

sei bemerkt, daß das beste Heilmittel der Bleierkrankung Beschäftigung in frischer, staubfreier Luft ist. Wenn es stellenweise, wie in den keramischen Buntdruckfirmen in Leipzig, noch nicht gelungen ist, die Bleikrankheit zu vermindern, so hat dies wohl zum guten Teil darin seinen Grund, daß bis vor kurzem die Kenntnis von Bleierkrankungen in diesen Betrieben noch recht gering war. Hier kommt es vor allem darauf an, durch Verbesserungen der Maschinen den Weitererkrankungen einen Damm entgegen zu stellen. Eine fortdauernde Kontrolle kann nur durch Anstellen von sachlich durchgebildeten Fabrikärzten erfolgen, beginnend am neuanzustellenden Personal in je zweiwöchentlichem Turnus mittels Blutuntersuchung.

Ernstlich zu warnen ist davor, daß neue Gesetze geschaffen werden, deren Bestimmungen unsere heimische Bleiindustrie zu vernichten oder sie in die Nachbarländer abzudrängen imstande sind. Vorsicht muß vor allem geübt werden bei Bestimmungen, die den völligen Ausschluß der tatsächlich bleikranken älteren Arbeiter von der Arbeit betreffen. Jugendliche Arbeiter und Arbeiterinnen schlechtweg von der Bleiarbeit überhaupt auszuschließen, liegt kein Grund vor. Dem Ermessen des begutachtenden, auch die Blutuntersuchung beherrschenden Fabrikarztes muß im weitgehenden Maße Rechnung getragen werden, ohne daß zurzeit scharfe Gesetzesvorschriften gefaßt und erlassen werden. Für solche Bestimmungen bedarf es erst noch weiterer Beobachtungen und Veröffentlichungen. Jetzt schon bestimmte Normen aufzustellen, ist verfrüht.

Als Leitsätze für einen Entwurf zur Bekämpfung der Bleikrankheit lassen sich folgende aufstellen:

1. Zum Nachweise der Bleikrankheit soll neben den klinischen Symptomen (Bleicolorit, Hämatorporphyrinurie) vor allem die Blutuntersuchung (basophile Körnelung bzw. Polychromasie) ausschlaggebend sein.

2. Für das Bleigewerbe sollen besonders vorgebildete, mit der Blutuntersuchung vertraute, unabhängige Ärzte angestellt werden.

3. Dem untersuchenden Arzte soll es überlassen bleiben, gutachtlich den Ausschluß eines Bleiarbeiters auf Grund des Gesamtbefundes zu beantragen.

4. Tatsächlich Bleikranke mit komplizierenden Erkrankungen sollen den Beruf wechseln. Staatliche Beihilfe soll den Übergang zu einem anderen Berufe ermöglichen und den etwaigen Ausfall am Verdienst ersetzen.

5. Durch Bleieinwirkung tatsächlich krank gewordene Arbeiter und Arbeiterinnen sollen als Unfallkranke betrachtet und entschädigt werden (Kontrolle auch durch Blutuntersuchung). Ihre Wiedereinstellung in den Arbeitsbetrieb soll auf Grund des Blutbefundes jederzeit möglich sein, außer wenn Folgeerkrankungen bestehen, die Invalidität bedingen.

Bei Abfassung dieser Punkte bin ich gegenüber früheren Forderungen in mancher Beziehung von meinem Standpunkte abgewichen. Fortgesetzte Beobachtungen in großer Zahl erweiterten meine Kenntnis der Bleikrankheit und bestimmten mich dazu. Bei Erfüllung aller dieser Forderungen können wir, wenn auch nicht die völlige Beseitigung der Bleikrankheit überhaupt, so doch das Verschwinden der schweren Erkrankungsfälle an Blei erhoffen. Es wird nicht nur erreicht werden, daß manche Familie durch Verhinderung der Lahmlegung der Arbeitskraft ihres Ernährers vor schweren Tagen bewahrt wird, sondern daß auch die Arbeitgeber sich ein gesundes, arbeitsfreudiges Personal erziehen und erhalten, das ohne vielen Wechsel ausdauernd im Interesse der Industrie tätig sein kann. Durch die Blutuntersuchung wird erreicht, daß die tatsächlich Bleikranken frühzeitig erkannt und der entsprechenden Fürsorge zugeführt werden können, während andere der Simulation überführt werden können. Im Sinne der ausgleichenden Gerechtigkeit können so die Segnungen unserer humanen Gesetzgebung den tatsächlich Kranken in größerem Umfange zuteil werden als bisher.

Zur Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. 25./8. 1914.)

Vor mehreren Jahren habe ich¹⁾ gezeigt, daß das Tschugaeffsche Reagens nicht nur eine sehr genaue Bestimmung des Nickels ermöglicht, sondern auch seine Trennung von zahlreichen anderen Metallen, insbesondere von den das Nickel am häufigsten begleitenden Elementen Kobalt und Eisen in einfachster Weise gestattet. Die Methode ist sehr in Aufnahme gekommen, namentlich seit der anfänglich etwas hohe Preis des Reagenses so weit zurückgegangen ist, daß er heute kaum mehr ein Hindernis für die allgemeine Anwendung bilden kann. Eine ganze Reihe von Fachgenossen hat die Methode nachgeprüft und mit anderen Methoden verglichen. In allen Fällen wurde ihre Genauigkeit und Brauchbarkeit bestätigt. Insbesondere hat ihre Anwendung auf einen praktisch wichtigen Fall, die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl²⁾, Eingang in die Praxis gefunden.

In verschiedenen Veröffentlichungen, die sich mit der Methode befaßten, wurden aber auch Vorschläge zu ihrer Abänderung gemacht, oder es wurde auf Schwierigkeiten hingewiesen, die in bestimmten Fällen bei ihrer Anwendung erwachsen. Bis jetzt habe ich dazu nur in einer kurzen Notiz³⁾ Stellung genommen. Nach nunmehr siebenjähriger praktischer Erfahrung möchte ich im folgenden etwas näher darauf eingehen.

Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß Nickel mit Dimethylglyoxim ein wohldefiniertes, krystallines Salz von der Zusammensetzung $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ bildet, das in Mineralsäuren leichtlöslich, in Wasser, verdünnter Essigsäure und Ammoniak praktisch unlöslich ist. Da es sich ferner sehr leicht auswaschen und bis zur Gewichtskonstanz trocknen läßt, eignet es sich in hervorragender Weise als Wägeform für Nickel. Ich habe empfohlen, den Niederschlag gleich nach der bei Siedehitze vorgenommenen Fällung auf einem Neubauer-Tiegel abzusaugen, bei 110° bis 120° zu trocknen und zu wägen. Filtrieren und Auswaschen selbst sehr großer Niederschläge nehmen nur wenige Minuten in Anspruch und nach längstens $\frac{3}{4}$ stündigem Trocknen ist Gewichtskonstanz erreicht. Von verschiedener Seite wurde darauf hingewiesen, daß die Fällung erst nach einiger Zeit vollständig sei, weshalb man den Niederschlag stehen lassen müsse, bevor man filtriere. Es ist dies richtig. Filtriert man sofort, so scheiden sich aus dem Filtrat nach einiger Zeit rote Nadelchen von Nickeldimethylglyoxim aus. Das Gewicht des Niederschlags ist aber viel geringer, als dies bei der voluminösen Beschaffenheit erscheint. Es betrug bei zahlreichen Versuchen fast nie mehr als 1 mg entsprechend 0,2 mg Nickel, meist aber erheblich weniger. In den meisten Fällen wird man im Interesse der Zeitersparnis diese Menge vernachlässigen können. Wo es aber auf den höchsten Grad von Genauigkeit ankommt, empfiehlt es sich, vor dem Filtrieren 1 Stunde stehen zu lassen. Ich kann auf die in meiner eingangs zitierten Abhandlung in dieser Zeitschrift mitgeteilten Beleganalysen verweisen. Stets wurde unmittelbar nach der Fällung filtriert, und doch beträgt der Verlust nur in einem Falle 0,2 mg Nickel. Sonst ist er überall kleiner. Ein großer Überschuß an Ammoniak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes, während Ammoniumchlorid auch in beträchtlicher Menge ohne Einfluß ist. Hingegen macht sich die lösende Einwirkung des Alkohols bemerkbar, wenn das Volumen der alkoholischen Lösung des Reagenses verhältnismäßig groß ist gegenüber dem Gesamtvolumen der Flüssigkeit, wenn man also größere Mengen an Nickel aus sehr konzentrierter Lösung fällt. Daß Prettnner⁴⁾ bei der Bestimmung des Nickels im Nickelstahl wesentlich größere Differenzen erhielt, je nachdem er den Niederschlag sofort oder erst

¹⁾ Angew. Chem. 20, 1844 (1907).

²⁾ Stahl u. Eisen 28, 331 (1908).

³⁾ Chem.-Ztg. 37, 1374 (1913).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 396 (1909).

nach 24 stündigem Stehen filtrierte, dürfte auf die großen Massen von komplexen Eisensalzen zurückzuführen sein, sowie auf den großen Überschuß von Weinsäuren, die eine verzögernde Wirkung auf die Abscheidung des Nickelsalzes ausüben.

F. Ibbotson⁵⁾ will beobachtet haben, daß das Nickel-dimethylglyoxim gegen Ende des Auswaschens trübe durchs Filter gehe, und glaubt auch, daß die Löslichkeit des Niederschlages in heißem Wasser nicht zu vernachlässigen sei. Er empfiehlt zur Behebung dieser Mängel einen Zusatz von Ammoniumnitrat zum Waschwasser. Diese Besorgnis Ibbotsons ist grundlos. Das Trübedurchlaufen beim Auswaschen von Niederschlägen tritt nie ein, wenn diese kristallin sind, sondern nur bei amorphen, die Neigung zur Bildung colloidalen Lösungen zeigen. Es ist auch von keinem der zahlreichen Forscher beobachtet worden, die sich mit der Methode beschäftigt haben. Die Löslichkeit des Niederschlages in heißem Wasser ist so gering, daß sie keinen bemerkbaren Einfluß auf das Resultat ausübt, selbst wenn man das Auswaschen viel länger fortsetzt als nötig ist.

Über die zweckmäßigste Form, in der man das Nickel nach der Fällung mit Dimethylglyoxim zur Wägung bringt, gehen die Ansichten sehr auseinander. H. Wdowisczewski⁶⁾ schlug als Erster vor, den Niederschlag auf einem gewöhnlichen Filter zu sammeln, nach dem Auswaschen noch feucht an der Luft im gewogenen Tiegel zu verglühen und als Nickeloxydul zu wägen. A. Iwanicki⁷⁾ erklärt, daß dies Verfahren keine genauen Resultate geben könne wegen der leichten Sublimierbarkeit des roten Salzes schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Er zieht es vor, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln und samt diesem bei 120–125° zu trocknen und zu wägen. Das Gewicht des Filters ermittelt er nicht durch vorheriges Trocknen und Wägen, sondern er nimmt ein zweites, gleich schweres Filter, durch das er, um beide Filter der gleichen Behandlung zu unterziehen, das Filtrat hierdurch gießt und Niederschlag und leeres Filter mit der gleichen Menge heißen Wassers auswäscht. Beide werden zusammen in einem Wäggläschen getrocknet und gewogen. Hierauf wird das Filter entfernt und wieder gewogen und schließlich das Gewicht des leeren Wäggläschens festgestellt. Aus diesen Daten ergibt sich das Gewicht des Niederschlages. Wdowisczewski⁸⁾ hingegen behauptet, daß ein Verlust an Nickel nicht stattfindet, wenn man mit der nötigen Vorsicht arbeite. Der Niederschlag müsse noch feucht samt dem Filter in ein zweites feuchtes Filter eingewickelt werden, worauf man die ganze Masse durch schwaches Erhitzen in einem Tiegel langsam verkohlt. Dann erst wird die Temperatur gesteigert. P. Bogoluboff⁹⁾ stimmt dem zu. Er führte eine Reihe vergleichender Analysen aus, wobei er den Niederschlag einmal auf einem Neubauertiegel absaugt und in der von mir empfohlenen Weise zur Wägung bringt, das anderemal nach Wdowisczewski als NiO wägt. Die Resultate stimmen recht gut überein, fallen sogar bei dem letzteren Verfahren um eine Kleinigkeit zu hoch aus, da das Nickeloxydul leicht etwas Kohlenstoff einschließt. Auch Ibbotson (l. c.) bestätigt, daß das Nickelsalz sich ohne Verluste in Oxydul überführen lasse. Da er dem Waschwasser ja Ammoniumnitrat zusetzt, kann er den Niederschlag natürlich nicht direkt zur Wägung bringen.

Ich habe mich überzeugt, daß es tatsächlich möglich ist, das Nickeldimethylglyoxim ohne Verluste zu verglühen bei Einhalten der angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Es wäre dies kaum möglich, wenn es beim Erhitzen auf 250° unzersetzt sublimierte. Es findet vielmehr bei dieser Temperatur eine Zersetzung des Salzes unter starker Gasentwicklung statt, wobei Teile des noch unzersetzten, trocknen Niederschlages als äußerst feiner, roter Staub mitgerissen werden, was den Anschein erweckt, als entweiche ein roter Dampf. Ist der Niederschlag aber von einer unverletzten, doppelten Schicht von Filterkohle eingehüllt, so wird der

rote Staub zurückgehalten, gewissermaßen abfiltriert. Immerhin erfordert diese Arbeitsweise sehr große Vorsicht und einige Erfahrung. Im Anfang wird man zunächst meist einen Mißerfolg zu verzeichnen haben. Daß aber das Verfahren von Wdowisczewski einfacher sei als das von mir empfohlene, will mir nicht einleuchten. Doch hat es den unbestreitbaren Vorteil, daß der teure Neubauertiegel entbehrlich wird, was bei den heutigen enormen Platinpreisen besonders dort ins Gewicht fällt, wo ganze Reihen derartiger Analysen nebeneinander auszuführen sind, wie z. B. bei der Untersuchung des Nickelstahls in Eisenhüttenlaboratorien. Ich habe mich daher bemüht, einen Ersatz für den Filtriertiegel aus Platin zu finden, ohne zum Asbest als Filtermaterial zu greifen, bei dessen Verwendung sowohl die Genauigkeit als auch die Einfachheit der Methode eine Einbuße erleidet. Der auf meine Veranlassung von der Firma W. C. Heraeus in Hanau angefertigte Filtriertiegel¹⁰⁾ ist ein gewöhnlicher Goochtiegel, auf dessen Sieb-boden eine Filterschicht aus Platinmohr fest eingebrannt ist. Der Tiegel, der bereits in Hunderten von Exemplaren im Gebrauch ist, hat sich in der Praxis sehr bewährt. Er eignet sich besonders in solchen Fällen, wo der Niederschlag nicht gegläut zu werden braucht. Doch verträgt er bei vorsichtigem Anwärmen auch dunkle Rotglut. Nur wenn man den noch nassen Tiegel unvorsichtig mit freier Flamme erhitzt, kann durch den sich plötzlich entwickelnden Wasserdampf die Filterschicht als zusammenhängender Kuchen abgesprengt werden. Beim Reinigen des Tiegels ist es unbedingt notwendig, daß man die zum Lösen der festhaftenden Teilchen des Niederschlages benutzte Säure und ebenso auch das Waschwasser durch die Filterschicht hindurch saugt. Spült man einen derartigen Filtriertiegel nur oberflächlich mit Säure und Wasser ab, so kommt es vor, daß beim Erhitzen die Platinteilchen im Innern der Schicht durch Kohlenstoff oder andere Zersetzungsprodukte der Niederschläge fest verkittet werden, wodurch die Filtrierfähigkeit und natürlich auch die Genauigkeit der Resultate leidet. Aber auch bei sorgfältigster Behandlung verringert sich nach längerem Gebrauche, insbesondere wenn häufig alkalische Lösungen filtriert werden, die Filtriergeschwindigkeit. Es tritt eine scheinbare Verstopfung der Filterporen ein, die sich auch durch das von Heraeus angegebene Mittel — Durchsaugen einiger Kubikzentimeter Königswasser — nicht beheben läßt. Saugt man aber ein wenig verdünnte Flußsäure durch die Filterschicht und wäscht sofort mit heißem Wasser nach, so ist die ursprüngliche Durchlässigkeit wieder hergestellt. Fein verteiltes Platin hat bekanntlich die Eigenschaft, kolloidal gelöste Kieselsäure zu adsorbieren. Diese verstopft die Poren und umgibt die Platinteilchen mit einer Hülle, die sie vor dem Angriffe des Königswassers schützt.

In der technischen Analyse wird die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Nickels neben Kobalt vonseiten der Nickelwerke benutzt, sowie in den Eisenhüttenlaboratorien zur Bestimmung des Nickels im Nickel- und Chrom-nickelstahle. Im ersteren Falle wird in der Regel so verfahren, daß man zuerst Nickel und Kobalt zusammen durch Elektrolyse bestimmt und dann in der Lösung beider Metalle das Nickel mit Dimethylglyoxim fällt. Sind beide Metalle in größerer Menge vorhanden, so kann man auch in einem aliquoten Teile der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung Nickel und Kobalt elektrolytisch abscheiden und im Reste das Nickel mit Dimethylglyoxim fällen.

Am häufigsten wird wohl die Methode bei der Analyse des Nickelstahls angewendet, und die meisten Veröffentlichungen beziehen sich auf diesen Spezialfall. Der große Vorteil gegenüber den früher üblichen Methoden beruht darauf, daß das Nickel direkt in der Lösung der Stahlprobe bestimmt werden kann, da weder das Eisen, noch die anderen in derartigen Spezialstählen vorkommenden Metalle, wie Chrom, Mangan, Molybdän, Vanadium, Titan, Kupfer usw. bei der Bestimmung störend wirken. Die ganze Analyse erfordert einschließlich Abwägen und Auflösen der Probe nur 1½ Stunden Zeit, wovon die Hälfte auf das Trocknen des Niederschlages kommt. An Schnelligkeit dürfte sie nur von der Mooreschen maßanalytischen Methode über-

⁵⁾ Chem. News 104, 224.

⁶⁾ Stahl u. Eisen 28, 960 (1908).

⁷⁾ Stahl u. Eisen 28, 1546 (1908).

⁸⁾ Stahl u. Eisen 29, 338 (1909).

⁹⁾ Stahl u. Eisen 30, 458 (1910).

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 33, 649 (1909).

troffen werden, die dafür einige Nachteile gegenüber jener aufweist. Sehr genau und rasch ausführbar ist nach vergleichenden Versuchen von Prettnner (l. c.) auch die Methode von Großmann und Heilborn¹¹⁾, die auf der Fällbarkeit des Nickels mit Dicyandiamidin beruht; wenn sie auch etwas mehr Zeit wie die Dimethylglyoxim-methode verlangt.

Die Genauigkeit der letzteren Methode gestattet, mit viel kleineren Einwagen zu arbeiten wie früher. Während sonst meist 5 g angewandt wurde, genügt hier der zehnte Teil. Trotzdem werden vielfach noch wesentlich größere Substanzmengen verwendet. Man muß dann einen sehr großen Überschuß von Weinsäure verwenden, um das Eisen in Lösung zu halten, wenn man es nicht vorzieht, die Hauptmenge des Eisens durch Ausziehen mit Äther zu entfernen, wie dies in vielen Eisenhüttenlaboratorien üblich ist. Im ersteren Falle wird aber die Abscheidung des Nickeldimethylglyoxims verzögert, während das letztere Verfahren die Methode unnötig kompliziert.

Kobalt war früher im Nickelstahl nur in den minimalen Mengen vorhanden, wie sie durch das Handelsnickel hineingebracht werden, das durchschnittlich etwa 1% Kobalt enthält. In neuerer Zeit kommen aber Legierungsstähle unter den verschiedensten Namen in den Handel, die neben Nickel auch beträchtliche Mengen Kobalt enthalten. Bei der Übertragung der von mir für Nickelstahl angegebenen Arbeitsweise auf solche Kobaltstähle ist man nun auf Schwierigkeiten gestoßen, indem der Nickelniederschlag kobalthaltig wurde. Heinrich König¹²⁾ hat darauf hingewiesen und eine Kontroverse mit N. Welwart¹³⁾ und O. Bauer und E. Deiss¹⁴⁾ hervorgerufen, in die ich mit einer kurzen Notiz¹⁵⁾ eingegriffen habe. Hier möchte ich etwas näher auf die Verhältnisse eingehen.

Macht man eine mit Dimethylglyoxim versetzte Kobaltlösung ammoniakalisch, so entsteht ein leicht lösliches komplexes Kobaltsalz, das neben Ammoniak auch Dimethylglyoxim enthält. Ist aber gleichzeitig Ferrisalz in größerer Menge vorhanden, so entsteht auch bei Gegenwart von Weinsäure ein voluminöser, amorpher, rotbrauner Niederschlag. Dieser verstöpft beim Filtrieren nach kurzer Zeit die Filterporen und läßt sich auch durch Auswaschen unter Dekantieren nicht völlig rein erhalten. Er stellt eine Eisen-Kobaltverbindung des Dimethylglyoxims dar und enthält beide Metalle ungefähr im Verhältnis 1 : 1. Sind in der Eisen-Kobaltlösung nur Ferroionen vorhanden, so bleibt sie auf Zusatz von Dimethylglyoxim und Ammoniak vollkommen klar. Der unlösliche Eisen-Kobaltniederschlag entsteht durch Oxydationswirkung des Ferrisalzes; denn er bildet sich auch bei Gegenwart größerer Mengen des letzteren nicht, wenn man die Oxydation durch Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. schweflige Säure, verhindert.

Daraus erklären sich die schlechten Resultate bei der Analyse von Kobalt-Nickelstahl. Arbeitet man wie beim gewöhnlichen Nickelstahl, so erhält man einen Niederschlag, der in der Hauptsache aus den roten Nadeln des Nickeldimethylglyoxims besteht, zwischen denen man deutlich den amorphen rotbraunen Kobalti-Eisenniederschlag erkennen kann. Beim Verglühen desselben erhält man ein Nickel, das nicht nur Kobalt, sondern auch Eisen enthält. Aus diesem Verhalten erklären sich die Widersprüche der verschiedenen Forscher. König fällt bei Gegenwart des gesamten Eisens und erhält natürlich einen kobalthaltigen Niederschlag, während Bauer und Deiss, die vorher das Eisen nach Rother entfernen, richtige Werte finden. Es ist aber nicht notwendig, das letztere Verfahren anzuwenden. Es genügt, alles Eisen in Ferroionen überzuführen. Daher gelingt die Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Eisen und Kobalt ohne weiteres bei der Fällung aus essigsaurer Lösung, wobei die Reduktion des Eisens auch bei Abwesenheit von Kobalt Vorbedingung ist. Will man das Nickel aus ammoniakalischer Lösung fällen, so redu-

ziert man die konzentrierte Lösung durch Erhitzen mit schwefliger Säure und fügt dann noch, um eine Wiederoxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern, einen Überschuß von ca. 5—10 ccm an gesättigter Schwefligsäurelösung zu. Dann erst verdünnt man mit heißem Wasser und fällt in der üblichen Weise. Die Menge des Dimethylglyoxims bemesse man nicht zu knapp. Am sichersten geht man, wenn man das Fünffache der geschätzten Menge von Nickel plus Kobalt anwendet.

Nachstehend seien einige Beleganalysen mitgeteilt, die unter Anwendung abgemessener Volumina von Lösungen genau bekannten Gehaltes ausgeführt wurden, wobei die Kontrolle am sichersten ist. Die Fällung wurde teils in essigsaurer, teils in ammoniakalischer Lösung ausgeführt.

A. Fällung aus essigsaurer Lösung. Ausführung in der von mir¹⁶⁾ beschriebenen Weise. Es wurde unmittelbar nach der Fällung filtriert:

1. Angewandt: 0,02185 g Ni
0,0430 „ Co
0,208 „ Fe
Gefunden: 0,1077 „ Nickeloxim = 0,0219 g Ni
2. Angewandt: 0,02185 „ Ni
0,0860 „ Co
0,208 „ Fe
Gefunden: 0,1072 „ Nickeloxim = 0,0218 g Ni
3. Angewandt: 0,02185 „ Ni
0,0430 „ Co
0,416 „ Fe
Gefunden: 0,1057 „ Nickeloxim = 0,0215 g Ni
4. Angewandt: 0,02185 „ Ni
0,0860 „ Co
0,416 „ Fe
Gefunden: 0,1071 „ Nickeloxim = 0,0218 g Ni

B. Fällung aus ammoniakalischer Lösung. Die Lösung der Metallsalze wurde mit 3 g Weinsäure versetzt und dann unter Erhitzen schweflige Säure zugefügt, bis die orangefelbe Farbe in Rosenrot umgeschlagen war. Dann wurden noch 5—10 ccm zugegeben, mit heißem Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt und in üblicher Weise gefällt.

5. Angewandt: 0,02185 g Ni
0,0430 „ Co
0,400 „ Fe
Gefunden: 0,1074 „ Nickeloxim = 0,0218 g Ni
6. Angewandt: 0,0087 „ Ni
0,0430 „ Co
0,400 „ Fe
Gefunden: 0,0437 „ Nickeloxim = 0,0089 g Ni
7. Angewandt: 0,02185 „ Ni
0,0430 „ Co
0,400 „ Fe
Gefunden: 0,1076 „ Nickeloxim = 0,02185 g Ni
8. Angewandt: 0,02185 „ Ni
0,0400 „ Co
0,400 „ Fe
Gefunden: 0,1071 „ Nickeloxim = 0,02175 g Ni

Bei 5 und 6 wurde gleich nach der Fällung filtriert, bei 7 und 8 nach 1/2stündigem Stehen im bedeckten Becherglase.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Bestimmung des Nickels auch bei Gegenwart von Eisen und Kobalt in einwandfreier Weise gelingt. Wenn ich früher diese Möglichkeit nicht in den Kreis meiner Versuche gezogen hatte, so lag dies einfach daran, daß kein Bedürfnis dafür vorhanden war. Denn bei vollständigen Analysen wird man doch immer meist das Eisen vom Kobalt und Nickel nach dem Acetatverfahren abscheiden. Das Ausziehen mit Äther ist nur üblich, wenn das Eisen selbst in der Probe nicht bestimmt werden soll. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß

¹¹⁾ Stahl u. Eisen 29, 143 (1909).

¹²⁾ Chem.-Ztg. 37, 1106 (1913).

¹³⁾ Chem.-Ztg. 37, 1224 (1913).

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 37, 1374 (1913).

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 37, 1374 (1913).

¹⁶⁾ Angew. Chem. 20, 1850 (1907).

das Kobaltchlorid in Äther nicht unbeträchtlich löslich ist, so daß die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt werden muß, falls auch das Kobalt bestimmt werden soll. Hat man Nickel von Kobalt und Eisen in der oben beschriebenen Weise getrennt, so kann man im Filtrate das Dimethylglyoxim durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zerstören und Eisen und Kobalt nach einer der bekannten Methoden trennen.

Freiberg i. S., *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*
[A. 52.]

Eine neue Rührwerkskonstruktion.

Vortrag, gehalten in der Versammlung des Märkischen Bezirksvereins
am 17. März 1914.

Von LUDWIG WICKOP, Chem.-Ingenieur.

(Eingeg. 15./4. 1914.)

Rührwerke verwendet man in der Industrie hauptsächlich zum Mischen von Flüssigkeiten untereinander, sowie zum Mischen von solchen mit festen Stoffen, häufig auch zum Mischen mit Gasen.

Die Zwecke des Rührens sind sehr mannigfaltig, und es ist deshalb auch die Zahl der verschiedenen in der Technik zur Verwendung kommenden Rührwerkskonstruktionen sehr groß.

An erster Stelle ist wohl hier das Umrühren mit Gasblasen zu nennen; man verwendet hierzu einen Dampfstrahl-Luftdruckapparat, ein sogenanntes Rührgebläse, welches durch die Firma Gebr. Körting in Hannover in der ganzen industriellen Welt bekannt ist. In allen Fällen ist dieser Apparat jedoch nicht mit Vorteil zu verwenden, auch kann demselben ein verhältnismäßig großer Dampfkonsum nicht abgesprochen werden.

Als Vorbild der mechanischen Rührvorrichtungen ist wohl der Handquirl anzusehen; es sind auch Rührwerke nach diesem Prinzip konstruiert, und zu industriellen Zwecken in großer Anzahl und in mannigfacher Ausführung für Hand- und Maschinenbetrieb in Gebrauch.

Die einzelnen Anordnungen, wie Flügel-, Planeten-, Propeller- usw. Rührwerke hier näher zu beschreiben, erübrigt sich, da sie jedem in der chemischen Technik stehenden aus eigener Praxis bekannt sind.

Die einzelnen Konstruktionen haben nun ihre Vorteile und ihre Nachteile.

Es kommt sehr darauf an, wie ein Rührwerk angeordnet ist, wie es mischt und rührt, ob es auch sämtliche Teile der zu rührenden Flüssigkeit in Bewegung bringt, oder ob es nur Teile des Gefäßinhaltes in genügende Berührung bringt, und andere nur ungünstig beeinflusst werden, wieviel Kraft und Zeit es beansprucht, um ein gewisses Quantum zu leisten, überhaupt, ob es seinen Zweck erfüllt.

Bei dem stehenden Rührwerk, wie es ja meistens für Flüssigkeiten verwendet wird, ist es bekanntlich sehr wesentlich, daß es die zu mischende und zu rührende Masse nicht einfach vor sich herschiebt, sondern, daß auch ein wirkliches Mischen erreicht wird.

Zu diesem Zwecke bringt man nun vielfach an den Wänden der Rührgefäße Leisten, sogenannte Wellenbrecher, an. An diesen stößt sich die in Bewegung versetzte Flüssigkeit, hierdurch wird den Flüssigkeitsteilchen eine andere Richtung gegeben wie die, welche sie durch die Bewegung der Rührflügel oder Schrauben erhalten, und hierdurch wird dann wieder eine innigere Mischung der Masse verursacht.

Auch hat man Anordnungen getroffen, bei denen in einem Gefäße verschiedene Rührwerke angebracht sind, die jedes nur einzelne Teile der umzurührenden Masse in Bewegung setzen. Hierbei brechen sich dann einzelne Teile der gebildeten Mischwellen an den Berührungsstellen, wodurch wieder andere Teile der Mischung miteinander in Berührung kommen und eine bessere Mischung veranlaßt wird.

Auch läßt man einzelne Teile eines Rührwerkes in ver-

schiedener Richtung arbeiten, was ebenfalls eine gute Mischung hervorruft.

Solche Konstruktionen muß man z. B. anwenden, wenn die Gefäße, in welchen das Rühren vor sich gehen soll, keinen kreisförmigen Querschnitt haben, also bei quadratischem oder rechteckigem Kasten.

In diesen baut man auch wohl zwei oder mehrere einzelner Rührsysteme ein, um eine innige Mischung zu erhalten.

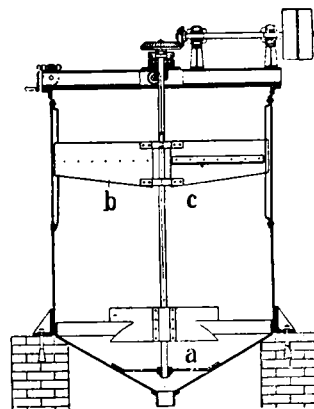
Solche Konstruktionen sind verhältnismäßig kompliziert, daher kostspielig und beanspruchen viel Kraft, verteuern deshalb oft die Fabrikation nicht unbeträchtlich.

Alle diese Nachteile hat nun die Konstruktion, welche ich hier besprechen möchte, nicht aufzuweisen. Im Gegenteil hat diese sehr einfache Anordnung bedeutende Vorzüge gegen alle anderen bisher gebräuchlichen Rührwerkskonstruktionen.

Diese besonderen Vorzüge sind, kurz zusammengefaßt, die folgenden:

Inniges, durchaus gleichmäßiges Vermischen in allen Höhenlagen,
erheblich abgekürzte Mischdauer,
bedeutend verringerter Kraftbedarf,
weniger Konstruktionsteile in der Flüssigkeit,
lange Lebensdauer,
leichte Reinigung,
in jedem Material herstellbar.

Das Rührwerk, um welches es sich hier handelt, wird von der Rührwerkefabrik, G. m. b. H. in Berlin, Gerichtsstraße 2, welche die betreffenden Patente besitzt, in den Handel gebracht, seine Konstruktion ist aus nachstehender Zeichnung im Prinzip zu ersehen.



Das Rührwerk selbst besteht aus einem einfachen Flügel, dessen Form so gewählt ist, daß die durch die zentrifugale Wirkung hervorgerufene trichterförmige Absenkung der Oberfläche günstig beeinflusst wird, und verbraucht selbst bei schneller Umdrehung nur sehr wenig Kraft.

Der Antrieb geschieht in bekannter Weise mit Kegeleräderübersetzung von der auf dem Gefäß montierten horizontalen Welle aus.

Eine besondere Eigentümlichkeit dieser Rührwerksvorrichtung sind nun die besonders geformten Wellenbrecher, welche in dieser Form bisher noch nicht zur Anwendung gekommen sind.

Dieselben sind nicht, wie es bisher bei anderen Rührapparaten der Fall ist, an den Wänden des Gefäßes stabil befestigt, sondern befinden sich an in der Höhenrichtung verschiebbaren Stangen, welche man durch eine sehr einfache Anordnung beliebig einstellen kann.

Sie können je nach dem Zweck, welchem sie dienen sollen, beliebig ausgebildet werden. Bei Gebrauch sind diese Brecher so einzustellen, daß sie gerade die Oberfläche der ruhenden Flüssigkeit schneiden, wodurch sie bei der Bewegung des Mischflügels eine Störung der im Flüssigkeitsflügel und in dem durch die Rührbewegung gebildeten Trichter vorhandenen Oberflächenspannung bewirken.

Durch diese Störung der Oberflächenspannung wird erreicht, daß sich die Flüssigkeit, welche sich ohne diese Leisten nur in konzentrischer Kreisbewegung um die Achse