

unter Umrühren bis zur Sirupkonsistenz ein. Darauf wird mit möglichst wenig heissem Wasser aufgenommen, die Chloroplatinate des Kaliums und der seltenen Alkalimetalle werden in einem Platinsiebtiegel mit dünner Asbestschicht gesammelt, mit 80 % igem Alkohol ausgewaschen und im Wasserstoffstrom reduziert. Die Alkalichloride werden in heissem Wasser gelöst und in einer kleinen Platinschale bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Zur Ausfällung des noch vorhandenen Kaliumchlorids gibt man 4 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu, filtriert durch ein kleines Filter, wiederholt das Füllen mit Salzsäure und Filtrieren noch zweimal und bringt auf ein Volumen von 2—3 ccm. Die so erhaltene Flüssigkeit wird spektralanalytisch untersucht und die Helligkeit der Linien, welche ein an einem Platindraht vorsichtig eingetrockneter Tropfen der Lösung verursacht, mit der von bekannten Mengen Cäsium- und Rubidiumchlorid bewirkten verglichen. Die Resultate stimmen mit dem wirklichen Gehalt auf etwa 5—10 % überein. Czapski.

Über die Unterscheidung verschiedener Schleifmittel und den Nachweis von Siliziumkarbid (Karbörund) in denselben hat R. Peters¹⁾ Untersuchungen angestellt.

Neben den natürlichen Schleifmitteln, wie Bimsstein, Schmirgel, Polier- und Putzkalk, Trippel und ähnl., werden seit einiger Zeit künstliche, im elektrischen Ofen hergestellte in den Handel gebracht, die dem natürlichen Schmirgel und Korund in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften ziemlich gleichkommen und unter den Bezeichnungen Elektrit, Diamantin, Alundum, Abrasit, Aloxit usw. verkauft werden.

Als Rohmaterial für ihre Gewinnung dient der Bauxit, das durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigte Tonerdemineral, das in der Glut des elektrischen Ofens zum Schmelzen gebracht wird und ein Produkt liefert, das von äusserster Härte ist und sich von dem in der Natur vorkommenden Schmirgel durch das glänzende Aussehen, im Gegensatz zu dem matten des letzteren, und durch die dunklere graublaue Färbung unterscheidet, auch lässt es sich weit schwerer mit Kaliumbisulfat zum Schmelzen bringen und enthält ferner unter dem Mikroskop, allerdings nur für ein sehr geübtes Auge, wahrnehmbare Gaseinschlüsse von der Form einer Keule. Magnetische Eigenschaften zeigen die künstlichen Ersatzmittel für Schmirgel ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße wie dieser, von welchem, wie sich bei einer feinpulverten Probe Naxos-Schmirgel ergab, 18 % durch einen einfachen Magneten angezogen wurden. Die chemische Untersuchung der genannten Schleifmittel, sowohl der natürlichen als auch der künstlichen, kann auf zweierlei Art ausgeführt werden. Man erhitzt entweder 10 g Kaliumbisulfat in einem Platin- oder Quarztiegel bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen und trägt dann 0,5 g der zu untersuchenden,

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 58, 217 und 231 (1917).

äusserst fein gepulverten und gebeutelten Substanz in kleinen Anteilen in der Weise ein, dass man jedesmal nach dem Zugeben einer neuen Portion den Deckel auf den Tiegel legt und erst mit kleinerer, dann mit stärkerer Flamme erhitzt. Die mit wenig Wasser und Salzsäure aufgenommene Schmelze wird unter Zugabe von Salzsäure zweimal zur Trockne verdampft und nach einstündigem Trocknen bei 105° mit heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser aufgenommen. Die Kieselsäure wird in üblicher Weise zur Wägung gebracht und mit Flusssäure abgeraucht. Ein eventuell sich ergebender Rückstand wird nach Lösen in Salzsäure zu dem Hauptfiltrat gegeben, dieses auf ein Volumen gebracht und in der Hälfte desselben nach Oxydation mit Salpetersäure, Eisenoxyd und Tonerde mit Ammoniak gefällt, gegläht und gewogen. Tiegel nebst Niederschlag bringt man in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben, gibt 25 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 25 *ccm* Wasser zu und erhitzt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum Sieden¹⁾. Sowie alles gelöst ist, reduziert man mit chemisch reinem Zink und ermittelt die Menge des vorhandenen Eisens durch Titration mit Permanganat.

Im Filtrate von der Fällung des Eisenoxyds und der Tonerde wird der Kalk und bei der Untersuchung von Schleifsteinen auch die Magnesia, welche häufig ein Bestandteil des zur Herstellung derselben angewandten Bindemittels ist, bestimmt.

Etwaige organische Substanz, wie z. B. Zelluloid, das, in Azeton gelöst, gleichfalls als Bindemittel für Schleifsteine benutzt wird, muss vor der weiteren Untersuchung durch Glühen zerstört werden.

Ein anderer, schneller zum Ziele führender und weniger umständlicher Analysengang gründet sich auf das von Trautmann²⁾ angegebene Verfahren zur Tonerdebestimmung im Bauxit. 0,5 *g* der auch hierfür wieder äusserst fein gepulverten Substanz erhitzt man mit einem Gemisch von 5 *g* Natriumsuperoxyd und 2 *g* Soda in einem offenen, starkwandigen Tiegel aus reinem Nickel zum Schmelzen und erhält $\frac{1}{2}$ Stunde darin. Die Schmelze behandelt man mit kochendem Wasser, filtriert das Gelöste ab, trocknet den Rückstand und verfäht mit ihm nach nochmaligem Feinreiben unter Verwendung einer etwas geringeren Menge des Schmelzmittels in derselben Weise wie das erstemal. Aus 200 *ccm* der auf 1 *l* ergänzten Filtrate und Waschwasser scheidet man die Tonerde nach Zufügen eines grossen Überschusses an Salzsäure mittels Ammoniaks ab, spritzt den Niederschlag nach einmaligem Auswaschen in das Fällungsbecherglas zurück und wiederholt nach dem Lösen in Salpetersäure die Fällung mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Glühen und Wägen behufs Ermittlung der vorhandenen Kieselsäure mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure abgeraucht.

¹⁾ Krieger, Chem. Ztg. **35**, 1054 (1911). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem., **26**, 702 (1913); vergl. diese Ztschrft. **54**, 399 (1915).

Die Schmelze mit Natriumsuperoxyd und Soda ist nicht restlos in Wasser löslich, es hinterbleibt immer noch ein aus dem gesamten Eisenoxyd, Spuren von Tonerde und Kieselsäure bestehender Rückstand, der zunächst geglüht und gewogen und dann zur Bestimmung des Gehaltes an Kieselsäure in derselben Weise behandelt wird wie der mit Ammoniak ausgefallte Niederschlag aus der Hauptlösung. Die Trennung des Eisens von den noch anwesenden Spuren Tonerde geschieht wieder (wie oben S. 302) durch Lösen des nach dem Verjagen der Flusssäure verbleibenden Tiegelinhalts in Schwefelsäure und Wasser, Reduzieren mit Zink und Titrieren mit Permanganat.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Nickeltiegel fast immer Eisen, nach Angaben von Trautmann auch Schwefel, Kupfer und Chrom enthalten, dass infolgedessen die nach obigem Verfahren erhaltenen Werte nicht ganz einwandfrei sind und dass deshalb anzuraten ist, die Eisenbestimmung in einer besonderen, durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossenen Probe auszuführen. Versuche, das Schmelzen der Substanz mit Ätzkali im Silbertiegel vorzunehmen, führten nicht zu günstigen Ergebnissen, da leicht Durchschmelzen eintrat.

Bei natürlichem Schmirgel wurde mit Ätzkali ein nahezu vollständiger Aufschluss erzielt, bei Elektrit hinterblieb ein grösserer Rückstand von blauem, sandigem, aus reiner Tonerde bestehendem Pulver, bei Siliziumkarbid ein schwach grün gefärbtes Pulver.

Aus zolltechnischen Gründen ist es häufig von Wichtigkeit, festzustellen, ob Schleif- und Wetzsteine oder Schleifscheiben Karborund enthalten.

Der Nachweis desselben ist bei einem Gehalt bis mindestens 20% leicht und in einfacher Weise zu führen, indem man 0,2 g der fein gepulverten und geglühten Substanz in einem trockenen Reagierzylinder aus schwer schmelzbarem Glas mit 2 g trockenem, ebenfalls fein gepulvertem Bleichromat mischt und erhitzt. Zeigt sich ein heftiges Aufglühen, ein Entweichen von brennbaren Dämpfen und eine Abscheidung von Kohlenstoff, dann ist Karborund anwesend. Bei einem Gehalt von 20—5% ist nur ein Schmelzen und Aufblähen des Gemisches wahrzunehmen. Für den Nachweis und die Bestimmung geringerer Mengen Karborund hat Peters folgendes Verfahren ausgearbeitet. Es beruht auf der Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd und Auffangen des letzteren in titrierter Barytlauge.

Je nach der ungefähren Menge des vorhandenen Siliziumkarbids werden 0,05—0,5 g der feinstgepulverten Substanz mit einem Gemisch von 2 g Kaliumchlorat und 2 g Bleichromat in einem Verbrennungsschiffchen aus Kupferblech unter Durchleiten eines Stromes reiner Luft, die vor Eintritt in die Verbrennungsröhre erst eine Waschflasche mit Kaliumchromatlösung, dann eine solche mit konzentriertem Barytwasser und schliesslich eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert, verbrannt. Vorgelegt ist zunächst eine Flasche mit verdünnter Silber-

nitratlösung, dann eine mit Schwefelsäure angesäuerte Ferrosulfatlösung und schliesslich, in zwei Flaschen, 25 *ccm* der titrierten Barytlauge, die mit so viel Wasser versetzt werden, dass das Gas behufs vollständiger Absorption der Kohlensäure eine hohe Flüssigkeitssäule zu durchstreichen hat. Die letzte Flasche mit Barytlauge ist dann mit der Saugpumpe verbunden.

Die Verbrennung nimmt ungefähr eine Stunde in Anspruch, sie ist annähernd beendet, wenn in der ersten Waschflasche über der Silbernitratlösung keine Nebelbildung mehr wahrzunehmen ist, doch ist es ratsam, immer noch eine halbe Stunde lang einen langsamen Luftstrom durchzuleiten, um die letzten Reste des Kohlendioxyds aus der Verbrennungsröhre zu erfassen.

Ist dies geschehen, so spült man den Inhalt der beiden, die Barytlauge enthaltenden Flaschen in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 400 *ccm* und titriert mit $\frac{n}{5}$ HCl und Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Differenz zwischen der vor und nach der Bestimmung zur Neutralisation der Barytlauge verbrauchten Anzahl *ccm* $\frac{n}{5}$ HCl multipliziert mit 0,00404 ergibt die Menge des vorhandenen Karborunds, denn $1\text{ l } \frac{n}{5} \text{ HCl} = 4\text{ g CO}_2$, entsprechend 4,04 g SiC.

Die sich ergebenden Werte fallen, wie der Verf. zum Schluss bemerkt, nur bei dem Vorhandensein geringer Mengen Karborund ganz genau aus.

Czapski.

Betreffs der Bestimmung kleiner Mengen Blei in Verzinnungsbädern, Verzinungen und Lötstellen machen Pierre Breteau und Paul Fleury¹⁾ zunächst auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche sich der Erzielung einwandfreier Werte nach den bisher üblichen Verfahren entgegenstellen. Ein für den genannten Zweck geeignetes Verfahren gründen sie auf die Beobachtung, dass beim Zufügen von neutraler Bleinitratlösung zu einer, Kaliumbichromat im Überschuss enthaltenden Lösung reines neutrales Bleichromat entsteht. Aus der Menge des noch unveränderten Bichromats lässt sich dann die Menge des gebildeten Bleichromats und somit auch des Bleis in einfacher Weise berechnen.

Zur Trennung des Zinns von den Metallen der vierten und fünften Gruppe wird die Substanz mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser behandelt, dann wird filtriert und ausgewaschen. Die auf dem Filter zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Blei, Eisen und Kupfer werden in bromhaltiger Salzsäure gelöst, das Brom wird durch Kochen verjagt und das vorhandene Eisenoxyd nach dem Erkalten mittels schwefliger Säure zu Oxydul reduziert. Nun fällt man das Blei, nach Zusatz von Kaliumcyanid im Überschuss und von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, durch Natriumsulfhydrat aus und filtriert ab. Im Filtrat lassen sich Eisen und Kupfer in bekannter Weise ermitteln.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 10, 265 (1914); durch Chem. Zentrbl. 86, I, 572, 637 (1915).