

man an Stelle des essigsäuren Na Phosphorwolframsäure an, so werden gleichfalls bedeutend größere Mengen Malachitgrün von der Faser aufgenommen, aber nicht seifenrecht fixiert. Die Lichtechtheit der so erhaltenen Malachitgrünfärbung ist dagegen recht gut.

Weitere äußerst interessante Kapitel der Färbereichemie befassen sich mit der Theorie der Küpe und der Küpenfärbung, auf die jedoch bei der beschränkten Zeit nicht eingegangen werden kann.

M. H.! Wir stehen jedenfalls erst am Anfang der eigentlichen Färbereichemie; bei weiterem Studium dieser Fragen dürfte noch manches Überraschende und manches für die Praxis Wertvolle zutage gefördert werden. [A. 128.]

Über die Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wassern.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20./4. 1914.)

Die Bestimmung der Kieselsäure durch Farbenvergleich mit Verwendung von Molybdänsäurelösung als Reagens, wurde schon für die Wasseranalyse in Vorschlag gebracht¹⁾, jedoch scheint sich das angegebene Verfahren nicht besonders bewährt zu haben, so daß man bei Wasseruntersuchungen für gewöhnlich keine Kieselsäurebestimmung ausführt, oder gegebenenfalls auf die langwierige gewichtsanalytische Bestimmung zurückgreift. Auch Vf. hat sich mit der colorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure befaßt, wobei er zu einer überaus einfachen Arbeitsweise gelangte, welche sich auch in der Laboratoriums Praxis gut bewähren dürfte.

Wird in kieselensäurehaltigem natürlichen Wasser reichlich Ammoniummolybdat gelöst, dann mit entsprechender Menge Salzsäure angesäuert, so färbt sich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur rasch gelb und zwar um so stärker, je mehr gelöste Kieselsäure vorhanden ist. Andererseits wurde gefunden, daß eine entsprechend verdünnte Kaliumchromatlösung genau denselben Farbenton aufweist als die Kiesel-molybdänsäurelösung, so daß eine Kaliumchromatlösung von gehörigem Gehalte, als leicht darstellbare und nicht veränderliche Meßflüssigkeit benutzt werden kann.

Beim Ausarbeiten des Verfahrens wurde als Ausgangsstoff reines Siliciumdioxid genommen. Zur Darstellung dieses wurde Siliciumtetrachlorid in dest. Wasser geträufelt, wobei sich ein Teil der gebildeten Kieselsäure abschied, der größte Teil aber gelöst blieb. Die filtrierte Orthokieselsäurelösung wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der körnige Rückstand im Achatmörser zu feinstem Pulver zerrieben, einigemal mit verd. Salzsäure, dann mit dest. Wasser ausgekocht, getrocknet, um endlich heftig geglüht zu werden. Vom reinen Siliciumdioxid wurde genau 0,1 g abgewogen und in einer kleinen Platinschale mit 0,5 g reinstem Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser so lange bei 100° erwärmt, bis alles gelöst war, wozu etwa 24 Stunden nötig waren. Die Lösung wurde mit kohlenensäuregesättigtem dest. Wasser auf 100 ccm verdünnt, dann kleine Anteile (0,5, 1,0 und 2,0 ccm) davon zu 100 ccm reinem dest. Wasser gegeben, welches sich in einem Becherglase befand, endlich die nötige Menge Ammoniummolybdat (1 g) und Salzsäure (5 ccm) hinzugefügt. In ein anderes gleich großes Becherglas wurden 105 ccm Leitungswasser gegeben, in welches von einer Kaliumchromatlösung, die in 100 ccm 0,60 g K_2CrO_4 enthielt, so viel hineingeträufelt wurde, bis die Farbe beider Flüssigkeiten dieselbe war. Vorversuche zeigten nämlich, daß bei Verwendung einer Kaliumchromatlösung von angegebenem Gehalte, 1 ccm annähernd 1 mg SiO_2 anzeigt. Die Versuche führten zu folgendem Ergebnis:

| In 100 ccm SiO_2 | Verbr. K_2CrO_4 -Lösung |
|--------------------|--|
| 0,5 mg | 0,41, 0,45, 0,42, 0,41, 0,43 u. 0,47 ccm |
| 1,0 mg | 0,91, 0,93, 0,92, 0,90, 0,91 u. 0,94 ccm |
| 2,0 mg | 1,80, 1,74, 1,75, 1,72, 1,70 u. 1,73 ccm |

¹⁾ Jolles u. Neurath, Angew. Chem. 1, 315. Salvadori und Pellini, Chem. Zentralbl. 1900, I, 834.

Wird aus allen Bestimmungen der Mittelwert genommen, so ergibt sich, daß die abzuwägende richtige Menge des Kaliumchromates, die auf 100 ccm gelöst werden muß, 0,530 g beträgt, wenn 1 ccm der Lösung 1 mg SiO_2 anzeigen soll.

Um die Richtigkeit dieser Zahl zu prüfen, wurde der Kieselsäuregehalt einer Natronlauge gewichtsanalytisch bestimmt, die etwa ein Jahr lang in der Aufbewahrungsflasche gestanden hatte. Aus 100 ccm wurde 0,0240 + 0,0002 und 0,0236 + 0,0006 g SiO_2 erhalten. Von der Lauge wurden dann Anteile von je 2,5, 5,0 und 10,0 ccm auf 100 ccm verdünnt, Ammoniummolybdat und entsprechend etwas mehr Salzsäure hinzugefügt, dann der Farbenvergleich mit derselben Kaliumchromatlösung ausgeführt, wie bei den oben angegebenen Versuchen. Die Ergebnisse waren:

| In 100 ccm SiO_2 | Verbr. K_2CrO_4 -Lösung |
|--------------------|---------------------------|
| 0,605 mg | 0,52, 0,52 u. 0,61 ccm |
| 1,210 mg | 1,05, 1,03 u. 1,06 ccm |
| 2,420 mg | 2,09, 2,18 u. 2,13 ccm |

Aus dem Mittelwerte dieser Zahlen ergibt sich, daß zur Darstellung von 100 ccm Meßflüssigkeit 0,531 g K_2CrO_4 genommen werden sollen, welche Zahl mit der früher gefundenen übereinstimmt.

Die maßanalytische Bestimmung der Kieselsäure durch Farbenvergleich, wird auf Grundlage dieser Studie am einfachsten in folgender Form ausgeführt:

Man gibt in ein Becherglas 100 ccm, in ein anderes gleich großes 105 ccm Untersuchungswasser. Zu der Wasserprobe von 100 ccm wird 1 g pulverförmiges käufliches Ammoniummolybdat und 5 ccm 10%ige Salzsäure hinzugefügt, dann die Flüssigkeit umgeschwenkt, bis vollständiges Lösen der Molybdates erfolgt ist. In die Wasserprobe von 105 ccm wird nun so viel Kaliumchromatlösung (in 100 ccm 0,530 g K_2CrO_4) geträufelt, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist. Die hierzu verbrauchten Kubikzentimeter der Chromatlösung, zehnfach genommen, zeigen die in 1000 ccm Wasser enthaltene Menge SiO_2 in Milligrammen an.

Es sollen nun einige Versuche, die mit natürlichen Wasser ausgeführt wurden, hier angeführt werden, wobei die Kieselsäure durch das eben angegebene Verfahren und zur Kontrolle durch Gewichtsanalyse bestimmt wurde. Bei der Gewichtsanalyse wurden 1000 ccm Wasser verwendet, wobei die bekannten Operationen in Platinschalen ausgeführt wurden. Die sehr gut gewaschene Kieselsäure wurde vor dem Wägen in der Gebläseflamme heftig geglüht. In 1000 ccm wurde SiO_2 gefunden:

| | Durch Gewichtsanalyse | Durch Farbenvergleich |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Leitungswasser | 7,5 mg | 6,8, 7,1 u. 7,1 mg |
| Brunnenwasser 1 | 18,4 mg | 18,3, 16,9 u. 17,2 mg |
| Brunnenwasser 2 | 19,2 mg | 20,4, 20,4 u. 21,5 mg |

Es möge nur noch bemerkt werden, daß bei der Bestimmung der Kieselsäure durch Farbenvergleich wenigstens annähernd die vorgeschriebene Menge Ammoniummolybdat und 10%ige Salzsäure zur Verwendung kommen soll. Nimmt man zuviel Ammoniummolybdat oder zuwenig Salzsäure, so erhält man keine klare Lösung; nimmt man wesentlich mehr, z. B. die doppelte Menge Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit blasser gelb. Zum Abwägen des Ammoniummolybdates genügt eine Handwage, zum Abmessen der Salzsäure ein Medizinfläschchen von 5 ccm.

Ist das Untersuchungswasser trüb, so wird es filtriert, nötigenfalls mit etwas Alaun (auf das Liter 0,1g) geklärt; eigene Versuche zeigten nämlich, daß das zur Abscheidung gelangende Aluminiumhydroxyd nur geringe Mengen Kieselsäure mit sich reißt. Längere Zeit in Flaschen gestandenes Wasser kann einen etwas höheren Kieselsäuregehalt, als das frisch geschöpfte haben. Deshalb ist es am besten, die Kieselsäurebestimmung an der Entnahmungsstelle auszuführen, oder aber zum Sammeln des Wassers innen mit Paraffin überzogene Flaschen zu benutzen.

Phosphorsäure in solcher Menge, daß sie das Ergebnis merklich vergrößert, dürfte in Trinkwasser kaum vorkommen. Man kann übrigens auch diesen Umstand in Betracht ziehen, indem man für je 1 mg P_2O_5 in 1000 ccm Wasser

von der verbrauchten Chromatlösung 0,05 ccm in Abzug bringt.

Vf. möchte auch auf Grundlage seiner Erfahrungen betonen, daß die gewichtsanalytische Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern keineswegs so genau ist, wie sie für gewöhnlich hingestellt wird. Es ist schwierig, die Kieselsäure völlig abzuschleiden, auch ist sie selten ganz rein. Man darf bei genauen Untersuchungen zum Eindampfen des mit Salzsäure versetzten Wassers keine Glas-, sondern nur Platinschalen verwenden, auch auf die Gefahr hin, daß bei nitrathaltigen Wässern die Platinschale angegriffen wird. Auch ist besonders darauf zu achten, daß zur Gewichtsanalyse nur kristallklares Wasser zur Verwendung komme, da sonst die in Schwebelag befindlichen Mineraltrümmer das Ergebnis ungehörig vergrößern. Die in Fachwerken oft betonte Hygroskopizität des geglähten Siliciumdioxides, konnte dagegen Vf. nicht beobachten, so daß auch hier das schon früher empfohlene Wägevorfahren am Platz ist²⁾.

Das Endergebnis vorliegender Arbeit wäre, daß bei Wasseranalysen die auf den ersten Blick nur wenig Zutrauen verdienende, anspruchslose Bestimmungsmethode durch Farbenvergleich, der gewichtsanalytischen Bestimmung der Kieselsäure an Genauigkeit gleichkommt, ja sogar die Gewichtsanalyse an Genauigkeit übertrifft, wenn der Farbenvergleich mit gehöriger Sorgfalt vorgenommen wird, und man den Mittelwert einer Bestimmungsreihe nimmt.

[A. 73.]

Assyrische Bronze.

Von M. BUSCH.

(Eingeg. 23./3. 1914.)

Die Kunstsammlung der Universität Erlangen verdankt ihrem derzeitigen Vorstände, Herrn Prof. Dr. L. C u r t i u s, die Erwerbung einer sehr wertvollen, orientalischen Bronzefigur, die im I. Vierteljahrsband 1913 des Münchener Jahrbuches der bildenden Kunst unter dem Titel „Assyrischer Dreifuß in Erlangen“ eine eingehende Behandlung erfahren hat und in einer Reihe trefflicher Abbildungen wiedergegeben ist. Nach C u r t i u s ist aus der älteren orientalischen Kunstgeschichte keine Bronzefigur bekannt, die sich der Erlanger Erwerbung vergleichen ließe. „Sie ist einstweilen Unikum.“ Mein Kollege C u r t i u s bat mich vor einiger Zeit, die chemische Zusammensetzung der Bronze festzustellen. Soviel mir ein Blick in die ausgedehnte Literatur der Bronzeuntersuchungen zeigt, sind bisher nur von F e l l e n b e r g¹⁾ einige assyrische Bronzen analysiert worden, und zwar Stücke des britischen Museums in London, die von L a y a r d im nordwestlichen Palaste des alten Ninive ausgegraben wurden.

Da die Untersuchung an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht ist, so seien die Daten dieser Analysen hier im Zusammenhang angeführt:

| Bezeichnung | Cu | Sn | Pb | Fe | Sb | As | Ni |
|---|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 1. Graues, dickes Stäbchen . | 88,03 | 0,11 | 3,28 | 4,06 | 3,92 | 0,60 | — |
| 2. Gekrümmtes Stäbchen . | 86,84 | 12,70 | 0,28 | Spur | — | — | 0,18 |
| 3. Verzierung eines Hausgerätes | 86,99 | 12,33 | 0,38 | „ | — | — | 0,30 |
| 4. Rundstücke einer Schale . | 80,84 | 18,37 | 0,43 | 0,16 | — | — | 0,20 |

Während Arsen, Antimon, Eisen und Nickel zufällige Beimengungen sind, d. h. dem angewandten Rohkupfer entstammen, deutet der hohe Bleigehalt von Nr. 1 auf absichtlichen Zusatz dieses Metalles hin. Nach v. B i b r a²⁾, dem wir bekanntlich die analytische Untersuchung einer außerordentlich großen Zahl von Bronzen der verschiedensten Herkunft verdanken, findet sich Blei in Bronzen der eigentlichen Bronzezeit nicht. Die Verwendung von Blei als Legierungsmetall, wie sie namentlich bei den Ägyptern gebräuchlich war, ist ein Zeichen, daß die Verfertiger die Bronzezeit überwunden hatten und bereits einer höheren Kulturstufe angehörten.

²⁾ Angew. Chem. 26, 38 (1913).

¹⁾ Fellenberg, Mitteilung der naturforschenden Gesellschaft in Bern 1860 und 1861.

²⁾ E. v. B i b r a, Die Bronzen und Kupferlegierungen. (Erlangen 1869) S. 158.

Das für vorliegende Untersuchung erforderliche Material wurde dem aus Dreifuß und weiblicher Figur bestehenden Kunstwerk durch vorsichtiges Anbohren an verschiedenen, möglichst wenig in die Augen fallenden Stellen entnommen, und zwar wurden die Bohrspäne aus beiden Stücken gesondert behandelt. Die frisch erbohrte Legierung zeigte Farbe und Glanz ähnlich dem Rotgold. Die qualitative und quantitative Untersuchung wurde mit großer Sorgfalt von Herrn cand. chem. A d o l f L e u z e nach bekannter Methode ausgeführt. Die Legierung besteht ausschließlich aus Kupfer, Zinn, Blei und geringen Mengen von Eisen. Das Ergebnis der quantitativen Analyse zeigt die folgende Tabelle:

| | Cu | Sn | Pb | Fe |
|----------------------|-------|------|------|------|
| Dreifuß I | 83,96 | 8,18 | 7,64 | 0,26 |
| Dreifuß II | 83,76 | 8,20 | 7,70 | 0,28 |
| Figur I | 85,0 | 5,30 | 8,50 | 0,7 |
| Figur II | 85,14 | 5,37 | 8,45 | 0,8 |

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, daß Figur und Dreifuß verschiedenen Schmelzen entstammen. Metallurgisch steht das Material über dem der oben erwähnten Funde aus Ninive, denn, abgesehen von etwas Eisen, fehlen Beimengungen ganz; sonst unterscheidet es sich von den letztgenannten Bronzen wesentlich durch seinen hohen Bleigehalt. [A. 151.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von O. WENTZKI.

(Eingeg. 10./7. 1914.)

In Angew. Chem. 27, I, 312 (1914) habe ich bestritten, daß sich aus den Ergebnissen der von Prof. H e m p e l mitgeteilten Heringschen Versuche (siehe Angew. Chem. 27, I, 218—223 [1914]) die Bildung von Zwischenkörpern beim Bleikammerprozeß beweisen lasse. Ich habe meine Ansicht mehrfach begründet, u. a., indem ich sagte, ein Vergleich der bei der Einwirkung von N₂O₄ einerseits und N₂O₃ andererseits auf SO₂, O und H₂O erhaltenen Resultate sei wegen der Dissoziationsverhältnisse des N₂O₄ unzulässig. Prof. H e m p e l glaubt, diesen Einwand durch eine etwas ausführlichere Wiedergabe der Versuchsbedingungen (siehe Angew. Chemie 27, I, 408 [1914]) widerlegen zu können und bemerkt dazu: „Die Wentzkischen Einwendungen bestehen darum nicht zu Recht, da der Dissoziation des N₂O₄ bei Erhöhung der Temperatur Rechnung getragen ist.“ Es soll dies dadurch erreicht worden sein, daß man bei den Versuchen die Zuleitungsröhren des Reaktionsraumes auf etwas höherer Temperatur hielt, als der Reaktionsraum besaß, d. i. 70°.

Auch bei Berücksichtigung dieses Umstandes muß ich den von mir erhobenen Einwand vollständig aufrecht erhalten, da ich nicht einzusehen vermag, wie durch Erhitzung der Zuleitungscapillare den Dissoziationsverhältnissen des N₂O₄ Rechnung getragen ist, oder, mit anderen Worten, wie auf diese Weise verhindert wird, daß die bei der Dissoziation des N₂O₄ entstehende Volumzunahme und die bei der Schwefelsäurebildung entstehende Kontraktion, welche bei den Heringschen Versuchen als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient, sich gegenseitig beeinflussen. Durch die Erwärmung der Zuleitungscapillare auf etwas mehr wie 70° wird lediglich erreicht, daß die Dissoziation des N₂O₄ bereits in der Capillare einsetzt. Eine vollständige Dissoziation kann durch die Versuchstemperatur überhaupt nicht herbeigeführt werden, da eine solche erst bei 150° erfolgt. Um die bei den Heringschen Versuchen durch Dissoziation des N₂O₄ eintretende Volumzunahme berücksichtigen zu können, hätte diese vor Eintritt der Reaktion gemessen werden müssen, was schon darum unmöglich war, weil die Volumzunahme zum Teil erst infolge der Reduktion des N₂O₄, also während der Reaktion eintrat.

Der Dissoziation des N₂O₄ konnte nur dadurch einigermaßen Rechnung getragen werden, daß man eine dem N₂O₃ in bezug auf Stickstoff äquivalente Menge N₂O₄ in den Reaktionsraum einführte. Anscheinend hat man aber bei Ausführung der Versuche an die durch Dissoziation des N₂O₄ entstehende Fehlerquelle nicht gedacht, da man sonst wohl nicht nahezu gleiche Volumina N₂O₃ und N₂O₄ angewendet hätte.

[A. 143.]