Arbeitermuseum München ausgestellt. Ein Töpfermeister der Augsburger Gegend verwendet schon seit längerer Zeit eine der Glasuren mit gutem Erfolg im laufenden Betriebe.

Landshut.

Bayr. Tonchemisches Laboratorium und Werkstätten der Kgl. Keramischen Fachschule.

[A. 224.]

Chemie,

Allgemeine Krystallographie und Mineralogie¹⁾.

(Eingeg. 27./10. 1913.)

In dem groß angelegten Sammelwerke: „Die Kultur der Gegenwart“, ist als zweiter Teil der dritten Abteilung ein stattlicher Band erschienen, mit dem Titel: „Chemie, Allgemeine Krystallographie und Mineralogie.“ Das Buch ist von namhaften Forschern bearbeitet worden. Jeder von ihnen hat das ihm durch eigene Untersuchungen und literarische Arbeiten besonders vertraute Sondergebiet behandelt. Die Anordnung und das Vorwort des chemischen Teiles stammen von E. von Meyer, der auch die beiden ersten Abschnitte: Entwicklung der Chemie von Robert Boyle bis Lavoisier (1660—1793) und die Entwicklung der Chemie im neunzehnten Jahrhundert durch Begründung und Ausbau der Atomtheorie geschrieben hat (80 S.). Auf den geschichtlichen Teil folgt die Anorganische Chemie (116 S.) von C. Engler und L. Wöhler, an dem Abschnitt über die radioaktiven Substanzen ist H. Sieveking beteiligt. Die Organische Chemie (63 S.) hat Otto Wallach bearbeitet. In vier Einzeldarstellungen zerfällt die Physikalische Chemie (116 S.): 1. Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften von R. Luther, 2. Verwandtschaftslehre und Thermochemie von W. Nernst, 3. Photochemie von R. Luther und 4. Elektrochemie von M. Le Blanc. Die Beziehungen der Chemie zur Physiologie (37 S.) behandelt A. Kossel. Der Abschnitt über Agrikulturchemie (Beziehungen der Chemie zum Ackerbau, 62 S.) ist von O. Kellner begonnen und nach dessen Tode von H. Immenhoff vollendet worden. Mit einer Schilderung der Wechselwirkungen zwischen der chemischen Forschung (53 S.) und der chemischen Technik von O. N. Witt schließt der chemische Teil. Den Rest des Bandes (117 S.) nimmt die von Fr. Rinne geschriebene Allgemeine Krystallographie und Mineralogie ein. Das Gebiet wird in drei Haupt-

*) W. Rudolph. Die Tonwarenerzeugung (allgemeine Keramik). Hannover, 149.

¹⁾ Chemie, Allgemeine Krystallographie und Mineralogie. XIV und 663 Seiten mit 53 Abbildungen. Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin, 1913. Preis geb. M. 20.—.