- 3) $0,198\text{ g Zn} + 0,573\text{ g Cu}$ in 154 cc (Regel I) $+ 15,4\text{ cc}$ ($\frac{1}{10}$ Vol.)
 Salzsäure ergaben $\left\{ \begin{array}{l} 0,7175\text{ g Cu } \Theta \text{ statt } 0,7185\text{ g Cu } \Theta \\ 0,2475\text{ g Zn } \Theta \quad < \quad 0,247\text{ g Zn } \Theta \end{array} \right.$
- 4) $0,0503\text{ g Zn} + 0,382\text{ g Cu}$ in 153 cc (Regel II) $+ 15,3\text{ cc}$
 ($\frac{1}{10}$ Vol.) Salzsäure ergaben . . . $\left\{ \begin{array}{l} 0,4775\text{ g Cu } \Theta \text{ statt } 0,479\text{ g Cu } \Theta \\ 0,063\text{ g Zn } \Theta \quad < \quad 0,0626\text{ g Zn } \Theta \end{array} \right.$

Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen.

Von

Carl Friedrich Föhr,
 Hütteningenieur.

Man kann auf trockenem Wege durch die Tiegelschmelzprobe oder durch die Concentrationsprobe noch verhältnissmässig sicher Silbergehalte bestimmen, die nur Bruchtheile eines tausendstel Procentes ausmachen. Diese beiden längst bekannten Methoden beruhen auf einem Ansammeln des Silbergehaltes im zugesetzten Probirblei und nachherigem Oxydiren der Silber-Bleilegirung. Ausser diesen beiden, bei so geringen Gehalten viel Material und Zeit in Anspruch nehmenden Methoden gibt es noch einen anderen trockenen Weg, das Löthrohrprobiren, das zwar rasch und ziemlich sicher zum Ziele führt, aber grosse Gewandtheit und Uebung erfordert. Eine Combination dieser Methoden nun ist es, die der Verfasser zur Bestimmung minimaler Silbermengen benutzte, und die, wie die weiter unten mitgetheilten Belege zeigen, ganz gute Resultate gibt, ohne erheblich mehr Zeit in Anspruch zu nehmen, als eine gewöhnliche Ansiedeprobe.

Das durch die Ansiedeprobe resultirende Silberkorn wird dabei auf einem Löthrohrmaassstabe gemessen.

Ehe ich nun die Cautelen und Einzelheiten dieser Combinationmethode eingehender beschreibe, ist es wohl angebracht, eine kurze Schilderung des beim Löthrohrprobiren, wie bei der vorliegenden Methode angewandten Messverfahrens zu geben.

Da man bei der quantitativen Löthrohrprobe auf Silber nur 1 Decigramm ($0,1\text{ g}$) = 1 Löthrohrcentner einwägt, so fallen bei einigermaassen geringen Gehalten die Reguli zu klein aus, um gewogen werden zu können. Harkort zuerst*) kam deshalb auf den Gedanken, diese

*) Plattner-Richter, Löthrohrprobirkunst 1878 p. 36.

Körner zu messen und daraus den Procentsatz zu berechnen, da sich die Gewichte von Kugeln eines Metalls wie die Cubikzahlen ihrer Durchmesser verhalten. Zur Ermittlung des letzteren bediente sich nun Harkort und nach ihm Plattner einer schmalen Elfenbeinplatte, auf der zwei convergirende Linien mit einem Maximalabstand von 1 mm gezogen waren, die Linien waren bis zum Schnittpunkte circa 15,5 cm lang und wurden durch Querstriche in 50 gleiche Theile getheilt. Um die Werthe dieser Theilungsscala zu bestimmen, verfuhr Harkort — da die Reguli keine mathematischen Kugeln sind — empirisch. Er bestimmte durch eine Reihe von Ansiedeproben in der Muffel genau den Silbergehalt eines Erzes, wählte sodann das tadelloseste Silberkorn aus und schob es so weit zwischen die convergirenden Linien seines Maassstabes, bis es auf beiden Seiten eben tangirt wurde. An dieser Stelle wurde rechts der Gehalt in Procenten, auf den Löthrohrprobircentner berechnet, notirt.

Die übrigen Werthe ergaben sich durch Rechnung. Näheres darüber siehe loco citato. Bei Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Ablesen erhält man mit dem Maassstabe gute, mit der Muffelprobe vollkommen übereinstimmende Resultate, so dass man im Stande ist, durch die Löthrohrprobe unter Anwendung einer Lupe beim Messen noch einen Gehalt von 0,005 % Silber mit Leichtigkeit zu bestimmen.*)

Oefters aber, z. B. bei der Untersuchung von armen Schliechen, Fluthmehlen, Kiesabbränden u. dgl., handelt es sich um eine bedeutend weiter gehende Genauigkeit. Dieselbe lässt sich unschwer durch Combination beider Methoden erreichen. Das in der Muffel durch die Ansiedeprobe bei einer Einwage von beispielsweise 10 g gewonnene Korn wird auf dem Löthrohrmaassstabe gemessen, und der Procentgehalt für die Einwage umgerechnet. Da man nun wie erwähnt mit Hülfe der Lupe noch bequem ein Korn messen kann, das bei der Löthrohrprobe (Einwage 0,1 g) einem Gehalt von 0,005 % Silber entspricht, so geht daraus hervor, dass durch die Combinationemethode eben so leicht ein Gehalt von $\frac{0,005}{100} = 0,00005$ (bei einer Einwage von 10 g) bestimmt werden kann.

Ueberhaupt lässt sich dabei die Genauigkeit so weit treiben, als man will. Combinirt man beispielsweise die Tiegelschmelzprobe mit der

*) Gut getheilte Maassstäbe sind u. A. von C. Osterland, Mechaniker, Freiberg i. S. zu 10 Mark zu beziehen.

Löthrohrmessaube, so kann dabei noch ein Gehalt von $\frac{0,005}{1000}$
 $= 0,000005\%$ (bei einer Einwaage von 100 g) bestimmt werden.

Ausserdem ist die Combinationsmethode viel genauer als die Löthrohrprobe, schon weil ein etwa beim Messen entstehender Fehler bei einer Einwaage von 10 g mit hundert, bei einer von 100 g mit tausend dividirt wird!

Da eine Genauigkeit von ein hunderttausendstel Procent auch weitgehenden Ansprüchen — wie sie z. B. bei petrographischen Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge gemacht werden müssen — genügt, so kann diese Silberprobe sehr leicht mit Hülfe eines kleinen Muffelofens, wie man sie ja allenthalben in Laboratorien zu Aufschliessungen, Aschenbestimmungen u. dgl. verwendet, ausgeführt werden.

Um beispielsweise Silbergehalte von 0,0002—0,0007% zu bestimmen, verfuhr der Verfasser folgendermaassen: in einen kleinen Tiegel aus feuerfestem Thon wurden circa 20 g eines Gemenges aus gleichen Theilen Mehl und Pottasche gebracht. Darauf die genau eingewogene, zu untersuchende Substanz (10 g). Das Ganze wurde sorgfältigst gemengt und mit circa 30 g silberfreiem Probirblei bedeckt. Die ganze Beschickung erhielt noch eine Decke von Kochsalz, worauf der so gefüllte Tiegel in die kirschroth glühende Muffel eingetragen wurde und dort circa 3 Stunden bis zur vollkommenen Verflüssigung der Massen unter Steigerung der Temperatur bis zur Hellrothgluth verblieb.

Gewöhnlich wurden nur zwei Tiegel, Probe und Gegenprobe, in die Muffel gebracht und nur bei Gehalten unter 0,0002% Silber bis zu 4 Tiegel mit je 10 g Substanz verwandt, deren Reguli dann zusammen angesotten und verschlackt wurden.

Die aus den Tiegeln erhaltenen Bleireguli sind für gewöhnlich zu gross, um sofort abgetrieben zu werden, man thut gut, sie erst nochmals auf Ansiedescherben zu verschlacken, worauf sie auf bekannte Weise auf Kapellen abgetrieben werden.

Um ein möglichst rundes, gleichmässiges Korn zu erhalten, unterbricht man das Treiben, wenn der Regulus etwa die Grösse eines Mohnkorns hat und treibt ihn auf einer zweiten Kapelle fein. Sobald die Kapelle zu rauchen aufhört, zieht man sie etwas vor und öffnet die Muffelmündung, um durch die langsame Abkühlung das Spratzen des Kornes zu verhindern. Selbst die kleinsten Körner spratzen bei zu rascher Abkühlung.

Das zweite Treiben kann vorteilhafter Weise auch vor dem Löthrohr bewerkstelligt werden, indem hierdurch Silberverluste leichter vermieden werden.

Das fertige Silberkörnchen muss vollkommen blank und weiss sein, es wird vorsichtig, ohne grossen Druck darauf auszuüben, mit Hülfe der Pincette und eines spitzen Messers von der Kapelle entfernt und durch Reiben zwischen Fliesspapier gereinigt.

Bei der Messung muss das Auge zur Vermeidung jeder Parallaxe möglichst senkrecht über das Korn kommen, letzteres kommt auf dieselbe Fläche wie auf der Kapelle zu liegen. Die Messung wird in Pausen mindestens dreimal wiederholt, nachdem das Korn in derselben Ebene gedreht worden ist. Das arithmetische Mittel dividirt durch hundert (bei einer Einwage von 10 g) gibt den Silbergehalt.

Es wurden erhalten: I.

bei der Concentrationmethode (Einwage : 100 g) . .	0,0075	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 5 «) . .	0,0074	% Ag.
« « « « « . .	0,0075	« «
« « « « « . .	0,0076	« «

II.

bei der Concentrationmethode (Einwage : 100 g) . .	0,0064	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 5 «) . .	0,0063	% Ag.
« « « « « . .	0,0064	« «
« « « « « . .	0,0064	« «

III.

durch die Tiegelschmelzmethode (Einwage : 200 g) . .	0,0008	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 10 «) . .	0,00075	% Ag.
« « « « « . .	0,00081	« «
« « « « « . .	0,00078	« «

IV.

durch die Tiegelschmelzmethode (Einwage : 200 g) . .	0,0007	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 10 «) . .	0,00064	% Ag.
« « « « « . .	0,00068	« «
« « « « « . .	0,00072	« «

V.

durch die Tiegelschmelzmethode (aus 300 g) . . .	0,0002	% Ag.
« « Combinationsmethode (« 10 «) . . .	0,00021	% Ag.
« « « « « . . .	0,00018	« «
« « « « « . . .	0,00016	« «
« « « « « . . .	0,00022	« «

Selbstverständlich hat man sich vor Allem zu überzeugen, ob auch das verwandte Probirblei vollständig silberfrei ist. Man behandelt deshalb 10—20 g nach der beschriebenen Methode. Der dabei eventuell gefundene Silbergehalt muss dann bei anderweitigen Bestimmungen in Abrechnung gebracht werden.

Ob sich die Combinationsmethode mit derselben Schärfe auch auf Goldbestimmungen anwenden lässt, müssen Versuche ergeben, jedenfalls hofft der Verfasser durch sie die interessanten, von Prof. F. Sandberger angeregten Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge einigermaassen zu fördern.

Gerade für Silicate (z. B. für ganz arme Dürrerze) bewährt sich nach meinen Erfahrungen dieselbe ganz gut und erfordert nur $4\frac{1}{2}$ —5 Stunden Zeit zu ihrer Ausführung.

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken.

Von

Richard Kissling.

Ueber diesen Gegenstand veröffentlichte ich zuerst im letzten Heft des zwanzigsten Jahrganges dieser Zeitschrift p. 514 einen kurzen Artikel, in welchem ich einerseits die Einwürfe zurückwies, die Skalweit gegen meine Methode der Nicotinbestimmung erhoben hatte, andererseits auf die dem Skalweit'schen Verfahren anhaftenden Fehler aufmerksam machte. Seitdem sind mehrere Publicationen Skalweit's erschienen,*) in welchen derselbe von einigen mehr oder minder wesentlichen Verbesserungen seiner Methode Mittheilung macht und zugleich eine Anzahl von analytischen Belegen beifügt, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens darthun und meine Einwürfe entkräften sollen. Dann werden aber auch die von mir schon zurückgewiesenen Ausstellungen an meiner Methode auf's neue vorgetragen. Ich habe mir nun die Mühe genommen, sowohl die Skalweit'sche, als auch meine Methode nochmals genau zu prüfen und zu vergleichen, und bin zu dem Schlusse gekommen, dass mein Verfahren berechtigten Anforderungen vollständig Genüge leistet, während Skalweit's Methode durchaus unbrauchbar ist. Die Verhältnisse liegen folgendermaassen.

*) Archiv d. Pharm. XVII 2. p. 113; Chem. Ztg. 6, 119.