

# Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem  
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-  
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Priv.-Doz. Dr. Abderhalden-Berlin, Prof. Dr. Ahrens-Breslau, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Biltz-Kiel, Dr. Birckenbach-Erlangen, Priv.-Doz. Dr. Börnstein-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Heidelberg, Prof. Dr. Brunck-Freiburg, Geh. Ob.-Reg.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dir. Dr. Dafert-Wien, Dir. Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Dir. Dr. Dieterich-Helfenberg, Dr. Ditmar-Graz, Priv.-Doz. Dr. Ditz-Brünn, Prof. Donath-Brünn, Priv.-Doz. Dr. Ebler-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Gutbier-Erlangen, Prof. Dr. Haber-Karlsruhe, Prof. Dr. Herbig-Chemnitz, Priv.-Doz. Dr. Herz-Breslau, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. Jordis-Erlangen, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. F. W. Küster-Charlottenburg, Dr. Lewkowitsch-London, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. Massot-Krefeld, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Priv.-Doz. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Priv.-Doz. Dr. W. J. Müller-Basel, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiburg, Dr. Pohl-Stolberg, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. E. Rupp-Marburg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Dr. A. Stähler-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Staudinger-Strasbourg, Dr. Stoecker-Hildesheim, Dr. Ubbelohde-Berlin, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. H. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Karlsruhe und anderen Fachgenossen.

herausgegeben von

**Dr. B. M. Margosches,**

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

II. BAND.

## Die Untersuchungsmethoden des Zinks

unter besonderer Berücksichtigung  
der technisch wichtigen Zinkerze.

Von

**Dipl.-Ing. H. Nissenson,**

Direktor des Zentral-Laboratoriums der Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation  
zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg.



VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART.  
1907.

Preis M. 4.—

# PROSPEKT.

Zur Zeit fehlt in der chemischen Literatur ein Handbuch der analytischen Chemie im Stile des „Beilsteins“ oder des „Dammers“ und dürfte, mit Rücksicht auf die besonderen Schwierigkeiten, die sich der Abfassung eines solchen Werkes entgegenstellen, auch in absehbarer Zeit kaum erscheinen. Für die Herausgabe eines in großem Maßstabe angelegten analytischen Werkes scheint heute auch noch nicht der richtige Zeitpunkt zu sein, da bisher erst ein Teil der analytischen Methoden vom Standpunkte der modernen Forschung beleuchtet wurde.

Um den Fortschritten auf dem sehr umfangreichen Gebiete der chemischen Analyse — welches wohl für jeden Chemiker von großer Wichtigkeit ist — in erhöhtem Maße, als dies bis nun der Fall war, Rechnung zu tragen, und um auch die auf dem einen oder dem anderen Spezialgebiete vorhandene ältere Literatur gründlich kennen lernen und beurteilen zu können, erscheint vorderhand **die monographische Bearbeitungsweise** in der Form von Einzeldarstellungen als die zweckmäßigste.

Aehnlich wie auf anderen Gebieten der reinen und angewandten Chemie, ist auch auf dem Gebiete der chemischen Analyse das Bedürfnis nach Einzeldarstellungen, in welchen aktuelle abgegrenzte Themata von allgemeinerem Interesse in erschöpfender Weise behandelt werden, fühlbar. Durch die Sammlung „**Die chemische Analyse**“ soll nun diese Lücke in der chemischen Literatur ausgefüllt werden, und die große Anzahl hervorragender Fachgenossen, die sich in freundlicher Weise zur Mitarbeit an der Sammlung bereit erklärt haben, bietet den besten Beweis, daß dieses **neue literarische Unternehmen** als ein **zeitgemäßes** zu bezeichnen sei.

Sowohl spezielle Teilgebiete wie auch einzelne wichtige Methoden der analytischen Chemie werden den Gegenstand der Bände der genannten Sammlung bilden, und man könnte eventuell diese Sammlung auch als eine solche „ausgewählter Kapitel der analytischen Chemie“ bezeichnen, wenn man hiebei, wie dies bereits aus der beigegebenen Uebersicht der **bisher** in Aussicht genommenen Einzeldarstellungen hervorgeht, manchmal auch eine andere als die übliche Kapiteleinteilung ins Auge faßt.

Bei der Abfassung der Einzeldarstellungen der Sammlung soll das Hauptaugenmerk auf Vollständigkeit und auf sachgemäße Bewertung des im speziellen Falle vorliegenden Materials gerichtet sein. Trotz der gebotenen Kürze — durchschnittlicher Umfang eines Bandes ungefähr sechs Druckbogen — soll in jedem Band das gesamte Material, das mit dem betreffenden Thema im Zusammenhange steht, kritisch gesichtet werden. Besondere Ausführlichkeit soll nur bewährten analytischen Verfahren zu teil werden; während bei veralteten Verfahren oder bei solchen, die nur in Vorschlag gebracht wurden, ohne sich einzubürgern — soweit dieselben überhaupt ein Interesse beanspruchen können —, auf Fehlerquellen und sonstige Gründe, die gegen ihre Anwendung sprechen, hingewiesen werden soll. Eventuell bis dahin noch unveröffentlichte Versuche des betreffenden Autors, oder

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000298776

ing auf S. 3 des Umschlags.

# Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzelabhandlungen aus dem  
Gebiete der chemischen, technisch-chemischen  
sowie und physikalisch-chemischen Analyse.

Die chemische Analyse ist eine der wichtigsten Wissenschaften, die uns die Zusammensetzung der Materie offenbart. Sie ist die Grundlage für die Fortschritte der Chemie und der Technik. In dieser Sammlung sind die neuesten Methoden und Ergebnisse der chemischen Analyse zusammengestellt, die für die praktische Arbeit in den chemischen Fabriken, in den Laboratorien und in den wissenschaftlichen Instituten von großem Nutzen sein werden.

# DIE CHEMISCHE ANALYSE.

Dr. B. M. Margosch.

Lehrstuhl für Chemie an der Universität Wien.

II. Band.

Die

Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer  
Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkzinn

von

Dipl.-Ing. H. Nissmann,

Lehrer des Zinkfaches an der O. B. in Wien, und  
Lehrer für die Zink- und Zinnanalyse.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1905

I/41.

# Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem  
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-  
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Priv.-Doz. Dr. Abderhalden-Berlin, Prof. Dr. Ahrens-Breslau, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Biltz-Kiel, Dr. Birckenbach-Erlangen, Priv.-Doz. Dr. Börnstein-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Heidelberg, Prof. Dr. Brunck-Freiburg, Geh. Ob.-Reg.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dir. Dr. Dafert-Wien, Dir. Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Dir. Dr. Dieterich-Helfenberg, Dr. Ditmar-Graz, Priv.-Doz. Dr. Ditz-Brünn, Prof. Donath-Brünn, Priv.-Doz. Dr. Ebler-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Gutbier-Erlangen, Prof. Dr. Haber-Karlsruhe, Prof. Dr. Herbig-Chemnitz, Priv.-Doz. Dr. Herz-Breslau, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. Jordis-Erlangen, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. F. W. Küster-Charlottenburg, Dr. Lewkowitsch-London, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. Massot-Krefeld, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Priv.-Doz. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Priv.-Doz. Dr. W. J. Müller-Basel, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissen-son-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiburg, Dr. Pohl-Stolberg, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. E. Rupp-Marburg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Dr. A. Stähler-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Staudinger-Straßburg, Dr. Stoecker-Hildesheim, Dr. Ubbelohde-Berlin, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. H. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Dr. B. M. Margosches,**

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

---

## II. Band:

**Die**

**Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer  
Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.**

Von

**Dipl.-Ing. H. Nissenson,**

Direktor des Zentral-Laboratoriums der Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation  
zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg.

---

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1907.

# Die Untersuchungsmethoden des Zinks



unter besonderer Berücksichtigung

der technisch wichtigen Zinkerze.

Von

**Dipl.-Ing. H. Nissenson,**

Direktor des Zentral-Laboratoriums der Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation  
zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1907.

A 1  
3  
4.2



III- 306668

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

III 15969

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

BPK B-110/2017

Akc. Nr. 568/50

## Vorwort.

---

Verfasser hat sich in vorliegender Monographie die Aufgabe gestellt, das ganze Material der analytischen Bestimmung des Zinks — unter besonderer Berücksichtigung der Methoden, die zur Bestimmung des Zinks in den technisch wichtigen Zinkerzen dienen — alle die bisher eingeschlagenen Verfahren, Vorschläge und Erfahrungen, so weit sie veröffentlicht sind, zu sammeln und kritisch zu sichten. Die Veranlassung hierzu ergab sich schon, als dem Verfasser auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin von der internationalen Analysenkommission der Auftrag zu teil wurde, die Methoden für die Untersuchung des Zinks einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen und über dieses Ergebnis Bericht zu erstatten. Das ist nun bereits geschehen, und das Ergebnis, welches auf dem VI. internationalen Kongreß zu Rom der Kommission vorgelegt wurde, war, daß vier Methoden gleich gute Resultate ergaben. Die gewichtsanalytische Schwefelwasserstoffmethode, die Schaffnersche, die Ferrocyanmethode und die der Elektrolyse.

Daß diese vier Methoden die besten sind, war nicht überraschend. Es sollte jedoch damit keineswegs behauptet werden, daß die maßanalytischen Methoden, welche ja hauptsächlich wegen ihrer raschen Ausführbarkeit für die Technik in Betracht kommen, bezüglich Genauigkeit den höchsten Anforderungen entsprechen. Wir besitzen eben leider für Zink keine derartige Methode, die bei rascher Ausführbarkeit an Exaktheit einer jodometrischen, Margueritteschen oder Volhardschen Methode an die Seite gestellt werden könnte.

Die Aufgabe war aber die, unter den bestehenden und bisher bekannten die besten auszuwählen.

Ueberraschender war es nun eigentlich, daß das mitgeteilte Resultat nicht die Ansicht aller zu sein schien, und deshalb ist es der

Zweck dieser Schrift, alle Methoden vorzulegen. Der aufmerksame Leser wird sich dann selbst ein Urteil bilden können, welche das größte Vertrauen beansprucht.

Ehe ich das Vorwort schließe, möchte ich Herrn Dr. Pohl für die große Unterstützung auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Stolberg (Rheinland), Mai 1907.

H. Nissenson.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort . . . . .	5—6
Allgemeines . . . . .	9—24
<p style="margin-left: 2em;">Geschichtliches 9. Rohzinkproduktion 9. Vorkommen der Zinkerze 9. Fundorte derselben 11. Zusammensetzung von technisch wichtigen Zinkerzen 12. Darstellung des Rohzinks 13. Die physikalischen Eigenschaften des Zinks 20. Eigenschaften einiger Zinksalze 22.</p>	
Analytische Methoden . . . . .	24—131
A. Qualitativer Nachweis . . . . .	24—28
B. Quantitative Bestimmungsmethoden . . . . .	28
I. Maßanalytische Methoden . . . . .	28—55
A. Die Schwefelnatriummethode von Schaffner und ihre Modifikationen 28. B. Die Ferrocyankaliummethode von Galetti und ihre Modifikationen 41. C. Andere maßanalytische Methoden 50.	
II. Elektroanalytische Methoden . . . . .	55—71
Theoretisches 56. Elektroanalytische Methoden 58. Elektroanalytische Schnellmethoden 68.	
III. Gewichtsanalytische Methoden . . . . .	71—84
A. Bestimmung als Sulfid 71. B. Bestimmung als Oxyd 78. C. Bestimmung als Phosphat 81. D. Bestimmung als Sulfat 84.	
IV. Spezielle Trennungsmethoden . . . . .	84—107
A. Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 84. B. Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe 95. Anhang 107.	
V. Spezielle Untersuchungsmethoden . . . . .	108—131
A. Untersuchung von Handelszink und chemisch-reinem Zink 108. B. Wertbestimmung des Zinkstaubes 112. C. Be-	

stimmung des Zinks in zinkischer Flugasche und Kies-  
 abbränden 121. D. Zinkbestimmung in Eisenerzen 122.  
 E. Untersuchung von Zinklegierungen 124. F. Unter-  
 suchung von Lithopone 126. G. Bestimmungsmethoden  
 des Zinks in organischen Verbindungen, Nahrungsmit-  
 teln etc. 126.

Schlußwort . . . . . 131—132  
 Sachregister . . . . . 133—135  
 Autorenregister . . . . . 136—140

Verwort . . . . . 131  
 Allgemeines . . . . . 133  
 Geschichtliches 2. Hochzinkproben 2. Verfahren der  
 Nibres & Funtos dazellen II. Zusammensetzung von  
 technisch wichtigen Nibres 17. Darstellung des Hochzink 18.  
 Die physikalischen Eigenschaften des Zink 20. Eigenschaften  
 einiger Nibres 22.  
 Analytische Methoden . . . . . 136  
 A. Qualitative Nachweis . . . . . 136  
 B. Quantitative Nachweismethoden . . . . . 137  
 I. Maßanalytische Methoden . . . . . 137  
 A. Die Fehling'sche Methode von Schaller und ihre  
 Modifikationen 23. B. Die Fehling'sche Methode von  
 Götze und ihre Modifikationen 24. C. Andere maßana-  
 lytische Methoden 25.  
 II. Elektroanalytische Methoden . . . . . 137  
 Theoretisches für elektroanalytische Methoden 26. Elek-  
 troanalytische Schmelzmethode 27.  
 III. Gravimetrische Methoden . . . . . 138  
 A. Bestimmung als Sulfid 27. B. Bestimmung als Oxid 28.  
 C. Bestimmung als Phosphat 28. D. Bestimmung als Sul-  
 fat 28.  
 IV. Spezielle Trennungsmethoden . . . . . 138  
 A. Trennung des Zinks von den Metallen der Schwermet-  
 allegruppe 29. B. Trennung des Zinks von den  
 Metallen der Schwermetallegruppe 30. A. 29. 137  
 V. Spezielle Trennungsmethoden . . . . . 138  
 A. Trennung von Hochzink und chemisch reinem  
 Zink 138. B. Trennung von Nibres 138. C. 138

## Allgemeines.

Legierungen des Zinks, namentlich Messing, waren schon den Alten bekannt, und nach Neumann<sup>1)</sup> läßt sich die Messingbereitung bis mehrere Jahrhunderte vor unserer Zeitrechnung zurückverfolgen. Doch war den Alten die Natur des zur Messingbereitung nötigen Zinkerzes unbekannt. In Mitteleuropa gab es eine Messingindustrie seit 1400. Französische Emigranten kamen 1450 in die Gegend von Aachen und gründeten in Stolberg Messingfabriken, die noch heute existieren. Aber erst im Jahre 1657 wurde von Glauber nachgewiesen, daß der zur Messingdarstellung verwendete Galmei ein Zinkmaterial sei. 1742 hatte Anton von Swab und 1746 Marggraf gezeigt, beide unabhängig voneinander, daß man das Zinkmetall aus Galmei durch Reduktion in geschlossenen Gefäßen gewinnen und Messing ebenso aus metallischem Zink wie aus Galmei herstellen könne. Die Darstellung des Zinks im großen begann in Europa erst im Anfang des 18. Jahrhunderts. In China und Ostindien dagegen war das Metall schon lange bekannt. Von dort gelangte es im 16. Jahrhundert nach Holland. Von Kazwini, dem Plinius des Morgenlandes, der um 630 starb, weiß man, daß in China das Zink bekannt war und zu Münzen verwendet wurde. Die größte Menge des bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts in Europa verbrauchten Zinks stammte aus Ostindien. Heute produziert Deutschland und Belgien das meiste Zink, dann folgen die Vereinigten Staaten von Amerika und England.

Nachstehend eine Tabelle der Rohzinkproduktion der letzten fünf Jahre:

<sup>1)</sup> B. Neumann, Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, nebst ausführlicher Produktions- und Preisstatistik. Knapp, Halle 1904. S. 286 (Abschnitt „Zink“ S. 284—321).

Länder:	1905	1904	1903	1902	1901
Belgien . . . . .	143,165	137,780	129,000	122,030	123,360
Rheinland und Westfalen .	66,185	64,360	61,315	55,690	55,910
Holland . . . . .	13,550	12,895	11,515	9,910	7,855
England . . . . .	50,125	45,490	43,415	39,610	30,055
Frankreich und Spanien .	49,575	48,310	41,780	39,540	39,425
Schlesien . . . . .	127,895	123,695	116,835	115,280	106,385
Oesterreich und Italien . .	9,210	9,100	9,025	8,460	7,700
Polen . . . . .	7,520	10,440	9,745	8,150	5,935
Vereinigte Staaten v. Nord- amerika . . . . .	180,360	163,290	139,695	138,090	122,830
Tons <sup>1)</sup>	647,585	615,290	562,325	536,760	499,455

In gediegenem Zustande soll es angeblich bei Melbourne in Australien, sowie in Transvaal in hexagonalen oder rhomboedrigen Kristallen gefunden worden sein. Am häufigsten findet es sich in der Natur als Schwefelzink ( $ZnS$ ), mehr oder weniger von Schwefeleisen, Bleiglanz und anderen Metallsulfiden begleitet und wird als solches gewöhnlich mit *Zinkblende* bezeichnet <sup>2)</sup>. Mineralogisch ist *Zinkblende* oder *Sphalerit* jenes Schwefelzink, welches regulär kristallisiert. Die gewöhnliche Kristallform ist dann die der tetraedrigen Hemiedrie. Die hexagonale Form <sup>3)</sup> des Schwefelzinks führt den Namen *Wurtzit*, der isomorph mit Greenockit ( $CdS$ ) ist. Die Zinkblende sowohl wie auch der Wurtzit finden sich auf Gängen in kristallinen und Sedimentärgesteinen, besonders als Begleiter von Bleiglanz, aber auch auf Kupferkiesgängen. Auf Lagern in kristallinen Schiefen, im Gneis (Ammeberg in Schweden), auf Lagerstätten im Kalkstein und Dolomit, hier mit Galmei und Brauneisenstein neben Bleiglanz. Weit verbreitet ist auch der *Zinkspat* oder *edler Galmei* ( $ZnCO_3$ ), in der Regel von den Karbonaten des Eisens, Mangans, Calciums und des Magnesiums in isomorpher Mischung begleitet. Als wichtiges Zinkerz wäre noch *Kieselzink* oder *Kieselgalmei* zu nennen ( $Zn_2SiO_4 + H_2O$ ), rhombisch-hemimorph. Ferner findet sich das Zink als *Willemit* ( $Zn_2SiO_4$ )

<sup>1)</sup> Englische Tonne = 1015 kg.

<sup>2)</sup> Der Zinkhüttenmann versteht unter einer guten Zinkblende ein Erz, das kein Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Kupfer, Calcium-, Magnesiumoxyd und kein Schwerspat enthält. Auch viel Eisen und Mangan ist unerwünscht.

<sup>3)</sup> Die künstliche Darstellung der hexagonalen Form gelang mehreren Forschern auf verschiedenen Wegen. Sie scheint die bei höherer Temperatur beständigere Form zu sein. Dafür spricht die Darstellungsweise der Entdecker des künstlichen Wurtzits, Deville und Troost, *Compt. rend.* 52 (1861) 920, die es durch Sublimation bei lebhafter Rotglut erhielten, sowie die von Mourirot, *Compt. rend.* 123 (1896) 56, durch Sublimation im elektrischen Ofen.

tetartoedrisch-rhomboedrisch, *Rotzinkerz* oder *Zinkit* ( $ZnO$ ) mit einem Gehalt an Manganoxydul hexagonal, *Zinkspinell* ( $ZnO \cdot Al_2O_3$ ) regulär, *Franklinit*, ein Glied der Spinellgruppe [ $ZnO(FeO)Fe_2O_3(Mn_2O_3)$ ], regulär, *Zinkvitriol* ( $ZnSO_4 + 7H_2O$ ), sekundär aus Zinksulfid entstanden, rhombisch und in vielen anderen Mineralien<sup>1)</sup>.

Die wichtigsten Fundorte in beschränkter Auswahl der hüttenmännisch wichtigen sind:

Schlesien: Beuthen, Querbach, Altenberg bei Schönau, Schreiberhau, Arnsdorf, Gottesberg bei Kohlau, Gaablauf, Neurode, Reichenstein, Tarnowitz, Olkurz. — Sachsen: Freiberg, Schwarzenberg, Scharfenberg. — Baden: Wiesloch. — Elsaß: Thann. — Hessen-Nassau: Nassau, Ems, Oberlahnstein, Holzappel im Amte Diez, Westfalen, im Mitteldevon bei Brilon und Iserlohn, Ramsbeck im Kreise Siegen. — Rheinprovinz: Im Unterdevon im Zuge von Honnef durch den Siegkreis, im Kreise Altenkirchen; als Fortsetzung des Gangzuges im Siegkreis viele Gänge im Mitteldevon an der Agger und Sülze bei Immekeppel, Lüderich, Altenbrück, Steinbrück bis nach Bensberg, bei Essen, Stolberg, Bleialf a. d. Mosel, im Kreise Adenau, Kreis Mayen. — Bayern: Bodenmais, Rotenburg, Hunding. — Im Harz: Claustal, Andreasberg, Neudorf-Harzgerode. — Böhmen: Joachimstal, bei Pilsen, Příbram, Altwoschitz, Ratiboritz, Deutschbrod. — Kärnten: Kreuth, Raibl, Bleiberg. — Salzburg: Hollersbachtal. — Tirol: Sterzing. — Bukowina: Bei Kirlibaba. — Ungarn: Sumjacz, Schemnitz, Felsöbánya, Kapnik. — Siebenbürgen: Oláh-Láposbánya, Rodna, Bényes, Offenbánya, Porkura, Nagyág, Kis-Almás, Juanec. — Schweiz: Imfeld im Binnental. — Italien: Auf Sardinien, Molfidano. — Griechenland: Laurion. — Portugal: Albergaria velha. — Spanien: Picos de Europa in Santander, Almeria, Guipuzcoa u. a. — Frankreich: Im Dep. Haute-Garonne, im Ariège, Dep. Aude, im Gard bei Saint-Laurent le Minier zu Malines, Dep. Tarn, im Lazère, Dep. Haute-Loire, im Charente, im Puy de Dôme, Dep. Loire, Chessy bei Lyon, im Isère bei Laffrey, bei Peyrière, Umgebung von Vienne, Dep. du Var. — Belgien: In Bleiberg bei Neutral-Moresnet, bei Welkenraedt, bei Lüttich. — England: In Cornwall, St. Agnes, in Cumberland bei Alston, in Derbyshire, Shropshire, Flintshire, Durham, Cardiganshire. — Norwegen: Auf Låven. — Schweden: Berühmtes Vorkommen am nordöstlichen Ende des großen Wettersee zu Ammeberg. — Ural: Bei Bogoslowsk. — Altai: Schlangenberg, Grube Sawodinskoi, Ssokolnyjgrube im Gebiete von Nertschinsk. — Japan: Provinz Haga auf den Gruben von Kuratani, Ani und Arakawa, in Ugo, Osaruzawa in Rickuchu, Adakai in Izumo, Gruben von Kamioka in Hida. — Australien: In New South Wales, im Braidwooddistrikt, in Neuseeland. — Amerika, U.-S.: Besonders ausgedehnte Zink- und Bleierzlager im oberen Mississippitale und im Südosten des Missouri, Joplin in Missouri, in Michigan auf Prince Vein, Rahtit, New Jersey, North-Karolina, Tennessee zu Haysboro, Massachusetts bei Sterling, bei Middletown, Mexiko, New Hampshire, Pennsylvania, Phönixville und Friedensville, Virginien, Austins, Mine, in Chile, Chibato, Toro in Andacoll u. a., in Peru, Bolivia.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Zirkel, Elemente der Mineralogie, 13. Aufl. Engelmann, Leipzig 1898.

Es möge hier ferner die Zusammensetzung von technisch wichtigen Zinkerzen verschiedener Provenienz gegeben werden<sup>1)</sup>:

## A. Zinkblende.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO <sub>2</sub> . . . . .	8,30	25,00	11,90	—	—	2,32	5,9
Pb . . . . .	0,35	0	2,80	12,22	—	3,94	6,5
Cu . . . . .	0,05	0	0,25	0	—	0	0,6
Cd . . . . .	0,02	Spuren	0,25	—	—	0	0,4
Ag . . . . .	Spuren	0	Spuren	0	0	0	0,01
As . . . . .	0,01	0	0	0	0	0	—
Sb . . . . .	0,05	0	0,15	0	0	0	0,03
Fe . . . . .	8,20	4,70	8,45	0,7	1,01	1,30	3,8
Mn . . . . .	0,25	0	0	—	—	—	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,60	0,65	0	—	—	0,63	0,5
Zn . . . . .	46,00	43,00	43,00	47,47	61,94	43,54	49,3
CaO . . . . .	1,90	0,50	0,25	3,68	1,27	5,00	1,1
MgO . . . . .	0,40	0	0	2,51	0,89	4,97	0
S . . . . .	23,90	26,00	24,00	25,07	30,27	23,78	30,0

	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
SiO <sub>2</sub> . . . . .	13,0	4,9	11,8	5,07	41,50	5,3	6,40
Pb . . . . .	3,3	2,5	4,2	3,50	4,72	31,9	13,60
Cu . . . . .	0,5	0,5	0,05	0,5	Spuren	0,10	0,15
Cd . . . . .	0,4	0,1	0	0,35	—	—	—
Ag . . . . .	—	0	0	0	0	0,03	0,04
As . . . . .	0	0	0	0	0	0	0
Sb . . . . .	0	0	0,12	0	Spuren	0	0
Fe . . . . .	9,2	6,9	3,6	1,5	2,2	6,7	5,8
Mn . . . . .	—	—	—	—	—	1,4	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	1,2	1,5
Zn . . . . .	40,2	50,6	49,5	58,1	31,03	28,2	38,1
CaO . . . . .	0,4	0,2	1,5	0,25	—	—	—
MgO . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
S . . . . .	28,5	26,5	27,5	30,0	16,22	23,4	24,5

I ist rheinländische, II schlesische, III sardinische, IV schlesische, V schlesische, VI Blende aus Kärnten, VII chinesische, VIII japanische, IX kanadische, X englische, XI nordafrikanische, XII Blende von Haut-Loire, XIII und XIV Concentrats aus Brockenhill Australien.

## B. Galmei.

	I <sup>a</sup>	II	III	IV
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,3	24,1	13,2	6,9
Pb . . . . .	1,05	2,7	2,3	0,6
Cu . . . . .	1,30	0,5	0	0,5
Cd . . . . .	Spuren	0	0	0,05
Ag . . . . .	0	0	0	0

<sup>1)</sup> — bedeutet „nicht bestimmt“, 0 „nachgewiesenermaßen nicht vorhanden“.

	I	II	III	IV
As . . . . .	0	0	0,4	0
Sb . . . . .	0	0	—	—
Fe . . . . .	0,50	1,5	2,2	0,7
Mn . . . . .	1,40	0,6	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0	—	—	—
Zn . . . . .	49,50	30,0	47,6	46,7
CaO . . . . .	0,70	9,1	4,9	1,4
MgO . . . . .	—	—	—	—
S . . . . .	—	0,1	0,7	—
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	8,0	—
Glühverlust . . . . .	32,70	16,0	—	27,5

I ist Galmei aus Mexiko, II aus Spanien, III aus Tunis, IV aus Mexiko.

C. *Kieselzinkerz* (Moresnet).

	I
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40,20
Pb . . . . .	—
Zn . . . . .	25,60
Fe . . . . .	7,60
Mn . . . . .	—
CaO . . . . .	0,90
Glühverlust . . . . .	7,35

D. *Franklinit* (New Jersey).

	I	II
SiO <sub>2</sub> . . . . .	11,85	8,64
ZnO . . . . .	34,13	34,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28,48	28,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,58	Spuren
MnO . . . . .	14,13	15,50
CaO . . . . .	5,51	5,70
MgO . . . . .	0,13	1,44
CO <sub>2</sub> . . . . .	4,96	6,26
Cn . . . . .	0,07	Spuren

Bevor wir zur Besprechung der „Analytischen Methoden“ übergehen, erscheint es zweckmäßig, in kurzen Zügen die Darstellung des Rohzinks, die physikalischen Eigenschaften des Zinks und das Verhalten einiger seiner Verbindungen zu erörtern.

*Darstellung des Rohzinks.* Das erzhaltige Gestein wird zuerst zerkleinert und gemahlen, und passiert dann die Wäsche. Eine weitere Anreicherung erreicht man durch die elektromagnetische Scheidung, welche namentlich da mit größtem Vorteil Anwendung findet, wo man es mit einem Gemisch von Eisenspat und Zinkerz zu tun hat<sup>1)</sup>. Doch muß vor der Scheidung eine Röstung vorgenommen werden. Die Zinkgewinnung besteht nun darin, daß man die Oxyde mit Kohle in geschlossenen Gefäßen (Muffeln oder Röhren) bei 1200—1300° erhitzt<sup>2)</sup>. Galmei und Blende werden vorerst geröstet,

<sup>1)</sup> Langguth, Die elektromagnetische Aufbereitung der Erze. Knapp, Halle 1905.

<sup>2)</sup> Die Reduktionstemperatur von ZnO wurde von Mc. A. Johnson, Engin. Min. 77, 1045, für reines ZnO und Holzkohle zu 1022°, bei Koks zu 1029°, für einige Erze mit Graphit 1120° bestimmt.

und zwar muß das Rösten der Blende sehr sorgfältig geschehen, weil man erfahrungsgemäß für je 1% Schwefel im Röstgute 2% Zinkverlust bei der Destillation hat. Der in der totgerösteten Blende noch vorhandene sogen. „sulfidische“ Schwefel ist nach E. Jensch<sup>1)</sup> fast ausschließlich an Eisen als FeS gebunden.

Die Röstung geschieht in den dreietagigen Muffelöfen von Eichhorn und Liebig, modifiziert von Hasenclever. Die schweflige Säure wird der Schwefelsäurefabrikation (Kammerprozeß) zugeführt.

Kieselgalmei wird in feingepulvertem Zustande bei hoher Temperatur und Gegenwart von Kohle vollständig reduziert. Das Brennen des Galmei wird für Stufferze in Schachtöfen mit Brennmaterial einschichtung oder in Flammöfen vorgenommen.

Je nach der Art der Destilliergefäße, in denen die Reduktion des Zinkoxydes vorgenommen wird, unterscheidet man die schlesische und belgische Zinkgewinnungsmethode. Die Destillationsgefäße bestehen aus einem Gemenge von feuerfestem Ton und Schamotte.

Beim schlesischen Verfahren findet die Reduktion in nach vorn etwas geneigten Muffeln statt. Auf jeder Seite eines Ofens liegen etwa 120 dieser Muffeln meist in drei Reihen übereinander. Die Vorlage der Muffel ist ebenfalls aus feuerfestem Ton, gewöhnlich hat sie die Gestalt einer nach unten ausgebauchten Röhre und endigt schließlich in der Allonge. Die Feuerung ist Regenerativ- oder Rekuperativfeuerung. Auf eine Muffel kommen etwa 35—36 kg Röstgut und 16 kg Reduktionskohle. Das gewonnene Rohzink, welches sehr bleihaltig ist, wird durch Umschmelzen in Flammöfen gereinigt.

Beim belgischen Verfahren liegen 70—150 Röhren von 1—1,5 m Länge auf einer oder auf zwei Seiten des Ofens in sechs bis acht Reihen übereinander. Sie fassen nur 15 kg Erz, weswegen die Destillation schneller von statten geht<sup>2)</sup>. Die Zinkverluste bei der Zinkdestillation betragen nach H. Brandhorst<sup>3)</sup> in den rheinischen Hütten 6%, in Oberschlesien 35—39%. Nach Firket<sup>4)</sup> beträgt der mittlere Gehalt der Zinkrückstände in Belgien 1898: 4,1% Zink, 5,5% Blei, 0,209% Silber. Das Gewicht der Rückstände ist ca. 65 bis 70% der Erzbeschickung. Nach Brandhorst<sup>5)</sup> ist der Grund darin zu suchen, daß Zinkoxyd erst dampfförmig werden muß, um mit

<sup>1)</sup> E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 50.

<sup>2)</sup> Ost, Lehrb. d. chem. Technologie. Jaenecke, Hannover 1903.

<sup>3)</sup> H. Brandhorst, Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 505.

<sup>4)</sup> Firket, Annales des Mines de Belgique 1901.

<sup>5)</sup> loc. cit.

der Reduktionskohle und dem reduzierenden Kohlenmonoxyd in Berührung zu kommen; nun aber verdampfen alle schwer flüchtigen Substanzen leichter in dem Strom eines anderen Gases — hier des Kohlenmonoxydes. Gegen Ende der Operation geht die Kohlenmonoxyd- und daher die Zinkbildung nur sehr langsam vor sich. Nach C. Ritter<sup>1)</sup> erzielt man besseres Ausbringen beim Destillieren von Gemischen gerösteter Blende und Galmei, statt gerösteter Blende für sich.

Auf eine bessere Zinkausbringung zielen auch die von H. Brandhorst und P. Schmieder<sup>2)</sup> gemachten Konstruktionen von Schachtofen ab, auf die hier nur verwiesen werden soll.

Die elektrolytische Zinkgewinnung hat trotz einer großen Anzahl von Versuchen noch keine dauernden technischen Erfolge aufzuweisen. Sie sei aber ihres Interesses wegen hier kurz berührt<sup>3)</sup>.

Es lassen sich je nach der Natur des Elektrolyten vier Versuchsreihen unterscheiden, und zwar die Elektrolyse von Sulfat-, Chlorid- und alkalischen Lösungen und die der geschmolzenen Salze.

Das älteste Verfahren ist das von C. Luckow<sup>4)</sup>, in welchem als Anode die zinkhaltigen Erze, Röst- und Hüttenprodukte vermengt mit Kohle (Koks) zur Anwendung kommen und Kohle als Stromzuführung dient. Mit der Konzentration der Lösung und der Stromdichte geht, wie das Patent hervorhebt, die sonst „regulinische“ Form in die körnige bis feinkörnige über. Als Elektrolyt werden Chlorzinklaugen den Sulfatlaugen vorgezogen.

Létrange<sup>5)</sup> löst die Oxyde in verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert mit Galmei. Als Anode dient Kohle oder Blei.

Herrmann<sup>6)</sup> verwendet eine Zinksulfatlösung mit Zusatz schwefelsaurer Alkalien und Erdalkalien. Diesbezügliche Versuche von Kiliani<sup>7)</sup> unter Anwendung von Zinkelektroden zeigten, daß nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen großer, mit der Konzentration abnehmender Stromdichten kompakte Zinkniederschläge zu erhalten sind. Blas und Miest<sup>8)</sup> verwenden in Platten gepreßte Blende als

<sup>1)</sup> C. Ritter, Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 774.

<sup>2)</sup> P. Schmieder, D.R.P. Nr. 140554.

<sup>3)</sup> Ausführliche Mitteilungen hierüber siehe E. Günther, Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Monogr. üb. angew. Elektrochemie, 16. Bd. Knapp, Halle 1904.

<sup>4)</sup> C. Luckow, D.R.P. Nr. 14256.

<sup>5)</sup> Létrange, D.R.P. Nr. 21775.

<sup>6)</sup> Herrmann, D.R.P. Nr. 24682.

<sup>7)</sup> Kiliani, Berg- und Hüttenm.-Ztg. 42 (1883) 251.

<sup>8)</sup> Blas u. Miest, Dinglers polyt. Journ. 247 (1883) 46.

Anode. Marchese<sup>1)</sup> dagegen mit Erz gefüllte Blechkästen und als Elektrolyt Kochsalzlösung.

Mehrere Vorschläge gehen dahin, die Polarisation aufzuheben: Luckow durch schweflige Säure, Rontschewsky<sup>2)</sup> durch Bleianoden und Kaliumchlorat zur Bildung von  $\text{PbO}_2$ , Gunner Elias Cassel und Fredrik A. Kjellin<sup>3)</sup> durch Ferrisulfat, Siemens u. Halske durch Eisenvitriol, wobei sich Ferrisulfat bildet.

Die Ursache der Schwammbildung bei der Elektrolyse von Zinksulfatlösung war lange Zeit Gegenstand des Streites. F. Förster und O. Günther<sup>4)</sup> kamen schließlich zu dem Ergebnis, daß die direkte Ursache nicht der Wasserstoff oder eine Bildung von Zinkwasserstoff sei, sondern daß durch die Entladung von Wasserstoffionen die Hydroxylionen ( $\text{OH}'$ ) an der Kathode in solcher Konzentration auftreten, daß hierdurch das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksalz oder von Zinkhydrat überschritten wird, wodurch sich diese Verbindungen an der Kathode abscheiden. Durch Halogene<sup>5)</sup> und Ammoniumpersulfat wird die Konzentration der Hydroxylionen vermindert.

Die Elektrolyse von Zinksulfat-Alkalisulfat wurde (s. oben) schon von Herrmann versucht. Es treten hier Störungen auf, die einerseits dadurch veranlaßt werden, daß das Zink in komplexen Anionen zur Anode wandert, andererseits, daß sich an löslichen Anoden sehr bald festes Salz abscheidet. Nahnsen<sup>6)</sup> elektrolysiert die Doppelsalze bei höherer Temperatur, durch welche er ihre Spaltung herbeiführt, so daß die Elektrolyse wie bei einfachen Salzen vor sich geht, die Stromdichten aber wie bei Doppelsalzen zur Anwendung kommen können. Das durch sulfatisierendes Rösten erhaltene  $\text{ZnSO}_4$  setzt sich durch einen Waschprozeß mit dem begleitenden Kalk und der Magnesia in Zinkoxyd und Gips bzw. Magnesiumsulfat um. Bei nicht sulfatisierendem Rösten wird dem Waschwasser Säure und zinkvitriolhaltiger Flugstaub oder auch Eisenoxydsulfat zugegeben. Das erhaltene Zinkoxyd wird in Vitriol übergeführt und die Lösung mit einer bei  $50^\circ$  gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Der Elektrolyt enthält 45—90 g  $\text{ZnSO}_4 + 7$  aq. und 300—159 g Alkalisulfat. Die Elektrolyse findet bei  $60^\circ$  statt.

<sup>1)</sup> Marchese, D.R.P. Nr. 22429.

<sup>2)</sup> Rontschewsky, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 21.

<sup>3)</sup> G. Elias Cassel u. F. A. Kjellin, D.R.P. Nr. 67303. Vergl. insbesondere Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 142.

<sup>4)</sup> Förster u. Günther, Zeitschr. f. Elektrochem. 5 (1899) 16.

<sup>5)</sup> D.R.P. Nr. 66592.

<sup>6)</sup> Nahnsen, D.R.P. Nr. 70394, 71155, 77127.

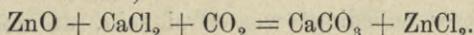
Auf den Werken der „Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb“ zu Lipine-O.S. war längere Zeit eine Versuchsanlage nach Nahnsen im Betrieb, doch stellten sich die Kosten zu hoch.

Höpfner<sup>1)</sup> laugt arme Zink- und Bleierze mit Natronlauge aus, führt diese noch über Zinkstaub und hierauf an die Kathoden. Die Anodenräume enthalten Chloride, Karnallit.

Nothmann<sup>2)</sup> führt das Auslaugen der gerösteten Erze mit Natronlauge im Elektrolisierbottich aus. Die Erze in Berührung mit der Kathode lösen sich in der Lauge und werden aus ihr in brauchbarer Form niedergeschlagen<sup>3)</sup>.

Von Höpfner sind zahlreiche Patente zur Herstellung von Laugen genommen worden.

In einer Anlage von Brunner, Mond u. Co. arbeitet man nach einem Verfahren von Höpfner. Das zur Elektrolyse gelangende Zinkchlorid soll nach W. Köhler<sup>4)</sup> in diesen Werken durch Behandlung von Zinkerzen mit Chlorcalcium und Kohlensäure unter Druck gewonnen werden<sup>5)</sup>



In einem Patente von Kellner<sup>6)</sup> wird folgendes Verfahren beschrieben. Das geröstete Erz wird in Wasser eingetragen, in welches schweflige Säure eingeleitet wird, bis kein Zink mehr in Lösung geht. Man läßt absetzen und trennt die Lösung, welche Zink hauptsächlich als Bisulfit enthält, durch Dekantation vom festen Rückstand. Dann leitet man einen Luftstrom durch und über die Lauge, welche erhitzt wird, um das Zinksulfit in Sulfat überzuführen. Hierauf mischt man mit Kochsalz.

Nach einem Patent von Höpfner<sup>7)</sup> wird eine Chloridlauge hergestellt durch Behandlung des Oxydes mit schwefliger Säure und Umsetzen mit Alkalichlorid.

Ashcroft<sup>8)</sup> röstet oxydierend und laugt mit Eisenchlorid aus. In zwei von drei Gefäßreihen bestand die Anode aus Eisen, das als

<sup>1)</sup> Höpfner, D.R.P. Nr. 62946.

<sup>2)</sup> Nothmann, D.R.P. Nr. 118291.

<sup>3)</sup> Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 60 (1901) 587.

<sup>4)</sup> Elektrochem. Ind. 1, 570.

<sup>5)</sup> Amer. Pat. Nr. 664269.

<sup>6)</sup> Kellner, Engl. P. Nr. 7028.

<sup>7)</sup> Höpfner, Amer. P. Nr. 663759.

<sup>8)</sup> Ashcroft, Amer. P. Nr. 546873.

Eisenchlorür in Lösung geht, in der dritten Reihe aus unlöslichen Anoden, wobei das Eisenchlorür in Chlorid übergeht.

Ashcroft und Swinburne führen gemahlene Blende in geschmolzenes Chlorzink ein. In das Gemenge wird Chlor eingeleitet, wodurch ZnS in ZnCl<sub>2</sub> übergeführt wird. Das Gemenge der Silber-, Blei- und Zinkchloride wird einer fraktionierten Elektrolyse unterworfen.

Verfahren von Swinburne: In einem Chlorierungssofen, der mit feuerfesten Steinen ausgefüllt und mit Eisen umkleidet ist, befinden sich die geschmolzenen Chloride. Es werden nun die Erze zugegossen und Chlor durch ein Kohlerohr am Boden eingedrückt. Ist die Operation beendet, was sich durch das Auftreten der braunen Eisenchloriddämpfe zeigt, so wird abgestochen, jeder Abstich enthält einen Zentner geschmolzener Chloride und Gangart. Die geschmolzenen Abstiche aus dem Konverter werden in Wasser gelöst und in einer Filterpresse von der Gangart und Bleichlorid, das die größte Silbermenge enthält, getrennt.

Soll schmelzflüssiges Chlorzink der Elektrolyse unterworfen werden, so muß dieses unbedingt wasserfrei sein, da das zuerst abgeschiedene Zink sonst eine Wasserersetzung und Bildung von Zinkoxyd verursacht<sup>1)</sup>.

Man hat für die Entwässerung von Zinkchloridlösungen die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen:

1. Anhaltende Elektrolyse.
2. Eintragen von metallischem Zink in das geschmolzene Chlorzink (Lorenz und Schultze).
3. Verdunstenlassen einer 86 %igen Chlorzinklösung bei 50° C. über Phosphorsäureanhydrid (Dietz).
4. Einschmelzen des Chlorids mit Salmiak (Bunsen).
5. Durchleiten von Gasströmen.

Ueber die beiden letzten Verfahren wurden von Grünauer<sup>2)</sup> Versuche angestellt, wobei er fand, daß durch Zusammenschmelzen von Chlorzink und Salmiak, gleichgültig in welchem Verhältnis dies geschieht, kein gut elektrolysierbares Präparat zu erhalten sei.

R. Lorenz<sup>3)</sup> hat ein Verfahren zur Chlorierung von Zinkerzen mit großem Bleigehalt ausgearbeitet und elektrolysiert die Schmelze

<sup>1)</sup> Schultze, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1901) 323.

<sup>2)</sup> Grünauer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39 (1904) 389.

<sup>3)</sup> R. Lorenz, D.R.P. Nr. 82125; Beschreib. d. Versuche: Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 78 und Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1896) 318.

des Gemisches von Chlorzink und Chlorblei bei ca. 450—680°. Am Anfange der Elektrolyse scheidet sich eine Blei-Silberlegierung ab, die, sobald der Silbergehalt sehr klein geworden ist, abgestochen wird. Als zweite Fraktion folgt reines Blei und schließlich Zink. Technische Anwendung fand das Verfahren nicht.

Erwähnt sei noch das eine Zeitlang auf der königl. Friedrichshütte in Tarnowitz ausgeführte Verfahren zur elektrolytischen Entzinkung des Zinkschaumes, wie er beim Parkesprozesse zur Entsilberung des Werkbleies erhalten wird. Um einen vom oxydischen Zink völlig freien Zinkschaum zu erhalten, wird das geschmolzene Zink in das auf Rotglut erhitzte Blei rasch eingerührt. Die ausgesaigerte Zinklegierung enthält 10—14% Silber. Sie wird in Platten gegossen, die als Anoden dienen.

Der Elektrolyt besteht aus Zinksulfatlösung von 1,40—1,60° Bé. Das Silber geht in den Anodenschlamm. Diesem wird das Zink durch verdünnte Schwefelsäure entzogen. Der daraus gewonnene Zinkvitriol wird dem Silberschlamm zur Sulfatisierung bei Rotglut zugemischt. Die Silbersulfatlauge wird durch Eisenabfälle entsilbert. Das Zement Silber wird gepreßt, getrocknet und eingeschmolzen.

Nach Rößler und Edelmann<sup>1)</sup> wird, um einen von Oxyd freien Schaum zu erhalten, in das auf 500° erhitzte Werkblei in Blei gelöstes Silber eingegossen und noch  $\frac{1}{2}$  % Aluminium hinzugefügt.

Für die elektrothermische Zinkgewinnung wurde ebenfalls eine große Reihe<sup>2)</sup> von Patenten genommen, doch hat auch hier keines der Verfahren bisher technische Bedeutung erlangt.

Wenn auch durch Einführung der Heizung durch Generatorgase die Ausnützung der Brennstoffwärme eine bessere geworden, so ist immerhin noch der Wärmeverlust beim gegenwärtigen Muffelofen ein unverhältnismäßig hoher, was zum großen Teil auch an der schlechten Wärmeleitung der Tonmuffeln liegt. Gerade hier also wäre es zweckmäßig, die Wärme im Inneren der Muffeln mit Hilfe des elektrischen Stromes zu erzeugen. Die ersten Versuche, welche diese Idee zur Ausführung bringen wollten, wurden von den Brüdern Cowles<sup>3)</sup> in Cleveland (1885) gemacht, welche einen elektrischen Widerstandsofen benutzten.

Weitere Versuche wurden von Casaretti und Bertani<sup>4)</sup> aus-

<sup>1)</sup> Rößler u. Edelmann, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 49 (1890) 245.

<sup>2)</sup> D.R.P. Nr. 129 889, 132 205, 128 535, 148 129, 158 545; franz. P. Nr. 330 665.

<sup>3)</sup> Cowles, D.R.P. Nr. 33 672 u. 34 730.

<sup>4)</sup> Casaretti u. Bertani, D.R.P. Nr. 129 889.

geführt. Ihr Lichtbogenofen mit oszillierenden Elektroden, der hinsichtlich der Wärmeausnutzung sehr gut konstruiert war, ist, wie es scheint, an der schlechten Kondensation des Metalls gescheitert.

Darmstädter<sup>1)</sup> erhitzt Zinkblende im elektrischen Ofen mit Zuschlägen von Eisen oder Eisenoxyd und Kohle, wobei an Stelle von Eisenoxyd auch andere Zuschläge, wie Kalk, verwendet werden können. In diesem Falle erhält man Schwefelcalcium als flüssige Schlacke, während Zink destilliert.

Salguès in Crampagna (Ariège)<sup>2)</sup> arbeitet ähnlich, indem er oxydische oder geschwefelte Erze unter Zusatz von Flußmitteln und Kohle oder Eisen erhitzt. Kompaktes Zink zu erlangen gelang ihm nicht wegen der großen Verdünnung der Zinkdämpfe durch Kohlenmonoxyd.

Der Ofen von Laval<sup>3)</sup> ist vielleicht der einzige, welcher im großen zur Produktion von Zink gedient hat. Er besteht aus einem rechteckigen elektrischen Herdofen. Das Material wird an der einen Schmalseite kontinuierlich eingeführt und bildet einen abgeböschten Haufen, dessen abfallende Seiten vom elektrischen Flambogen durch Strahlung erhitzt werden.

Weitere Versuche wurden von Ferraris<sup>4)</sup> mit einem patentierten Ofen angestellt. Als Flußmittel gebraucht er Eisencalciumsilikat, von dem mindestens 25% verwendet werden müssen.

*Die physikalischen Eigenschaften des Zinks*<sup>5)</sup>. Zink ist ein bläulich-weißes Metall, welches bei 419° schmilzt<sup>6)</sup>, bei etwa 920° siedet<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Darmstädter, D.R.P. Nr. 132 205.

<sup>2)</sup> Salguès, Eclair. élect. 36 (1903) 463.

<sup>3)</sup> Laval, D.R.P. Nr. 148 439.

<sup>4)</sup> Ferraris, Engl. P. Nr. 15 831 von 1901.

<sup>5)</sup> Ausführliche Mitteilungen über die physikalischen Eigenschaften des Zinks, sein chemisches Verhalten und über die verschiedenen Zinkverbindungen werden insbesondere in den vor kurzem erschienenen Handbüchern der anorganischen Chemie von R. Abegg bezw. von Gmelin-Friedheim gemacht, und zwar: K. Drucker, Zink. Abeggs Handb. d. anorg. Chem. Hirzel, Leipzig. 2. Bd., 2. Abteil., 1905, S. 313—426. Brauner, Atomgewicht des Zinks. Dasselbst S. 427 bis 434. W. Roth, Zink und Verbindungen. Gmelin-Friedheims Handb. d. anorg. Chem. Winter, Heidelberg. 4. Bd., 1. Abteil., 1905/06, S. 1—107.

<sup>6)</sup> V. Meyer u. Riddle, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 2446. Holborn und Day, Ann. d. Physik [4], 2 (1900) 505.

<sup>7)</sup> D. Berthelot, Compt. rend. 131 (1900) 381. Holborn u. Day, Ann. d. Physik [3], 68 (1899) 817.

Im Dampfzustande ist es einatomig<sup>1)</sup>, die Dampfdichte beträgt 2,41 bis 2,36, statt nach dem Verbindungsgewicht berechnet 2,25, auf  $O_2 = 32$  bezogen.

Es gehört zu den dimorphen Stoffen und kann reguläre, sowie hexagonale Kristalle bilden. Gegossenes Zink ist großkristallinisch und zeigt eine ziemlich große Biegsamkeit. Auf  $150^{\circ}$  erwärmt, wird es weich und zähe, wobei es sich hämmern und walzen läßt. Oberhalb  $200^{\circ}$  wird es so spröde, daß es sich pulvern läßt, wobei eine geringe Zunahme des spezifischen Gewichtes erfolgt. Letzteres schwankt sehr, je nachdem das Metall grob oder fein kristallinisch oder gehämmert und gewalzt ist. Ungepreßt hat es etwa die Dichte von 6,9225, gepreßt 7,2<sup>2)</sup>. Geschmolzenes Zink ist schwerer als festes<sup>3)</sup>.

Was das spezifische Volumen betrifft, so beträgt nach Kopp der kubische Ausdehnungskoeffizient pro Grad zwischen  $10-80^{\circ}$   $8,9 \cdot 10^{-5}$ .

Die spezifische Wärme beträgt nach Dulong und Petit<sup>4)</sup> 0,094 bei  $t^{\circ} = 50$ , nach Behn<sup>5)</sup> ebenfalls 0,094 bei  $t^{\circ} = 100$ .

Die Schmelzwärme wurde zu 28 Kalorien pro Gramm bestimmt<sup>6)</sup>.

Das Atomgewicht wurde von Th. W. Richards<sup>7)</sup> zu 65,404 aus dem Brom des Zinkbromids bestimmt. H. N. Morse und H. B. Arbuckle<sup>8)</sup> fanden höhere Werte, sie bestimmten es aus dem aus reinem Zink hergestellten Oxyd. Der Mittelwert aus den zahlreichen Bestimmungen ergibt 65,38<sup>9)</sup>. Von der internationalen Atomgewichtskommission wurde der Wert 65,40 angenommen.

Das im Handel befindliche Zink enthält stets noch Kadmium, Blei und Eisen. Ein hochreines Zink von 99,999% erhielten F. Mylius und Fromm<sup>10)</sup> durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in basischen Zinksulfatlösungen. Das Produkt ist schwammig und bedarf des Umschmelzens und der Sublimation im Vakuum.

<sup>1)</sup> V. Meyer u. J. Mensching, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 3298. H. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896) 415.

<sup>2)</sup> Kahlbaum, Roth u. Siedler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902) 284.

<sup>3)</sup> Nies u. Winkelmann, Ann. d. Physik [3], 13 (1881) 58, 18 (1883) 364.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 3 [Suppl.-Bd.] (1864/65) 289.

<sup>5)</sup> Behn, Ann. d. Physik [4], 1 (1900) 261.

<sup>6)</sup> Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. London 71 (1897) 383; Zeitschrift f. physik. Chem. 24 (1897) 379. Mazotto, J.-Ber. 1887, 2516. Person, J.-Ber. 1847/48, 81.

<sup>7)</sup> Th. W. Richards, Amer. Chem. Journ. 20 (1898) 701.

<sup>8)</sup> H. N. Morse u. H. B. Arbuckle, Amer. Chem. Journ. 20 (1898) 195.

<sup>9)</sup> W. Ostwald, Allgemeine Chemie, Band I.

<sup>10)</sup> F. Mylius u. Fromm, Zeitschr. f. anorg. Chem. 9 (1895) 944.

Seine Stellung in der Spannungsreihe ist zwischen Kadmium und Aluminium, seine Ionisierungswärme beträgt 147 Kalorien. Der Versuch, den Lösungsdruck des Zinks zu messen, wurde zuerst von Babinet<sup>1)</sup> unternommen. Die von Nernst und Tammann<sup>2)</sup> gemachten Bestimmungen ergaben gleichfalls nicht die theoretisch zu berechnenden Gleichgewichtsdrucke (ca.  $10^{18}$  Atm.)<sup>3)</sup>. Die Potentialdifferenz zwischen  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  normal wurde zu  $11 = 0,52$  Volt bestimmt.

Bei der Auflösung von reinem Zink in nicht oxydierenden Säuren machen sich merkwürdige Passivitätserscheinungen geltend, die vielfach untersucht und diskutiert worden sind. Als Ursache dieser Erscheinung erkannte man eine am Zink sich bildende Wasserstoffschicht und erklärt sich dies durch die große Entladungsspannung, welcher die Wasserstoffionen am Zink bedürfen. Sobald man aber das Zink mit einem anderen Metall von geringerer Ueberspannung, z. B. Platin, in Berührung bringt, entwickelt sich an diesem der Wasserstoff und das Zink geht in Lösung. Bei unreinem Zink bilden sich solche „Lokalelemente“<sup>4)</sup>.

Dem analytischen Teil seien noch kurz einige *Eigenschaften einzelner Verbindungen* vorausgeschickt, soweit dieselben dort in Betracht kommen.

Das Zink bildet nur eine Reihe von *Salzen*, da das Kation stets zweiwertig ist. Doch besitzt das Zink in hohem Maße die Fähigkeit zur Bildung von Komplexionen. Analytisch wichtig sind die mit Ammoniak, denen nach Potentialmessungen von Euler<sup>5)</sup> die Formel  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$  zukommen, während Bonsdorf<sup>6)</sup> auf gleichem Wege  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{+}$  fand, und die mit Kaliumcyanid  $\text{ZnCy}_4^{--}$ .

Das *Zinkhydroxyd* zeigt amphoteren Charakter und ist starken Basen gegenüber eine Säure. In verdünnten Alkalilösungen scheint das Hydrat nur kolloidal in Lösung zu sein, wie aus Leitfähigkeitsversuchen und der Verseifungsgeschwindigkeit von Aethylacetat hervor-

<sup>1)</sup> Babinet, Ann. d. Physik 12 (1828) 323; siehe auch Drucker, op. cit. S. 317.

<sup>2)</sup> Nernst u. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892) 8.

<sup>3)</sup> Drucker, loc. cit.

<sup>4)</sup> Palmaer u. Ericson-Aurén, Zeitschr. f. physik. Chem. 39 (1901) 1, 45 (1903) 182. Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 209; vergl. dazu E. Brunner daselbst 51 (1905) 95.

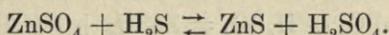
<sup>5)</sup> Euler, Archiv för Kemi, Mineralogi och Geologie 1903, I, 77. Konf. Ref. Chem. Zentralbl. 1903 II, 1104.

<sup>6)</sup> Bonsdorf, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2322.

geht<sup>1)</sup>, ferner zeigen solche Lösungen, wie auch andere Hydrosole, die Eigenschaft, durch Salze gefällt zu werden.

Die Löslichkeit von Zinkhydroxyd ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) in Wasser ist sehr gering<sup>2)</sup>. Salzlösungen, besonders Ammoniumsalze, lösen größere Mengen von Hydroxyd<sup>3)</sup>, so bei  $t^0 = 20$  eine 1%ige Lösung pro Liter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,095 Zn,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,088 Zn.

Das *Zinksulfid* gehört zu den schwerstlöslichen Salzen, und es kann sogar das Zink aus  $\text{ZnCy}_4$  durch Natriumsulfid unter Umständen noch gefällt werden<sup>4)</sup>. Wie gering seine Löslichkeit ist, geht auch daraus hervor, daß eine an Zinksulfid gesättigte wässrige Lösung von Natriumhydrosulfid (0,39 Mol. pro Liter) ca.  $10^{-17}$ mal so viel Zinkionen enthält, als 0,5 molare Zinksulfatlösung<sup>5)</sup>. In Lösung mit freier Säure ist dagegen die Fällung nicht quantitativ oder unterbleibt bei größerer Säurekonzentration ganz. So wird Zinksulfat, Nitrat oder Chlorid infolge der freiwerdenden Säure auch bei größerer Verdünnung nicht quantitativ gefällt. Je konzentrierter die Zinksulfatlösung ist, umso mehr entgeht infolge der größeren Massenwirkung der freiwerdenden Säure der Fällung:



Dagegen ist die Fällung aus einer Acetatlösung vollständig:

$\text{ZnSO}_4 + 2 \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ , und Thomsen<sup>6)</sup> weist darauf hin, daß im letzteren Falle die Wärmelösung positiv ist, während sie in den ersterwähnten negativ ist. Untersuchungen über das Gleichgewicht von Zinksulfid und Säuren, sowie saurer Salze hat Ostwald<sup>7)</sup> angestellt. Auch in neutralen Ammoniumsalzen ist das Zinksulfid merklich löslich. Inwieweit ein Ueberschuß von

<sup>1)</sup> Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30 (1902) 298.

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. Dupré jr. u. J. Bialas, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1903) 54.

<sup>3)</sup> Snyders, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 980; siehe auch Drucker, loc. cit.

<sup>4)</sup> Berthelot, Compt. rend. 128 (1899) 710. Drucker, loc. cit.

<sup>5)</sup> Immerwahr, Elektrochem. Zeitschr. 7 (1901) 482. — In einer vor sehr kurzer Zeit erschienenen Abhandlung von O. Weigel, Ueber die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in Wasser [Zeitschr. f. physik. Chem. 58 (1907) 293] werden die folgenden Löslichkeiten bei  $18^0$  angeführt:

Zinkblende von Santander . . .  $6,65 \times 10^{-6}$  Mol. im Liter

Zinkblende, künstliche . . . . . 6,63 " " " " "

Würtzit, künstlicher . . . . . 28,82 " " " " "

ZnS, gefällt . . . . . 70,60 " " " " "

<sup>6)</sup> Thomsen, Thermochem. Untersuchungen III, 453, 1883.

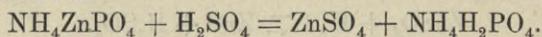
<sup>7)</sup> Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 19 (1879) 468; v. Zotta, Monatsh. f. Chem. 10 (1889) 807.

freiem  $\text{NH}_3$  resp.  $\text{NH}_4$  das Gleichgewicht zwischen dem sich in Lösung befindlichen  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  beeinflusst, darüber liegen keine exakten Messungen vor, obwohl dies analytisch von Interesse wäre.

Das amorphe Zinksulfid geht auch leicht kolloidal in Lösung, aus der es durch Salze wieder gefällt werden kann<sup>1)</sup>.

Mehrere Versuche galten der Flüchtigkeit des Zinksulfids. Nach Deville und Troost<sup>2)</sup> ist es in Weißglut nicht verdampfbar. Nach Sidot<sup>3)</sup> verdampft es in den höchsten Temperaturen. Nach Percy<sup>4)</sup> scheint es sich in den höchsten Temperaturen zu verflüchtigen. Ditte<sup>5)</sup> sagt, es sei à peine volatil au rouge blanc. Lodin<sup>6)</sup> nennt es faiblement volatil à une température très élevée. Doeltz und Graumann<sup>7)</sup> bewiesen die Flüchtigkeit des  $\text{ZnS}$  bei  $1200^\circ$ .

Das *Zinkammoniumphosphat* wird wegen seiner Schwerlöslichkeit ebenfalls zur quantitativen Analyse herangezogen — beim Glühen desselben entsteht *Zinkpyrophosphat* ( $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) — auch hat man es, wie unten ausführlich besprochen werden soll, zur elektrolytischen Abscheidung vorgeschlagen, ebenso in der Maßanalyse unter Zugrundelegung der Reaktion



Schließlich sei hier noch das Doppelsalz *Kaliumzinkferrocyanid* ( $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ ) erwähnt, das sowohl in Säuren als auch in Ammoniak als unlöslich gelten kann. Die maßanalytische Bestimmung des Zinks mittels Ferrocyankaliums gründet sich auf die Bildung dieses Doppelsalzes.

## Analytische Methoden.

### A. Qualitativer Nachweis<sup>8)</sup>.

Zur Charakterisierung von metallischem Zink eignet sich die mit blauweißer Flamme vor dem Lötrohre eintretende Verbrennung

<sup>1)</sup> Ueber das Hydrosol des Zinksulfides hat insbesondere Winssinger, Bull. Soc. Chim. Paris 49 (1893) 452 berichtet. Vergl. A. Lottermoser, Ueber organische Kolloide. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 6 (1901) 182. Enke, Stuttgart und Drucker, op. cit.

<sup>2)</sup> Deville u. Troost, Compt. rend. 52 (1861) 920.

<sup>3)</sup> Sidot, Gmelin-Krauts Handb. d. Chem. 1875, Bd. III.

<sup>4)</sup> Percy, ebenda.

<sup>5)</sup> Ditte, Leçons sur les Métaux 1891.

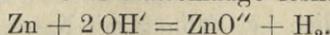
<sup>6)</sup> Lodin, Métal du Zinc 1905.

<sup>7)</sup> Doeltz u. Graumann, Metallurgie 3 (1906) 442.

<sup>8)</sup> Wie bereits im Vorwort erwähnt wurde, ist der Zweck dieser Mono-

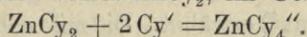
des Zinks zu Zinkoxyd, das auf Kohle einen Beschlag gibt, der in der Wärme gelb, nach dem Erkalten aber weiß ist.

Die leichte Löslichkeit des Zinks in Säuren und die dabei auftretende Erscheinung der verzögerten Wasserstoffentwicklung wurden bereits (S. 22) erwähnt. Im fein verteilten Zustand ist das metallische Zink aber auch in Kali- oder Natronlauge löslich:



Die nur zweiwertigen Zinkionen sind farblos und werden durch Ammoniak sowie durch Alkalien als  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gefällt. Die Eigenschaften des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , seine Löslichkeit sowohl in Ammoniak, als in Alkalien wurden bereits besprochen. Die Komplexbildung mit Ammoniak und die hierdurch beeinflusste Löslichkeit der Zinkverbindungen wurde gleichfalls schon angedeutet. So fallen *Alkalikarbonate* Zinkkarbonat<sup>1)</sup>. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist die Fällung aber keine vollständige und kann sogar ganz verhindert werden. Ammoniumkarbonat fällt Zinkkarbonat, das im Ueberschuß dieses Fällungsmittels löslich ist.

*Kaliumcyanid* fällt weißes  $\text{ZnCy}_2$ , im Ueberschuß löslich:



*Kaliumperjodat* gibt mit Zinkionen eine weiße Fällung. Dieses Reagens wird von Stanley R. Benedict<sup>2)</sup> zum Nachweis von Zink verwendet.

*Kaliumoxalat* im Ueberschuß bildet ein lösliches Doppelsalz von Kalium-Zinkoxalat, welches auf Zusatz von konzentrierter *Essigsäure* unter Abscheidung von weißem Zinkoxalat  $\text{Zn}(\text{COO})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag als schweres, kristallinisches Pulver ab. In konzentrierten Zinklösungen wird bei ungenügendem Zusatz von Kaliumoxalat ein Teil des Zinkoxalates auch ohne Zusatz von Essigsäure ausgeschieden. (Diese Reaktion wird in der quantitativen Analyse benutzt.)

graphie, insbesondere die für die Technik brauchbaren quantitativen Bestimmungsmethoden des Zinks in Zinkerzen einer kritischen Besprechung zu unterziehen. Der Vollständigkeit halber wird in Kürze auch der „qualitative Nachweis“ angeführt, obwohl in den bekannten analytischen Werken von Abegg u. Herz, Autenrieth, Biltz, Böttger, v. Buchka, Classen, Fresenius, Friedheim, de Koninck-Meineke, Miller-Kilian, Treadwell u. a. eingehender hierüber berichtet wird.

<sup>1)</sup> Ueber die wechselnde Zusammensetzung des gefällten Produktes vergl. K. Kraut, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13 (1896) 1. Die Fällung ist in der Wärme vollständig.

<sup>2)</sup> Stanley R. Benedict, Amer. Chem. Journ. 34 (1905) 581.

*Schwefelwasserstoff* fällt Zinksulfid aus schwach sauren Lösungen, das aber bei größerer  $H^+$ -Konzentration sich löst, daher geben die mineralischen Zinksalze unvollständige Fällungen. In essigsaurer oder in so schwach mineralischer Lösung, in der die  $H^+$ -Konzentration nicht größer ist als in essigsaurer, monochloressigsaurer oder bernsteinsaurer Lösung, ist die Fällung noch eine quantitative, in noch höherem Grade natürlich bei Fällung mit Natrium- oder Ammoniumsulfid (siehe auch S. 71—78).

Eine Farbenreaktion ist die mit *Urobilin*<sup>1)</sup>  $C_{42}H_{40}N_4O_7$ . Versetzt man eine Lösung von 2 ccm Urobilin in Chloroform mit 2 ccm absolutem Alkohol und fügt zu diesem Gemisch einige Tropfen der auf Zink zu prüfenden Flüssigkeit, so gibt sich die geringste Spur des Metalles sofort durch eine grüne Fluoreszenz der Mischung zu erkennen. Die saure Zinklösung muß mit  $NH_3$  neutralisiert werden<sup>2)</sup>.

Bunsensche *Flammenreaktion*: Metallbeschlag schwarz, Oxyd-, Jodid- und Sulfidbeschlag weiß. In der *Phosphorsalz-* und *Boraxperle* lösen sich Zinksalze farblos auf.

Hier anschließend sei ferner die mikrochemische Analyse des Zinks nach H. Behrens<sup>3)</sup> erwähnt. Die mikrochemische Analyse sucht bekanntlich ihre Aufgabe in der Weise zu lösen, Verbindungen und Salze herzustellen, die durch ihre äußere Struktur und Kristallform wohl charakterisiert sind. Ihr Rüstzeug ist das Mikroskop und allenfalls noch ein Reflexionsgoniometer und ein Nicolsches Prisma. Mikroskope, die eine 50—200fache Vergrößerung gewähren, sind vollständig ausreichend.

Die Hauptforderungen, die man an die mikrochemische Analyse stellt, sind die: 1. die geringsten Mengen mit Sicherheit noch untersuchen zu können, weshalb die Löslichkeit der herzustellenden Verbindungen eine sehr geringe sein muß und ihr Molekularvolumen entsprechend groß, oder ihre Fähigkeit, große Kristalle zu bilden, eine ausgesprochene sein muß; 2. soll eine derartige Analyse nur wenig Zeit in Anspruch nehmen und 3. zuverlässig sein. Also schwerlösliche Verbindungen, die nicht nur gut, sondern auch sehr leicht und charakteristisch kristallisieren.

Das Abdampfen verdünnter Lösungen geschieht meistens auf

<sup>1)</sup> Th. Roman u. G. Delluc, Journ. Pharm. Chim. [6], 12 (1900) 265. Siehe auch G. Guérin, ebenda [6], 25 (1907) 97.

<sup>2)</sup> Eine empfindliche Reaktion zur Fällung des Zinks beschreiben auch G. Bertrand, Compt. rend. 115 (1893) 939 u. 1028 und Derselbe u. M. Javillier, ebenda 143 (1906) 900.

<sup>3)</sup> H. Behrens, Ann. de l'Ecole polyt. de Delft 1891; Zeitschr. f. anal. Chem. 30 (1891) 125.

dem Objektglase. Will man kleine Mengen, etwa einen Tropfen, nur teilweise abdampfen, so bringt man den Tropfen auf ein Deckglas, dieses auf das Objektglas, dampft mit kleiner Flamme ein und schiebt dann rasch das Deckglas auf eine kalte Stelle des Objektglases. Filtrationen werden möglichst vermieden. Will man die Flüssigkeit eines Tropfens von seinem Niederschlag trennen, so wird eine klare Stelle am Rand des Tropfens zu einem Strich von 1 cm Länge ausgezogen und das Ende zu einem Tropfen erweitert. Man läßt durch geringes Neigen die Flüssigkeit vorsichtig überströmen. Flockige Niederschläge läßt man in Röhrenpipetten von 2 mm lichter Weite absetzen. Zur Filtration gibt Streng<sup>1)</sup> folgende Anleitung:

Man legt den Objektträger mit dem zu filtrierenden Tropfen auf ein Brettchen, dem eine Neigung von etwa 1 : 20 gegeben wird, schiebt einen zweiten an den Rand des Brettchens, so daß der vertikale Abstand der Gläser etwa 5 mm beträgt, verbindet sie durch ein Streifchen Filtrierpapier in Form eines Y, dessen Arme man durch Anfeuchten auf dem oberen Glase befestigt und bringt die zu filtrierende Flüssigkeit mit dem Papier in Berührung.

Behrens<sup>2)</sup> führt für den mikrochemischen Nachweis des Zinks folgende Reaktionen an:

1. *Mit Natriumkarbonat.* Farblose Tetraëder, 6—20 mikr. der Verbindung  $\text{Na}_6\text{Zn}_8\text{C}_{11}\text{O}_{33} + 8\text{H}_2\text{O}$  und Durchkreuzungszwillinge derselben. Stark lichtbrechend, am Glase haftend. Grenze der Reaktion bei 0,00001 mg Zn. Grenze sofortiger Reaktion bei 40000facher Verdünnung des Zinksulfates.

2. *Mit Oxalsäure* erhält man auch in Gegenwart von ziemlich viel freier Salzsäure, kurze, meist abgerundete Prismen von 20—25 mikr. des Oxalats  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Ammoniak, durch Verdunsten derselben erhält man vielfach verzweigte, gekrauste Rosetten von 200—700 mikr. Kadmium und Magnesium beeinträchtigen die Bildung derselben. In sauren Lösungen kann Magnesium die Entstehung eines Doppeloxalats bewirken, welches in hexagonalen blassen Tafeln von 40—60 mikr. auftritt. Salmiak wirkt seiner Entstehung entgegen. Grenze der Fällung durch Oxalsäure bei 0,0001 mg Zn.

3. *Mit Ammonium-Merkurirhodanid.* Aus verdünnten Lösungen und bei beträchtlichem Ueberschuß von Rhodanammonium rechtwinklige Stäbchen, sonst gegabelt und dendritisch, oft sonderbar gekrümmte und gefiederte Gebilde. Magnesium ist ohne Einfluß, Kad-

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. f. Mineralogie 1 (1886) 49.

<sup>2)</sup> Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. 30 (1891) 142.

mium wirkt ein wenig vereinfachend. Die Färbung durch Kobalt hellblaue Mischkristalle. Grenze der Reaktion bei 0,0001 mg Zn.

4. *Mit Ferricyankalium.* Gelbes Pulver, aus sehr verdünnten Lösungen gelbe Würfel von 5—12 mikr. Grenze bei 0,00005 mg Zn<sup>1)</sup>.

## B. Quantitative Bestimmungsmethoden.

In der hüttenmännischen Praxis kommen fast nur die maßanalytischen Methoden wegen ihrer raschen Ausführbarkeit in Betracht und von diesen ausschließlich nur zwei. Es sind die Fällung des Zinks in ammoniakalischer Lösung mit einer Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalt (Methode von Schaffner), die in Deutschland, Belgien, Frankreich, Spanien, Sardinien hauptsächlich eingebürgert ist und ferner die Titration mit Ferrocyankalium (Methode von Galetti), die mit den von Low gegebenen Anweisungen vielfach in Amerika und Australien Anwendung findet.

Es empfiehlt sich daher für unsere Zwecke, an Stelle der in den analytischen Werken üblichen Reihenfolge in der Aufführung der Methoden, zunächst die maßanalytischen Methoden einer ausführlichen Besprechung zu unterziehen.

## I. Maßanalytische Methoden.

A. *Die Schwefelnatriummethode von Schaffner und ihre Modifikationen.* Das Verfahren von Schaffner beruht auf der Fällung des Zinks in ammoniakalischer Lösung durch eine Natriumsulfidlösung von bekanntem Gehalte.

Schaffner<sup>2)</sup> gibt zur Ausführung der Analyse folgende Vorschrift: „Man löst 1 g des zinkhaltigen Körpers in einem Glaskolben in einer geringen Menge reiner Salzsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure, um das Eisen zu oxydieren, bei gelinder Wärme auf. Nach völligem Auflösen der Substanz neutralisiert man zuerst die Lösung mit Ammoniak und fügt dann ein Gemisch von 3 Teilen Ammoniak und 1 Teil kohlen-saurem Ammonium im Ueberschuß zu, erwärmt nochmals schwach, filtriert und wäscht das Filter mit Wasser

<sup>1)</sup> Vergl. ferner H. C. Bradley, Amer. Journ. Science Sill. [4], 22 (1906) 326.

<sup>2)</sup> Schaffner, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858) 410. Vergl. auch Derselbe, Journ. de Pharm. [3], 29 (1852) 205, 31 (1854) 70; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 15 (1856) 231 u. 306, 16 (1857) 40; Dinglers polyt. Journ. 140 (1856) 114 u. 143 (1857) 263.

aus, das einige Tropfen Ammoniak enthält. Zu der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche alles Zink enthält, setzt man 3—4 Tropfen Eisenchlorid zu und titriert.“ In dem Augenblick, wo alles Zink ausgefällt ist, geht die rote Farbe des Niederschlages von Eisenhydroxyd ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) in die schwarze des Schwefeleisens ( $\text{FeS}$ ) über.

Schaffner stellt sich eine Schwefelnatriumlösung her, von der 17—18 ccm 0,2 g eines reinen Zinks entsprechen. Dieses löst er in reiner Salzsäure und versetzt die mit Ammoniak neutralisierte Lösung mit einer solchen von 3 Teilen Ammoniak und 1 Teil kohlensaurem Ammon im Ueberschuß. Von sehr zinkarmen Körpern sollen besser 2 g, von sehr reichen 0,5 g zur Analyse verwandt werden<sup>1)</sup>.

Ueber die mit dieser Methode zu erreichende Genauigkeit gehen auch heute noch die Meinungen auseinander. Während die einen behaupten, daß die Fehler 1% und mehr betragen können, haben sich andererseits Verteidiger gefunden, die an der Hand von Beleganalysen zeigen, daß bei richtiger Ausführung hinlänglich genaue Resultate erzielt werden können. Freilich birgt die ursprünglich gegebene Vorschrift noch Fehlerquellen in sich, so ist namentlich auf die bei einmaliger Fällung des Eisenhydroxydes mitfallende Zinkmenge nicht Rücksicht genommen, und dann muß natürlich die Voraussetzung zutreffen, daß die anderen mit Schwefelnatrium aus ammoniakalischer Lösung fällbaren Metalle, wie Kupfer<sup>2)</sup> und Mangan, vorher beseitigt sind. Besonders die Entfernung des Mangans, das vor der Abscheidung mit Ammoniak oxydiert werden muß, machte im Anfange Schwierigkeiten<sup>3)</sup>. Vor allem aber war es wünschenswert, einen Indikator von größerer Empfindlichkeit zu finden, als das von Schaffner vorgeschlagene *Eisenchlorid*, dessen große Trägheit nicht unbedeutende Fehler bedingte. Schon Schaffner sagt in seiner Originalarbeit: „Will man genaue Resultate erzielen, so ist

<sup>1)</sup> Zur Titerstellung löst man etwa 40 g kristallisiertes Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in annähernd 100 ccm Wasser, eventuell sich ausscheidendes Eisen-sulfid wird filtriert und verdünnt auf 1 Liter. Bei der Titerstellung verfährt man genau so wie bei der Ausführung der Analyse. Zur Stellung des Titors der Natriumsulfidlösung kann außer metallischem Zink (siehe oben) unter anderem auch Zinkoxyd ( $\text{ZnO}$ ), welches vorher ausgeglüht und im Exsikator erkalten gelassen wird, Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) oder Kaliumzinksulfat ( $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet werden. Das genannte Doppelsalz läßt sich sehr leicht in reinem Zustande darstellen und ist vollkommen luftbeständig.

<sup>2)</sup> Schaffner zieht einfach die für die Kupferfällung verbrauchte Anzahl von Kubikzentimetern von der Gesamtzahl ab, bei großen Cu-Mengen wird das zuerst fallende  $\text{CuS}$  abfiltriert. Dinglers polyt. Journ. 143 (1857) 263.

<sup>3)</sup> Jensch, Chem.-Ztg. 13 (1889) 465; Verfasser oxydiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

natürlich von der verbrauchten Menge Schwefelalkali die zur Schwefelung des Eisens nötige in Abrechnung zu ziehen.“

Einen großen Fortschritt in der Erreichung größerer Empfindlichkeit des Indikators bedeutet es wohl nicht, wenn Thum<sup>1)</sup> folgende Bereitungsweise des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  vorschlägt: Man löst 3 g Eisendraht in Salzsäure unter Erhitzen, führt das Eisenchlorür ( $\text{FeCl}_2$ ) durch Kochen mit etwas Salpetersäure in Chlorid über und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. Von der Lösung bringt man kurz vor der Verwendung stets die nämliche Tropfenzahl, 1—2 Tropfen, in 1 ccm von unverdünntem Ammoniak. Nach einigen Minuten ist das in Ammoniak suspendierte Eisenhydroxyd zum Gebrauch geeignet.

W. Minor<sup>2)</sup> findet das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  am empfindlichsten, wenn man es aus Eisenammoniumalaun darstellt, das man in Eisenchlorid überführt und dann mit Ammoniak fällt. Bei Anwendung eines aus käuflichem Eisenchlorid oder Eisennitrat dargestellten Präparats sind dieselben ungünstigen Beobachtungen gemacht worden wie bei altem Material. Streng<sup>3)</sup> bedient sich als Indikator eines mit Eisenchlorid getränkten Papiers. Barreswill<sup>4)</sup> verfährt ähnlich, indem er Scheibchen von Biskuitporzellan mit Eisenchlorid imprägniert. Donath und Hattensaur<sup>5)</sup> haben mit gutem Erfolge für Tüpfelproben eine tartroammoniakalische Ferrilösung benutzt, welche mit Zinksulfid nicht reagiert, aber durch Natriumsulfid geschwärzt wird.

A. Deus<sup>6)</sup> studiert die verschiedensten Salze zur Erkennung der Endreaktion und findet, daß ein mit *Kobaltchlorürlösung* imprägniertes getrocknetes Papier gut und scharf die Endreaktion angibt.

Künzel<sup>7)</sup> und C. Groll<sup>8)</sup> verwenden *Nickelchlorürlösung*, die auf einer Porzellanschale mit der zu titrierenden Lösung tropfenweise zusammengebracht wird. Bei einem Ueberschuß von Natriumsulfid färbt sich der Tropfen schwarz. Diese Methode ist, wie Groll bemerkt, zuerst im Erdmannschen Institut in Leipzig zur Anwendung gekommen. Fresenius<sup>9)</sup> benützt ein mit *Bleiacetat* getränktes Papier, Coda<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Thum, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 35 (1876) 225.

<sup>2)</sup> Minor, Chem.-Ztg. 13 (1889) 1566.

<sup>3)</sup> Streng, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 18 (1859) 16.

<sup>4)</sup> Barreswill, Journ. Pharm. Chim. [3], 32 (1857) 431.

<sup>5)</sup> Donath u. Hattensaur, Chem.-Ztg. 14 (1890) 323.

<sup>6)</sup> A. Deus, Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 465.

<sup>7)</sup> Künzel, Journ. f. prakt. Chem. 88 (1863) 488.

<sup>8)</sup> C. Groll, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 21.

<sup>9)</sup> Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Anal. 5. Aufl., 814, 6. Aufl. II, 369.

<sup>10)</sup> Coda, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 266; nach P. Williams, Chem.

*Nitroprussidnatrium*, das aber nicht empfindlich genug ist, Fr. Mohr<sup>1)</sup> eine *alkalische Bleitartratlösung*, von der er einen Tropfen auf Filterpapier bringt und daneben einen Tropfen der Lösung, O. Schott<sup>2)</sup> endlich bringt das unter dem Namen „Polkapapier“ zur Herstellung von Visitenkarten dienende Glanzpapier zur Anwendung, das mit einem Ueberzug von *Bleikarbonat* versehen und glatt gewalzt ist. Dasselbe Papier empfiehlt auch Henninger<sup>3)</sup>.

Ballard<sup>4)</sup> schlägt vor, einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein blankes *Silberblech* zu bringen, auf welchem 1 Teil  $\text{Na}_2\text{S}$  in 20000 Teilen Wasser noch nach 10—20 Sekunden eine deutliche Schwärzung hervorbringt, während Zinksulfid nicht einwirkt. Letzteres ist dann der Fall, wenn nicht zu viel freies Ammoniak zugegen ist<sup>5)</sup>.

Schröder<sup>6)</sup> empfiehlt *Thalliumpapier* bei folgenden Bedingungen: 1. großer und stets annähernd gleicher Gehalt an Chlorammonium, 2. geringer und stets annähernd gleicher Ueberschuß an freiem Ammoniak, 3. die zur Titerstellung benützte Zinklösung von bekanntem Gehalt muß ungefähr denselben Gehalt an Chlorammonium und Ammoniak haben wie die zu analysierende Flüssigkeit.

Prothière<sup>7)</sup> verwendet mit *Brechweinstein* getränktes Papier, das mit  $\text{Na}_2\text{S}$  erst reagiert, wenn dessen Menge 2—5 Tausendstel der Lösung beträgt.

Von allen diesen zur Erkennung der Endreaktion angegebenen Verfahren erfreut sich wohl das mit Polkapapier der weitesten Verbreitung<sup>8)</sup>; auch Eisenhydroxyd, nach der Vorschrift von Minor bereitet (siehe oben), wird noch vielfach in Belgien und Spanien benützt. Es ist selbstverständlich, daß das Auftreten der Endreaktion in der zu bestimmenden Zinklösung und in der zur Titerstellung der Natriumsulfidlösung verwendeten Zinklösung von be-

News 68 (1893) 236, können durch Bleilösung noch 0,000 0245 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 1 ccm, durch Nitroprussidnatrium 0,000 0982 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 1 ccm nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> Fr. Mohr, Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 2. Aufl., 377.

<sup>2)</sup> O. Schott, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 209.

<sup>3)</sup> Henninger, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 17 (1872) 112.

<sup>4)</sup> E. G. Ballard, Journ. Soc. Chem. ind. 16 (1897) 399.

<sup>5)</sup> Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Vieweg, Braunschweig 1901. 1. Bd. S. 336.

<sup>6)</sup> Schröder, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 41 (1882) 4; Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 262; Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 609.

<sup>7)</sup> Prothière, Journ. Pharm. Chim. [6] 15 (1902) 419.

<sup>8)</sup> Die Reihenfolge der Empfindlichkeit der angegebenen Reagentien ist nach Bragard: Th, Pb, Co, Ni, Fe, am langsamsten reagiert Nitroprussidnatrium [Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 46 (1887) 100].

kanntem Gehalt nur dann vergleichbar ist, wenn beide Lösungen dasselbe Volumen haben, weil die zur Hervorbringung der Endreaktion erforderliche Menge von Natriumsulfid dem Volumen der Flüssigkeit proportional ist, wie Laur<sup>1)</sup> feststellte und Hampe<sup>2)</sup> bestätigte. Darauf weist auch schon Barreswill<sup>3)</sup> hin, indem er sagt, daß es wesentlich sei zur Erhaltung übereinstimmender Resultate, stets dieselbe Menge von Wasser und Reagenzien anzuwenden und zum Versuch eine Quantität von dem Körper zu nehmen, die fast dieselbe Menge Zink (0,2 g) enthält, wie sie zur Titerstellung der Natriumsulfidlösung dient. Bei Gegenwart von Mangan fällt Barreswill dieses, indem er in die ammoniakalische Lösung Chlor einleitet.

C. Groll<sup>4)</sup> gibt eine Beschreibung der Ausführung dieser Methode, die von der Schaffnerschen schon darin abweicht, als er, wie bereits erwähnt, Nickelchlorür als Indikator anwendet. Das in dem Eisenoxydhydrat nach Auswaschen mit Wasser und Ammonflüssigkeit zurückbleibende Zink glaubt er vernachlässigen zu können, da dessen Menge „höchstens 0,3—0,5 % beträgt“ und nochmaliges Füllen die Methode verlängern würde. Wie schon Barreswill, so gibt auch Groll an, daß gleiche Volumina von Wasser und Reagenzien und annähernd gleicher Zinkgehalt des Titors und der Erzlösung notwendig sind. Bei einem Kupfergehalt bestimmt er vorher die zur Kupferfällung nötige Anzahl von Kubikzentimetern und zieht dieselben ab. Die zur Tüpfelprobe zu entnehmenden Proben müssen bei einem Kupfergehalt vorher filtriert werden. Bei größeren Kupfermengen fällt man diese aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Bei Anwesenheit von Mangan läßt man die ammoniakalische Lösung der Erze auf dem Wasserbade digerieren. „Das Mangan scheidet sich alsdann vollständig als Oxyd ab.“ — Bei dieser Art von Ausführung ist wohl keine große Genauigkeit zu beanspruchen, denn Hampe und Fraatz<sup>5)</sup> stellten eine Reihe von Versuchen an, aus denen hervorgeht, daß bei einer Fällung des Eisenoxydsalzes durch Ammoniak aus einer überschüssiges Zink enthaltenden Lösung eine Zinkmenge von annähernd  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes des vorhandenen Eisens unauswaschbar in dem Eisenoxydhydratniederschlag zurückbleibt. Die durch den Eisenoxydhydratniederschlag

<sup>1)</sup> Laur, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 35 (1876) 148, 173.

<sup>2)</sup> Hampe, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 25 (1878) 253.

<sup>3)</sup> Barreswill, loc. cit.

<sup>4)</sup> C. Groll, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 21.

<sup>5)</sup> Hampe u. Fraatz, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 25 (1878) 253; Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 354.

gebundene, also der Bestimmung entzogene Zinkmenge betrug 0,53 bis 2,27 % Zink bei einem wirklichen Zn-Gehalt von 40,25—50,03 %.

Eine andere Trennungsmethode beruht auf der basischen Fällung des Eisenoxydes mit essigsauerm Natron. Diesbezüglich sagt Fresenius<sup>1)</sup>: „Bei Analysen, bei welchen es nicht auf den höchsten Grad von Genauigkeit ankommt, kann man es bei einmaliger Fällung bewenden lassen. Bei sehr genauen Analysen aber empfiehlt es sich, den Niederschlag nach mäßigem Auswaschen wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen.“ Aus den Versuchen von Hampe und Fraatz ergibt sich, daß in allen Fällen nicht unbedeutliche Mengen von Zink (0,192—1,002 %) bei einem Zinkgehalt der Proben von 50,427—53,243 % und Anwendung von 1,2445—1,2489 g Substanz in die erste Eisenfällung eingehen und selbst die zweite noch bestimmbare Gehalt einschließt, sowie ferner, daß das Auswaschen mit saurem essigsauerm Ammon den Rückhalt von Zink erheblich herabmindert, gegenüber dem Auswaschen mit heißem Wasser. Man kann übrigens hieraus keinen großen Vorteil ziehen, da bei zu saurer Flüssigkeit das Filtrat anfängt, trübe durchzugehen und eisenhaltig wird.

Weitere Studien über die Mengen des bei der Fällung von Eisen mit Ammoniak mitgerissenen Zinks stellt D. Coda<sup>2)</sup> an, und gibt an, daß dieser Fehler gänzlich zu eliminieren ist, wenn Ammoniumsulfat zugegen ist. In diesem Falle reißt das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nicht Zn, sondern 3,5 % seines Gewichtes Ammoniumsulfat mit, doch müsse das Ammoniak  $\frac{1}{4}$  Ammoniumcarbonat enthalten. Diese Beobachtung fanden E. Prost und V. Haßreidter<sup>3)</sup> in ihren Versuchen nicht bestätigt (siehe auch S. 41).

Es liegt nun nahe, bei eisenhaltigen Erzen auch dem Titer eine annähernd gleiche Menge von Eisenoxydsalz zuzusetzen, welcher Vorschlag auch von Prost und Haßreidter in ihrer bereits erwähnten Arbeit gemacht wurde. Doch setzt dies wieder eine vorherige Bestimmung des Eisengehaltes voraus. Auf die ausführliche Arbeit der beiden genannten Autoren sei hier noch näher eingegangen. Sie studierten den Einfluß von Eisen, Tonerde, Kieselsäure, Blei, Kalk und Mangan. Den Resultaten ihrer Untersuchungen schickten sie zunächst eine kurze Beschreibung der Ausführung der Methode voraus, die in zweierlei Weise vorgenommen wird:

A. 2,5 g feingepulverter und bei 100° getrockneter Blende werden mit 10—12 ccm rauchender Salpetersäure zuerst kalt, dann in der

<sup>1)</sup> Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Anal. Bd. 1, 6. Aufl., S. 577.

<sup>2)</sup> D. Coda, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 266.

<sup>3)</sup> E. Prost u. V. Haßreidter, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 166.

Wärme behandelt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Hierauf wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockene abgedampft, der Rückstand wird mit 5 ccm Salzsäure befeuchtet und mit etwa 50—60 ccm warmem Wasser aufgenommen, erwärmt, bis alles bis auf ausgeschiedenen Schwefel und Gangart gelöst ist; in diese Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man wäscht die Sulfide mit 100 ccm  $H_2S$ -haltigem Wasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt werden. Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes gekocht, mit 10 ccm  $HCl$  + 5 ccm Salpetersäure (letztere zur Oxydation des Eisens) versetzt. Die Erzlösung wird in einen Halbliterkolben gebracht mit 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumkarbonatlösung versetzt, tüchtig umgeschwenkt und stehen gelassen. Mittlerweile bereitet man in einem Halbliterkolben eine ammoniakalische Zinklösung durch Auflösen einer dem Gehalt des Erzes entsprechende Menge chemisch-reinen Zinks in 5 ccm Salpetersäure und 20 ccm Salzsäure und übersättigt mit 100 ccm  $NH_3$  + 10 ccm kohlen-saures Ammon diese vorher auf ca. 300 ccm verdünnte Lösung. Man läßt gewöhnlich über Nacht stehen, füllt dann beide Halbliterkolben bis zur Marke, schüttelt gehörig um und filtriert die Erzlösung durch ein trockenes Filter. Zur Titration gelangen 100 ccm der Erzlösung = 0,5 g Erz.

B. Die andere Ausführungsart weicht von der eben beschriebenen dadurch ab, daß man statt 2,5 g 1,5 g Erz einwägt, und daß die Ammoniakkonzentration eine geringere ist. — Die von den Metallen der 5. und 6. Gruppe befreite Lösung wird mit 5 ccm  $HCl$  + 5 ccm  $HNO_3$  behandelt, in einen 600 ccm Kolben übergeführt und mit 60 ccm Ammoniak + 5 ccm kohlen-saurem Ammon gefällt. Zur Titrierung gelangen 200 ccm = 0,5 g Erz.

Prost und Haßreidter stellen sich Zinklösungen mit verschiedenem Eisengehalt her und bestimmen die Zinkverluste. Bei der Durchführung der ersten Methode erhielten sie folgende Resultate:

Eisen- gehalt %	Zinkgehalt			
	30 %	40 %	45 %	50 %
	Gefundene Menge			
10	29,95	39,9	44,9	49,85
20	29,55	39,45	44,40	49,40
30	29,15	39,20	44,20	49,00

Bei der zweiten Ausführungsart, geringerer Ammoniakkonzentration, ist der Fehler noch größer:

Eisen- gehalt %	Zinkgehalt			
	30 %	40 %	45 %	50 %
	Gefundene Menge			
10	29,40	39,28	43,83	48,84
20	28,75	38,18	42,84	47,56
25	28,30	37,66	42,10	46,92

Die genannten Verfasser betonen, daß Fällung der auf etwa 60<sup>o</sup> erwärmten Erzlösung, Zusatz von kohlensaurem Ammon, kräftiges Umschwenken zur möglichsten Zerteilung des Niederschlages, etwa 18 Stunden Stehenlassen nicht übersehbare Faktoren seien, welche den Zinkverlust auf ein Minimum bringen, so daß das unter A. beschriebene Verfahren für industrielle Zwecke genügen dürfte. Bei ganz genauen Analysen müßte dem Titer eine entsprechende Menge Eisen zugesetzt werden.

Was den Einfluß der Tonerde betrifft, so finden die Verfasser, daß dieselbe in demselben Sinne wirke wie Eisen.

Auch die Anwesenheit von Kieselsäure bedinge bedeutende Fehler, wenn dieselbe nicht durch wiederholtes Eindampfen mit Säure deshydratisiert und in die unlösliche Form überführt und diese dann vor Zugabe von Ammoniak abfiltriert worden sei, weil sonst das Zink wahrscheinlich in Form eines Zinkammoniaksilikates der Fällung entgeht.

So wurden bei einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt statt 40 % nur 37,12 % gefunden, als man derart verfuhr, daß man nach Lösung in Salzsäure nur einmal zur Trockene verdampfte, in HCl-haltigem Wasser aufnahm und ohne zu filtrieren mit NH<sub>3</sub> versetzte. Analysen, bei denen man das Blei mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat fällte, ein Verfahren, dessen man sich im inneren Dienst der Hütte zuweilen bedient, um die H<sub>2</sub>S-Fällung zu vermeiden, und wobei man das Blei gleichzeitig mit dem Eisen fällt, ergaben richtige Resultate. Kalk, der bei der Eisenfällung durch Ammoniak und Ammoniumkarbonat mitgefällt wird, reißt nach den Versuchen der Verfasser kein Zink mit. Weiterhin stellten die Verfasser vergleichende Versuche an über die Fällungsmethoden des Mangans. Hierzu wurde vorgeschlagen von Stadler <sup>1)</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, das sich nicht für geeignet erwies, weil dadurch auch Zink als Ammoniumphosphat gefällt wird, worauf bereits Blum <sup>2)</sup> aufmerksam machte.

<sup>1)</sup> Stadler, Journ. f. prakt. Chem. 91 (1864) 318; Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 213 u. 468.

<sup>2)</sup> Blum, Zeitschr. f. anal. Chem. 31 (1892) 60.

Brom erwies sich bei ihren Versuchen als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel ohne irgendwelche schädliche Beeinflussung der Titration. Wasserstoffsuperoxyd, das von verschiedener Seite <sup>1)</sup> zur Fällung von Mangan benutzt wurde, fällt das Mangan als  $5 \text{ MnO}_2 \cdot \text{MnO}$  von voluminöser Beschaffenheit. Der Niederschlag ist aber stets zinkhaltig. Nach Jannasch und Mc Gregory (loc. cit.) verhindere nur ein großer Ueberschuß an Ammoniak und Chlorammonium das Mitfallen von Zink. Auch E. Jensch <sup>2)</sup> stellte fest, daß der Niederschlag von Eisen, Tonerde und Mangan erhebliche Mengen von Zink zurückhalte und dadurch ein mehrfaches Wiederauflösen und Fällern unbedingt nötig mache (siehe auch die S. 33 zitierte Arbeit von E. Prost und V. Haßreidter).

W. Stahl <sup>3)</sup> veröffentlichte eine durchaus nicht einwandfreie Methode zur Untersuchung von manganhaltigen Zinkerzen, nach welcher das Erz in Salpetersäure gelöst und das Mangan durch  $\text{KClO}_3$  in Superoxyd übergeführt wird. Der Rest des Bleis wird aus dem Filtrat, das zuvor ammoniakalisch gemacht wurde, mittels Ammoniumphosphat entfernt. Dadurch wird aber Zink mitgefällt werden, weshalb eine solche Bleifällung nicht zweckmäßig ist. Die filtrierte Zinklösung wird mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und Bleipapier titriert. Kupfer wird kolorimetrisch bestimmt und dessen Menge vom Zink abgezogen.

Neuerdings beschäftigt sich auch Copalle <sup>4)</sup> mit den Zinkverlusten bei der Eisenfällung, ohne wesentlich Neues zu bringen. Die Verluste an Zink betragen bei einem Verhältnis von  $\text{Zn} : \text{Fe} = 1 : 8$  16 % Zn, bei  $\text{Zn} : \text{Fe} = 8 : 1$  1,1 %. Er empfiehlt den Eisenzusatz zum Titer und sagt, man könne den Fehler durch doppelte Fällung mit Ammoniak sehr reduzieren und durch einmalige Fällung mit Natriumacetat ganz vermeiden. Nach Hampe und Fraatz trifft letzteres nicht zu (siehe oben). Das Natriumacetatverfahren, das

---

<sup>1)</sup> G. Rosenthal, Dingers polyt. Journ. 225 (1877) 154 u. Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 364; C. Hanowsky, Repert. d. anal. Chem. 4 (1884) 220; A. Carnot, Bull. Soc. Chim. Paris [3], 1 (1889) 277; N. Mc Culloch, Chem. News 59 (1889) 35; J. J. Barlow, Chem. News 53 (1886) 41; E. Donath u. J. Jeller, Repert. d. anal. Chem. 7 (1887) 36; P. Jannasch u. Mc Gregory, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 43 (1891) 402; Donath, Chem.-Ztg. 15 (1891) 1085; Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3600; P. Jannasch u. R. Niederhofheim, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3945; P. Jannasch u. E. v. Cloedt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 405; P. Jannasch, ebenda 12 (1896) 134; C. Friedheim, Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 681; Donath, ebenda 44 (1905) 698.

<sup>2)</sup> E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 465.

<sup>3)</sup> W. Stahl, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 49 (1890) 5.

<sup>4)</sup> Copalle, Ann. Chim. anal. appl. 7 (1902) 94.

Cl. Winkler<sup>1)</sup> für die Schaffnersche Methode vorschreibt, hält Flath<sup>2)</sup> für zeitraubend. Die doppelte Eisenfällung genüge für technische Zwecke.

Kupfer fällt man in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat. Durch letzteres würde Blei nicht mitgefällt werden, es müßte also entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden. Außerdem fällt es später durch Ammoniak mit. Ist Kadmium zugegen, so leitet man Schwefelwasserstoff ein, da es durch Natriumthiosulfat nicht gefällt wird<sup>3)</sup>. Neuerdings empfiehlt O. Brunck<sup>4)</sup> die Fällung mit Natriumhydrosulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), wodurch metallisches Kupfer zinkfrei fällt.

Nach Franz Meyer<sup>5)</sup> wird 0,5 g in 10 ccm Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verjagt, Rückstand mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft, in Wasser aufgenommen mit Natriumthiosulfat 10 ccm gefällt<sup>6)</sup>, gekocht, filtriert. Filtrat mit 5 ccm  $\text{HNO}_3$  oxydiert, Eisen und Aluminium mit Ammoniak unter Erwärmen gefällt, nach dem Erkalten das Mangan mit 20 ccm Bromwasser oxydiert, dann filtriert, die Fällung mit 20 ccm  $\text{NH}_3$  und ebensoviel Bromwasser wiederholt, das Ganze auf 500 ccm gebracht und mit Natriumsulfid titriert.

Was die Aufschließung der Zinkerze betrifft, so handelt es sich im Zinkhüttenbetriebe zumeist um rohe und geröstete Blende, Galmei und Zinksilikat. Blende und Zinkspat werden am besten mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, der man sowohl zum besseren Aufschluß als auch zur Oxydation des stets vorhandenen Eisens etwas Salpetersäure oder einige Körnchen Kaliumchlorat zusetzt. Kieselgalmei und Willemit lassen sich durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure und Abdampfen zur Trockene mit Leichtigkeit aufschließen. E. Jensch<sup>7)</sup> führt nun allerdings eine steiermärkische zinksilikathaltige Blende an, bei der es nicht gelang, mit Säuren alles Zink in Lösung zu bringen, so daß in diesem Falle ein Schmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat vorgenommen werden mußte. Auch von

<sup>1)</sup> Winkler, Prakt. Uebungen in der Maßanalyse, 3. Aufl. Leipzig 1902.

<sup>2)</sup> Flath, Chem.-Ztg. 26 (1902) 611; siehe auch daselbst 27 (1903) 400.

<sup>3)</sup> Trennungsmethode des Kupfers von Kadmium. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 1 (1880) 952; E. Donath u. J. Mayrhofer, Zeitschr. f. anal. Chem. 20 (1881) 384.

<sup>4)</sup> O. Brunck, Ann. Chem. 327 (1903) 240.

<sup>5)</sup> F. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 391.

<sup>6)</sup> Kadmium fällt nicht mit, wie Meyer irrthümlich angibt; siehe auch H. Nissen u. B. Neumann, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1624.

<sup>7)</sup> E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1894) 155.

Waring<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß bei gewissen mexikanischen Zinkerzen — Willemit, Franklinit — die gewöhnlichen Aufschließungsmethoden versagen und diese mit Kaliumhydrosulfat aufgeschlossen werden müssen. Doch dürften solche Fälle nur sehr vereinzelt bleiben.

Jensch<sup>2)</sup> weist in einer weiteren Abhandlung darauf hin, daß es in manchen Fällen unthunlich sei, den Gesamtzinkgehalt der Wertberechnung zu Grunde zu legen, da sich das Zinksilikat der Metallgewinnung entzieht<sup>3)</sup>. Um nun in solchen silikathaltigen Erzen nur den oxydischen Zinkgehalt festzustellen, löst Jensch nicht in Säuren, sondern zieht mit Ammoniak aus, indem er in doppelter oder mehrfacher Einwage je 1 g des äußerst fein verriebenen Erzes 3mal mit etwa 200 ccm 25%igem Ammoniak je 10 Minuten kocht. Nach dem Erkalten wird nach Schaffner titriert unter Anwendung einer Eisenchloridlösung 1:20 als Indikator, von der ein Tropfen auf die Lösung geträufelt wird. Die Ränder des als zartes Häutchen auf der Lösung schwimmenden Eisenoxydes färben sich, sobald der Endpunkt der Titration erreicht ist, schwarz. Jensch schlägt noch vor, zur Oxydation des Eisens und Mangans Wasserstoffsperoxyd zu benutzen. Ein 5% übersteigender Tonerdegehalt erfordere mindestens eine 3malige Lösung des Ammoniakniederschlages.

Diese Methode ist aber, wie schon W. Minor<sup>4)</sup> viel früher zeigte, durchaus zu verwerfen. Denn soll in einem Erz der Gehalt an Schwefelzink bestimmt werden, so gelingt es nicht, das begleitende Zinksilikat ganz zu entfernen. Soll dagegen nur das Karbonat entfernt werden, so gibt auch hier die Methode keine Resultate, weil ein großer Teil des Zinksilikates mit in Lösung geht. Soll in einem Galmei außer dem Gesamtzinkgehalt noch der Gehalt an Blende oder kieselsaurem Zink besonders ermittelt werden, so verfährt man, wie Minor angibt, folgendermaßen: „Man bestimmt zuerst in einer Probe den Gesamtzinkgehalt durch Aufschließen mit Säure in gewohnter Weise. Eine zweite Probe kocht man mit verdünnter Natronlauge sorgfältig aus, wobei kohlen-saures und kieselsaures Zink in Lösung gehen, während Schwefelzink ungelöst zurückbleibt. Auf diese Weise wäre der Gehalt an Blende ermittelt. Zur Bestimmung des kieselsauren Salzes kocht man eine dritte Probe ca. 15 Minuten mit 50%iger Essigsäure.

1) Waring, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 4.

2) E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1894) 541.

3) Das ist nun Sache des Vertrages, in den meisten Fällen dürfte wohl der Gesamtgehalt maßgebend und daher zu bestimmen sein.

4) W. Minor, Chem.-Ztg. 13 (1889) 1670.

Es wird hierdurch nur das kohlen saure Zink extrahiert. Kieselzinkerz und Blende werden durch Essigsäure nicht zersetzt. Aus der Differenz der beiden letzten Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an Kieselzinkerz<sup>1)</sup>.

Brunlechner<sup>2)</sup> löst die Erze in Salpetersäure und  $\text{KClO}_3$  und hält es bei gerösteten Blenden für nötig, die Lösung abzugießen und den Rückstand nochmals mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  zu behandeln. Bei bleihaltigen Erzen dampft er die salpetersaure Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab. Auch Brunlechner nimmt zweimalige Eisenfällung vor.

Es ist von Interesse, daß die Ausführung der Zinkanalyse, wie sie Aarland<sup>3)</sup> 1879 beschreibt, prinzipiell dieselbe ist, wie sie auch heute noch vorgenommen wird. Er fällt aus der salzsauren Lösung zuerst mit  $\text{H}_2\text{S}$ , oxydiert mit Königswasser (10 ccm), trennt durch doppelte Fällung Eisen und Mangan, bringt das Filtrat auf 500 ccm und titriert mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , indem er als Indikator Bleipapier benutzt.

Die Ausführung der Analyse, wie sie nun in der Technik gebräuchlich, ist folgende<sup>4)</sup>: 0,5 g Substanz — wenn über 30 % Zink, sonst 1,0 g — im Kolben eingewogen, mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeköcht, bis Schwefelwasserstoff entwichen. Dann mit 10 ccm eines verdünnten Schwefelsäure- (1:2) Salpetersäuregemisches (7:3) abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen, abkühlen lassen, mit etwa 50 ccm heißem Wasser und wenn kupferhaltig mit 7 ccm Natriumthiosulfat (1:10) versetzen oder, wenn kadmiumhaltig mit  $\text{H}_2\text{S}$  fällen, bei den kupferhaltigen Proben aufkochen, bis kein  $\text{SO}_2$  mehr entweicht, sonst direkt in Erlenmeyerkolben filtrieren. Wenn kupfer-, mangan- oder kadmiumhaltig mit Bromwasser, Natriumperoxyd oder Wasserstoffperoxyd<sup>5)</sup> oxydieren und mit 20 ccm Ammoniak fällen, aufkochen, in Batterieglas filtrieren, Erlenmeyerkolben und Niederschlag 2mal auswaschen, Niederschlag mit heißer  $\text{HCl}$  in Erlenmeyerkolben zurücklösen, wieder — eventuell nach nochmaliger Oxydation — mit Ammoniak fällen, aufkochen, abfiltrieren, auswaschen. Flüssigkeit im Batterieglase mit kaltem Wasser auf

<sup>1)</sup> Man vergl. auch P. H. Walker u. H. Schreiber, Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 211.

<sup>2)</sup> Brunlechner, Oester. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 27 (1879) 445.

<sup>3)</sup> Aarland, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 270.

<sup>4)</sup> Nissenson u. B. Neumann, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1624; Nissenson u. Kettembeil, daselbst 29 (1905) 951.

<sup>5)</sup> Bromwasser verdient den Vorzug; vergl. Prost u. Haßbreidter, Jannasch, Carnot u. a.

$\frac{1}{2}$  Liter auffüllen, über Nacht stehen lassen. Die Titration geschieht mit einer Lösung von Natriumsulfid, die ungefähr 40 g in 1 Liter enthält. Außerdem wird ihr noch eine Messerspitze voll Natriumbikarbonat zugesetzt, um den Zerfall der Lösung nach der Gleichung  $S'' + H_2O = H_2S + O''$  zurückzudrängen. Bei 0,5 g Einwage entspricht 1 ccm ungefähr 2% Zn. Zur Titerstellung werden 2mal 0,2 bis 0,25 g chemisch-reines Zink in Batteriegläsern mit 12 ccm HCl (1:2 verdünnt) + 3 ccm  $HNO_3$  gelöst, verdünnt, mit 20 ccm Ammoniak versetzt, auf  $\frac{1}{2}$  Liter aufgefüllt und ebenfalls über Nacht stehen gelassen. Von diesen Titern wird der eine am Anfang, der andere am Ende einer Reihe von Analysen titriert, um eine Kontrolle darüber zu haben, daß man während der ganzen Reihe dieselbe Reaktion genommen hat<sup>1)</sup>. Zur Ausführung der Titration bedient man sich des Polkapapieres, auf das man einen mit einem Glasrohre der Flüssigkeit entnommenen Tropfen fallen läßt, bis 20 zählt, dann einen zweiten Tropfen auf dieselbe Stelle fallen läßt, ihn sofort wegnimmt, und sieht, ob der erste Tropfen sich als Fleck abhebt. Zur Kontrolle gibt man als Nachreaktion noch 0,2 ccm der Natriumsulfidlösung und wiederholt den Versuch. Die Reaktion muß dann entsprechend schärfer sein.

Als Schnellmethode<sup>2)</sup> empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: 1 g Blende, Galmei oder Zinkasche wird in einem Halbliterkolben mit 14 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des  $H_2S$ -Geruches erhitzt, mit 6 ccm  $HNO_3$  oxydiert und die Lösung auf Zusatz von 14 ccm  $H_2SO_4$  (1:2) 5—10 Minuten lang gekocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925), kocht auf, füllt zur Marke auf und filtriert 250 ccm ab und titriert.

Die Art der Ausführung unterscheidet sich von der, welche Prost und Haßreidter unter A angaben und die sie als für die Praxis hinreichend genau bezeichnen, dadurch, daß 1. die doppelte Eisenfällung hier vorgeschrieben ist, denn diese ist unter allen Umständen unerläßlich. Ich verweise nur auf die Angaben von Hampe und Fraatz (S. 33). Der Zinkverlust wird auch nicht herabgemindert durch eine höhere Ammoniakkonzentration, wie Prost und Haßreidter annehmen, denn dann wäre es ja nicht schwierig, den Verlust durch Auswaschen des Eisenniederschlages mit Ammoniak nahezu unendlich klein zu machen; 2. unterscheidet sie sich noch darin, daß bei der Titration ein großer Ammoniaküberschuß vermieden wird, und dies ist

<sup>1)</sup> Natriumsulfidlösung verändert sich sehr schnell an der Luft.

<sup>2)</sup> Nissenson u. Neumann, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1624.

ein wesentlicher Faktor, da die Reaktion auf Bleipapier bei größeren Mengen freien Ammoniaks eine sehr schlechte ist. Aus diesen Gründen ist die hier angegebene Methode entschieden der von Prost und Haßreidter vorzuziehen.

Es wurde, wie oben erwähnt, von Coda<sup>1)</sup> behauptet, daß bei Anwesenheit von Ammoniumsulfat das Eisenhydroxyd statt des Zinkhydroxydes Ammoniumsulfat mitreißt. Obwohl diese Beobachtung durch Nachprüfung nicht bestätigt werden konnte, wurde neuerdings wieder von verschiedenen Seiten der Meinung Ausdruck gegeben, daß die Anwesenheit von Ammoniumsulfat in der Probe einen Fehler bedinge, wenn nicht eine gleiche Menge des Salzes auch im Titer vorhanden wäre<sup>2)</sup>. Diesen Behauptungen fehlte allerdings immer die theoretische Begründung, die freilich kaum erbracht werden dürfte. Damit soll nun nicht etwa behauptet werden, daß molare Mengen von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid in ihrer neutralen Lösung in gleicher Weise dissoziiert sind, und gleiche Wasserstoffionenkonzentrationen infolge Hydrolyse zeigen. Aber dieser Umstand fällt in einer ammoniakalischen Lösung fort.

Um jedoch solchen Hypothesen einfach mit tatsächlich gefundenen Zahlen entgegen treten zu können, wurde auch eine Anzahl von Versuchen ausgeführt<sup>3)</sup>.

Es ergab sich für  $\frac{\text{Zn}}{\text{ccm Na}_2\text{S}}$ :

	in Königs- wasser		in Schwefel- säure
1	1,12765	1	1,12749
2	1,12758	2	1,12758
3	1,12761	3	1,12762
4	1,12763	4	1,12748

An freiem Ammoniak enthielt eine ganze Anzahl ausgeführter Proben stets nur ca. 1,06 g NH<sub>3</sub>.

*B. Die Ferrocyankaliummethode von Galetti und ihre Modifikationen.* Schon im Jahre 1864 veröffentlichte M. Galetti<sup>4)</sup> seine Me-

<sup>1)</sup> Coda, loc. cit., siehe S. 33.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. A. Deckers, Bull. Soc. Chim. Belge 20 (1906) 164.

<sup>3)</sup> Nissenson. Bisher noch nicht veröffentlichte Mitteilung.

<sup>4)</sup> M. Galetti, Bull. Soc. Chim. Paris [2], 2 (1864) 83.

thode zur volumetrischen Zinkbestimmung mittels Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung. Er fand, daß 1 Teil Zink als saures Ammoniaksalz in 300,000 Teilen Wasser durch Ferrocyankalium zu erkennen ist. Man stellt sich nach seinen Angaben eine Ferrocyankaliumlösung her, von welcher 1 ccm 0,01 g Zink entspricht durch Auflösen von 32,485 Krist. Ferrocyankalium ( $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ ) in 1 Liter Wasser. Von reichhaltigen Erzen verwendet man 0,5 g, von ärmeren 1 g. Das pulverisierte Erz wird in Königswasser gelöst, die Salpetersäure verjagt; bei Zinkblende verwendet man anfangs Salpetersäure allein. „Nachdem die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt worden ist, wird zur Abscheidung des Eisenoxydes Ammoniak im Ueberschuß hinzugefügt, einige Minuten lang zum Kochen erhitzt und in ein etwa 300 ccm fassendes Gefäß filtriert“<sup>1)</sup>. Hierzu bemerkt Braun<sup>2)</sup>, daß durch Kochen je nach der Konzentration alles oder ein Teil des Zinkoxydes ausfallen muß, das Auswaschen des Rückstandes sei nach Braun nicht mit ammoniakhaltigem Wasser, sondern mit gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit vorzunehmen. Nach Galetti wäscht man den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und titriert. Durch Umrühren und Erhitzen auf 40° wird das Absetzen des Niederschlages begünstigt. Das milchartige Aussehen bei einem geringen Ueberschuß an Ferrocyankaliumlösung bezeichnet der Verfasser als Endreaktion. Mit einer Mineralsäure anzusäuern sei nicht angängig, da diese die Reaktion verhindere, was man an der gelben Farbe der Flüssigkeit durch nicht umgesetztes Ferrocyankalium erkennen kann. Wie später de Koninck und E. Prost<sup>3)</sup> zeigten, hat dies aber eine andere Ursache.

In einer anderen Abhandlung<sup>4)</sup> gibt M. Galetti an, das Eisen mit essigsaurem Ammon zu fällen, den Niederschlag mit einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Ammon zu waschen, bei Anwesenheit von Mangan der ammoniakalischen Lösung 2 Tropfen Brom hinzuzufügen und 24 Stunden an der Luft stehen zu lassen, bevor man mit Essigsäure ansäuert. Als Indikator schlägt er eine angesäuerte Lösung von *Kupferoxydammoniak* vor, in die man mit dem Glasstabe eine kleine Probe bringt. In einer weiteren Abhand-

<sup>1)</sup> In einer weiteren Abhandlung, Bull. Soc. Chim. Paris [2], 9 (1868) 369, empfiehlt Galetti doppelte Eisenfällung und Zusatz von Brom bei Anwesenheit von Mangan (Dinglers polyt. Journ. 195 (1870) 257).

<sup>2)</sup> Braun, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 214.

<sup>3)</sup> De Koninck u. E. Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 460, 564.

<sup>4)</sup> M. Galetti, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 135.

lung<sup>1)</sup> folgen nähere Angaben über die Menge von essigsäurem Ammon zur Verhinderung der Fällung des Zinks bei der Eisenfällung: Zu diesem Zwecke bringt man, nachdem man die Lösung mit 30 ccm Ammoniak ammoniakalisch gemacht hat, den Kolben wieder aufs Feuer, läßt aufkochen und sättigt mit reiner Essigsäure, bis vollständige Neutralität hergestellt ist. Hierauf schüttet man die Mischung in das Fällungsgefäß, in welches ein Deziliter saures essigsäures Ammon gebracht worden ist, das aus 20 ccm  $\text{NH}_3$ , 15 ccm Essigsäure und 65 ccm Wasser dargestellt ist. Man wäscht den Kolben mit kochendem destilliertem Wasser aus, bis man das Volumen eines halben Liters erreicht hat und titriert.

C. Fahlberg<sup>2)</sup> führt die Titration des Zinks mit Ferrocyankalium in salzsaurer Lösung aus, da Ferrocyanmangan löslich, Ferrocyanzink dagegen in Salzsäure unlöslich sei. Als Indikator benützt er *Urannitrat*. Entgegen diesen Angaben Fahlbergs fand R. W. Mahon<sup>3)</sup>, daß Mangan auch in salzsaurer Lösung durch Ferrocyankalium mit niedergeschlagen wird, selbst bei größerem Zusatz von Salzsäure, er empfiehlt, das Zink aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen und die salzsaure Zinklösung zur Titration zu bringen.

Obwohl die durch Fällung eines Zinksalzes mit Ferrocyankalium entstehende Verbindung in ihrer Zusammensetzung schon lange Zeit vorher bekannt und von Mosander<sup>4)</sup> beschrieben war, nahmen Galetti und nach ihm Fahlberg an, daß der entstehende Niederschlag Zinkferrocyanid  $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$  sei. Ersterer erklärte sich den Mehrverbrauch an Ferrocyankalium, als solches zur Bildung des Salzes nötig wäre, mit der Unreinheit dieses Reagens. Zulkowsky<sup>5)</sup> erkennt, daß der Niederschlag ein Doppelsalz von Kaliumzinkferrocyanid ist und stellt fest, daß dieser Niederschlag verschiedene Zusammensetzung hat, je nach der Art und Weise, wie man bei der Fällung verfährt. Bei zunehmendem Säuregehalt oder Verdünnung der Zinklösung vermindert sich die Menge der verbrauchten Ferrocyanürlösung. Zulkowsky gibt dem in der Wärme erhaltenen Niederschlag die

<sup>1)</sup> Galetti, Konf. Ref. Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875) 189.

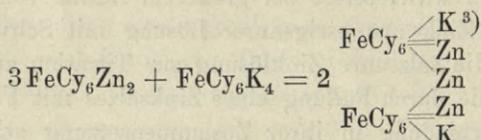
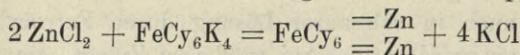
<sup>2)</sup> C. Fahlberg, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 379.

<sup>3)</sup> R. W. Mahon, Amer. Chem. Journ. 4 (1882) 53; Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 246.

<sup>4)</sup> Mosander, Handb. d. reinen u. angew. Chemie 1848, S. 586; Reindel, Dinglers polyt. Journ. 190 (1868) 395; Wyruboff, Ann. de Chim. et Phys. [5], 8 (1876) 444.

<sup>5)</sup> Zulkowsky, Dinglers polyt. Journ. 249 (1883) 175.

Formel  $K_{16}Zn_{20}(Fe_2Cy_{12})_7$  und die Formel  $K_{12}Zn_{12}(Fe_2Cy_{12})_5$  dem in der Kälte in Anwesenheit eines Ueberschusses von Ferrocyankalium erhaltenen, die nun allerdings falsch sind. Als Indikator wendet er *Ferrichlorid* an und macht damit Tüpfelproben. Bragard<sup>1)</sup> gibt dem Niederschlage die Formel  $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ , wenn die Reaktion beendet ist, sobald aber Zink im Ueberschusse vorhanden ist, habe der Niederschlag die Zusammensetzung von  $K_4Zn_{10}(Fe_2Cy_{12})_3$ . Letztere Formel ist, wie de Koninck und E. Prost<sup>2)</sup> nachwiesen, nicht richtig. Einem eingehenden Studium der Methode von Galetti unterworfen sich die zuletzt genannten Forscher. Sie stellten sich zunächst die Aufgabe, die Zusammensetzung des Niederschlages unzweifelhaft festzustellen. Auf Grund ihrer Beobachtungen glaubten sie, daß, sobald man Ferrocyanzink in die Zinklösung gießt, sich in der ersten Phase Ferrocyanzink bildet, daß im weiteren Verlaufe mit dem noch zugesetzten Cyanid sich mehr oder weniger rasch das Doppelsalz bildet.



Solange die Umsetzung aber nicht vollendet, wenn man also mit der Vornahme der Tüpfelprobe nicht lange genug gewartet hat, reagiert das Kaliumferrocyamid noch mit dem Urannitrat. Andere Versuche aber führten sie zu der Annahme, daß sich von vornherein Doppelferrocyanzink bilde, das zuerst in einer Modifikation vorliege — und zwar solange es noch gallertartig ist, in der es reaktionsfähig ist, und mit dem Urannitrat zu reagieren vermag, sich aber alsbald molekular ändert (polymerisiert). Jedenfalls ist die Reaktion mit Urannitrat erst dann eine definitive und auch nach langem Warten noch auftretende, wenn der Niederschlag das Doppelsalz repräsentiert. Ein größerer Zusatz von Ferrocyanzink, als zur Bildung dieses Doppelsalzes notwendig ist, tritt mit diesem in keine weitere Reaktion. Der Niederschlag, in Gegenwart eines Zinküberschusses gebildet, enthält stets eine gewisse Menge Ferrocyanzink. Daraus geht nun hervor, daß es

<sup>1)</sup> Bragard, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 46 (1887) 100.

<sup>2)</sup> De Koninck u. E. Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 460, 564; Rev. chim. analyt. appl. 5 (1897) 423.

<sup>3)</sup> F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie. Deuticke, Leipzig. 1. Bd., 1904, S. 131.

besser ist, so zu arbeiten, daß Ferrocyanalkium immer im Ueberschusse ist, was man bei Rücktitrierung des überschüssigen Ferrocyanalkiums ermöglichen kann. Will man diese umgehen, so müßte man in der Wärme titrieren (siehe S. 48), da dann die Umwandlung des Niederschlages viel rascher erfolgt. De Koninck und Prost titrieren mit einer Zinklösung zurück. Ferner studierten dieselben Autoren den Einfluß von Ammoniumchlorid und Salzsäure. Beide erfordern eine größere Menge von Ferrocyanalkium. Die zur Fällung des Eisens und Mangans nötige Oxydation durch  $\text{HNO}_3$  oder Brom hat zur Folge, daß auch ein Teil der Ferrocyanalkiumlösung oxydiert wird. Durch einen Zusatz von Natriumsulfit vor der Titration können die hierdurch bedingten Fehler behoben werden. Zuletzt bemerken die Verfasser, daß diese Methode nach ihren Ausführungsbestimmungen eine ebenso große Zuverlässigkeit besitze wie die Schaffnersche.

Ohne weitere Bedeutung dürfte wohl ein Vorschlag von Stone<sup>1)</sup> bleiben, Mangan und Zink mit Ferrocyanalkium zusammen zu bestimmen und Mangan für sich mit Permanganat.

Während de Koninck und Prost mit Zinksulfat zurücktitrieren, will Renard<sup>2)</sup> dies mit Permanganat und zwar nach Abfiltrieren des Kaliumzinkferrocyanides tun. Renard hält den Niederschlag für Zinkferrocyanid, auf welchen Irrtum Reindel<sup>3)</sup> aufmerksam macht.

E. H. Miller und Hall<sup>4)</sup> stellten fest, daß die Gegenwart von Calciumchlorid, Aluminiumsulfat, Ammoniumchlorid, Säuren, besonders Salzsäure, zu hohe Resultate bedinge.

Waring<sup>5)</sup> kommt nach einer eingehenden Prüfung zu folgenden Ergebnissen, die größtenteils nur Bestätigungen der von de Koninck und Prost bereits erhaltenen Resultate sind. Zu niedrige Werte werden erhalten, wenn: 1. die Verdünnung zu groß ist, 2. zu schnell titriert wird, besonders in kalter Lösung. Zu hohe Werte ergeben sich: 1. wenn organische Säuren zugegen sind, 2. wenn Zersetzung bzw. Oxydation des Ferrocyanalkiums durch Chlor, Brom, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd eintreten kann, 3. durch ungewöhnlich großen Säureüberschuß. Bei Gegenwart von Kadmium verwirft Wa-

<sup>1)</sup> Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 473.

<sup>2)</sup> Renard, Compt. rend. 67 (1868) 450.

<sup>3)</sup> Reindel, Dinglers polyt. Journ. 190 (1868) 395.

<sup>4)</sup> E. H. Miller u. Hall, Columbia School of Mines Quarterly 21 (1900) 267.

<sup>5)</sup> Waring, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 4.

ring das Einleiten von Schwefelwasserstoff, da stets Zink mitfalle. Am besten sei die Entfernung des Kadmiams durch Aluminium, das überhaupt die ganze Bleigruppe ausfalle. Ein Ueberschuß an Oxydationsmitteln sei durch Natriumsulfit zu entfernen. Die Titration wird mit einer Lösung vorgenommen, die 21,63  $K_4FeCy_6$  und 7 g  $Na_2SO_3$  im Liter enthält. Vor jeder Ammoniakfällung setzt Waring Chlorammonium hinzu, Kupfer wird mit reinem Blei gefällt.

Die Titration des Zinks in ammoniakalischer Weinsäurelösung vorzunehmen, wurde zuerst von Giudice<sup>1)</sup> vorgeschlagen, von Bragard<sup>2)</sup> näher untersucht. Bei diesem Verfahren wird das Eisen nicht vorher entfernt, da es in dieser Lösung mit dem Ferrocyankalium nicht reagiert, beim Ansäuern erst dann, wenn das Zink völlig ausgefällt ist. Es dient also nach dem Ansäuern als Indikator.

Donath und Hattensaur<sup>3)</sup> unterzogen das Verfahren einer weiteren Prüfung und fanden die Einwendungen Bragards gegen dasselbe nicht bestätigt. Der in einer solchen Lösung entstehende Niederschlag hat die Zusammensetzung:  $Zn_2FeCy_6 + 3 NH_3 + H_2O$ . Die Genannten stellten fest, daß die Fällung des Zinks durch Weinsäure in keiner Weise beeinflußt werde, während Eisen, wie bekannt, nicht reagiert. Ein geringer Ueberschuß von Ammoniak sei ohne irgend einen erheblichen Einfluß auf die Ausfällung des Zinks. Selbst ein großer Ueberschuß von Ammoniak erhöhe die zur Ausfällung des Zinks nötige Menge von Ferrocyankalium nicht erheblich. Je weniger überschüssiges Ammoniak die Flüssigkeit enthält und je heißer sie ist, desto weniger schleimig, desto körniger ist der entstehende Niederschlag, desto schärfer erkennt man die Beendigung der Zinkfällung. Diese Erkennung gelingt dann besonders scharf, wenn man einen Tropfen der eisenhaltigen Flüssigkeit samt suspendiertem, weißem Niederschlage mit einem Tropfen Essigsäure auf einer Porzellanschale zusammenbringt, wobei je nach der Menge des Ferrocyankaliumüberschusses entweder eine blaugüne oder blaue Färbung auftrete. So lang aber noch unausgefälltes Zink in der Lösung vorhanden ist, tritt beim Ansäuern mit Essigsäure auf keinen Fall eine Färbung durch Fällung des gelösten Eisens ein. Säuert man mit Salzsäure an, so entsteht bei nicht vollständiger Fällung des Zinks eine bläuliche Färbung des weißen Zinkniederschlages. — Bei einem Gehalt an Mangan ist nun dieses Verfahren nicht anwendbar.

<sup>1)</sup> Giudice, Giorn. Farm. Chim. 32 (1883) 337 u. Chem.-Ztg. 6 (1882) 1034.

<sup>2)</sup> Bragard, Inaug.-Dissert. Berlin 1887; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. (1887) 100.

<sup>3)</sup> Donath u. Hattensaur, Chem.-Ztg. 14 (1890) 323.

Voigt<sup>1)</sup> gibt als Bedingung für die glatte Ausführung der Methode an: möglichst geringer Ueberschuß von Ammoniak, da sonst bei der Reaktion die Farbe undeutlich und graugrünlich statt blau wird.

Moldenhauer<sup>2)</sup> titriert nicht aus ammoniakalisch weinsaurer, sondern nur aus ammoniakalischer Lösung. Hierbei gestaltet sich das Verfahren insofern anders, als das Eisen ausfällt. Als Indikator benützt Moldenhauer ein zur Hälfte mit *Kupfervitriol* getränktes Filtrierpapier, bringt einen Tropfen der Lösung auf die ungetränkte Hälfte, dort wo der Tropfen in die andere Hälfte eindringt, entsteht ein roter Strich, wenn ein Ueberschuß von Ferrocyankalium vorhanden ist. Bei manganhaltigen Erzen stellt sich derselbe eine schwefelsaure Lösung her, macht ammoniakalisch, bringt sie auf ein bestimmtes Volumen, bestimmt in der einen Hälfte Mangan und Zink zusammen mittels Ferrocyankalium, in der anderen Hälfte nach Ansäuern mit  $H_2SO_4$  und Zugabe von ZnO das Mangan durch Titrieren mit Permanganat.

Diese Methode, das Zink in ammoniakalischer Lösung zu titrieren, war bereits von Renard angegeben worden.

In einer zweiten Abhandlung<sup>3)</sup> schlägt Moldenhauer einen anderen Weg ein, er fällt das Mangan mit Natriumphosphat; 2,5 g Erz werden in Salzsäure gelöst, mit etwas  $HNO_3$  oxydiert, auf 250 ccm verdünnt. 50 ccm hiervon werden mit 10 ccm  $NH_3$ , 5 g Chlorammonium und 5 ccm einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt und erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 1, höchstens 2 ccm einer 10%igen Natriumphosphatlösung hinzu und titriert. In anderen 50 ccm der Erzlösung wird nach Zusatz von 25 ccm  $NH_3$  sofort titriert, wobei durch das Mangan ein Mehrverbrauch veranlaßt wird.

L. Blum<sup>4)</sup> weist auf den durch die Anwesenheit von Mangan bedingten Fehler bei der Methode von Donath und Hattensaur hin, der auch nicht umgangen wird, wenn man nach Moldenhauer Natriumphosphat hinzufügt, da sich das Manganphosphat in einer Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit löst, und ferner ist ein Zusatz von Natriumphosphat nicht zulässig, weil Zink hierdurch gefällt wird. Er schlägt Oxydation des Mangans mit Brom und Fällung mit  $NH_3$  vor.

<sup>1)</sup> Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 307.

<sup>2)</sup> Moldenhauer, Chem.-Ztg. 13 (1889) 1220.

<sup>3)</sup> Moldenhauer, Chem.-Ztg. 15 (1891) 223.

<sup>4)</sup> L. Blum, Zeitschr. f. anal. Chem. 31 (1892) 60.

Ferner sei noch auf eine Veröffentlichung von Murmann<sup>1)</sup> hingewiesen, der im allgemeinen nach de Koninck und Prost verfährt, den Indikator, *Uranylchlorid*, sofort in die Lösung einträgt, in der Siedehitze mit Ferrocyankalium im Ueberschusse fällt und dieses mit einer Zinklösung zurücktitriert.

Im hiesigen Laboratorium<sup>2)</sup> wird nun die Ferrocyanmethode in angesäuerter Lösung derart ausgeführt<sup>3)</sup>, daß man direkt mit Ferrocyankalium nur bis zum Auftreten der Endreaktion titriert und nicht, wie de Koninck und Prost angeben, mit einem Ueberschuß versetzt und mit einer Zinklösung zurücktitriert. Dadurch wird es auch überflüssig, das zur Oxydation von Eisen und Mangan zugesetzte Oxydationsmittel vor der Titration mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unschädlich zu machen. Die Auflösung und Fällung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe geschieht so, wie es bei der Schaffnerschen Methode beschrieben wurde. Es wird 0,5 g Substanz, bei zinkarmen Erzen 1 g eingewogen, mit 7 ccm konz. HCl zur Verjagung des  $\text{H}_2\text{S}$  aufgeköcht, dann mit 10 ccm eines Gemisches von 7 T. verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) und 3 T. Salpetersäure abgeraucht bis  $\text{SO}_3$ -Dämpfe entweichen, in heißem Wasser aufgenommen, mit Natriumthiosulfat oder wenn kadmiumhaltig mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, filtriert, mit Bromwasser oxydiert und nun die Eisenfällung mit einer eben hinreichenden Menge von  $\text{NH}_3$  vorgenommen, die Fällung wiederholt und in einen Erlenmeyer filtriert über Nacht stehengelassen, damit möglichst viel  $\text{NH}_3$  verdunstet. Das Titerzink wird mit 10 ccm verdünnter HCl gelöst, auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm Ammoniak versetzt und ebenfalls über Nacht in der Wärme stehen gelassen. Die Analyse und Titer werden am nächsten Tag vor dem Titrieren mit 10 ccm verdünnter HCl versetzt, gut aufgeköcht und heiß titriert (siehe S. 45).

Als Indikator wird entweder eine 1%ige *Urannitratlösung* oder eine *Ammoniummolybdatlösung*, die 9 g im Liter enthält, verwendet. Da die Umsetzung nicht sofort vor sich geht, muß stets vor der Probenahme eine Zeitlang unter Umschütteln gewartet werden. Als Nachreaktion wird 0,2 ccm zugesetzt.

In Amerika ist zumeist die Ferrocyanmethode in Anwendung, und zwar nach einem Verfahren von Schulz und Low<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Murmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 174.

<sup>2)</sup> Zentrallaboratorium der Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation in Stolberg.

<sup>3)</sup> Nissenson u. Kettembeil, Chem.-Ztg. 29 (1905) 953.

<sup>4)</sup> Schulz u. Low, Chem. News 67 (1893) 5 u. 17.

Als die Colorado Scientific Society in Pueblo<sup>1)</sup> sich die Aufgabe stellte, die beste Zinkbestimmung zu ermitteln, und zu diesem Zwecke eine Reihe schwieriger Analysen von bekannten amerikanischen Hüttenchemikern nach verschiedenen Methoden ausführen ließ, erwies sich diese Methode als die beste von den dort gebräuchlichen. Nur kadmiurnhaltige Erze geben ein zu hohes Resultat. L. G. Eakins<sup>2)</sup> prüfte die Methode nach und erhielt sehr gute Resultate. Man löst 1 g Erz in mit  $\text{KClO}_3$  gesättigter Salpetersäure, fügt 7 g Chlorammonium hinzu, ferner 15 ccm Ammoniak, 25 ccm heißes Wasser, kocht 1 Minute lang, filtriert, wäscht mit einer 1%igen Chlorammoniumlösung aus und fällt Kupfer durch 40 g Probierblei und 55 ccm starker Salzsäure, filtriert und titriert mit Ferrocyankalium unter Anwendung von *Uranacetat* als Indikator.

Von Eilers<sup>3)</sup> wurden 1893 die in Amerika üblichen maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Zinks in Zinkerzen zusammengestellt. Dazu gehören die von Eakins und die von Schulz und Low. Die dort angeführte Methode von W. Jones ist der von Schulz und Low sehr ähnlich, nur setzt Jones, um noch vorhandenes Chlor zu zerstören, zu der heißen Lösung etwas schweflige Säure.

Als vierte Methode wird dort die von Handkins erwähnt. Es ist ebenfalls der Hauptsache nach die Methode von Schulz und Low, nur entfernt Handkins Mangan dadurch, daß er zur ammoniakalischen Lösung 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

Knight verfährt ebenso; auch die als Methode von Max Jaye bezeichnete unterscheidet sich durch nichts von der von Schulz und Low, wie diese von Eakins beschrieben wurde. Mentzel fällt Kupfer mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert mit Ammoniak, säuert mit 4—6 Tropfen Schwefelsäure an und fällt aus dieser schwach sauren Lösung das Zink als Sulfid, das er in Salzsäure löst und mit Ferrocyankalium titriert.

Schließlich wird von Eilers noch ein Verfahren von Hahn angeführt. Dieser löst das Erz 0,5 g in einem Gemisch von 2 ccm  $\text{HNO}_3$ , 3 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 6 ccm Salzsäure und dampft zur Trockene. Neutralisiert die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fällt das Eisen mit basischem Bleikarbonat, titriert das Mangan mit  $\text{KMnO}_4$  und fällt im Filtrat das Kupfer mit Blei. Das Zink wird mit Ferrocyankalium maßanalytisch bestimmt.

<sup>1)</sup> Report of the technical Determination of Zinc Color. Scient. Soc. Pueblo 1892, Juni.

<sup>2)</sup> L. G. Eakins, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 51 (1892) 455.

<sup>3)</sup> Eilers, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 52 (1893) 337.

Auch H. S. Pattinson und G. C. Redpath<sup>1)</sup> geben der Methode von Schulz und Low wegen ihrer raschen Ausführbarkeit den Vorzug bei einem Vergleich derselben mit der von v. Berg<sup>2)</sup> und der von Lewis<sup>3)</sup> empfohlenen. Sie ändern sie nur insofern ab, als sie das Erz zuerst nur in Salzsäure lösen und dann Salpetersäure hinzugeben und ferner den Eisenniederschlag nochmals in Salzsäure auflösen, zur Trockene eindampfen und hierauf ein zweites Mal fällen<sup>4)</sup>.

*C. Andere maßanalytische Methoden.* Neben der Schwefelnatrium- und Ferrocyanalkaliummethode gibt es nun eine ganze Reihe anderer volumetrischer Methoden, von denen sich doch keine in der Technik zu behaupten wußte.

Balling<sup>5)</sup> fällt das Zink aus neutraler Lösung mit Natriumsulfid und erkennt den Ueberschuß des letzteren mit Phenolphthalein. Die Neutralisation vor der Titration nimmt er mit Rosolsäure als Indikator vor. Ist Eisen zugegen, so wird dieses nach vorangehender Oxydation mit Baryumkarbonat entfernt.

C. Mann<sup>6)</sup> machte den Vorschlag, das Schwefelzink mit feuchtem Chlorsilber umzusetzen ( $\text{ZnS} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Ag}_2\text{S}$ ) und das Chlorzink nach Volhard zu titrieren. Er leitet in die essigsäure Lösung  $\text{H}_2\text{S}$ , verjagt nach vollendeter Fällung den Ueberschuß von  $\text{H}_2\text{S}$  durch Kochen, dekantiert ab und bringt das  $\text{ZnS}$  schließlich auf das Filter. Nach dem Waschen wird der Niederschlag samt dem Filter in ein Becherglas gebracht, hierzu feuchtes Silberchlorid im Ueberschuß und

<sup>1)</sup> H. S. Pattinson u. G. C. Redpath, Journ. Soc. Chem. Ind. 24 (1905) 228.

<sup>2)</sup> v. Berg, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 512; siehe S. 75.

<sup>3)</sup> Lewis, Analyst 28 (1903) 93; siehe S. 102.

<sup>4)</sup> Mitteilungen über die Ferrocyanalkaliummethode haben noch gemacht: Lyte, Chem. News 31 (1875) 222, 36 (1877) 89; Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875) 343; Blum, ebenda 29 (1890) 271; Dougherty, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 306; B. C. Hinmann, Chem. News 67 (1893) 30; E. H. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. 18 (1896) 100; G. C. Stone u. D. A. van Ingen, ebenda 19 (1897) 542; E. H. Miller u. J. A. Matthews, ebenda S. 547; A. H. Low (technische Bestimmungsmethoden), ebenda 22 (1900) 198; E. H. Miller u. J. L. Danziger, ebenda 24 (1902) 823; E. H. Miller u. W. J. Falk, ebenda 26 (1904) 952. — Die vor kurzem veröffentlichte Prüfung der Ferrocyanidmethode von W. H. Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 205, kann hier nicht mehr besprochen werden; es sei nur erwähnt, daß nach Seaman mit der Ferrocyanidmethode der Zn-Gehalt von Erzen mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann, als bei Anwendung gravimetrischer Methoden. Vergl. ferner Stone u. Waring, ebenda S. 262.

<sup>5)</sup> Balling, Chem.-Ztg. 7 (1883) 453.

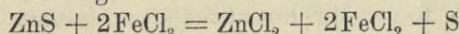
<sup>6)</sup> C. Mann, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 163.

30—40 ccm Wasser zugesetzt und gekocht, bis über dem Rückstand die Flüssigkeit klar geworden. Schließlich werden noch 5—6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. In einigen Minuten ist so die Umsetzung vollendet, man filtriert ab, wäscht aus und titriert mit Rhodanammonium.

Statt Zinksulfid mit Silberchlorid umzusetzen, kann dies nach C. A. M. Balling<sup>1)</sup> mit Silbernitrat und essigsaurem Natron durch längeres Kochen geschehen. Hierbei wird eine Silberlösung von bekanntem Gehalt angewendet und diese nach dem Abfiltrieren vom Silbersulfid mit Rhodankalium zurücktitriert.

Umständlicher ist das von J. B. Schöber<sup>2)</sup> vorgeschlagene Verfahren, das darauf beruht, mit einer überschüssigen Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalt das Zink zu fällen, im Filtrat eine bekannte Silberlösung hinzuzufügen und den Ueberschuß dieser Lösung mit Rhodan zu titrieren.

Nach Schwarz<sup>3)</sup> läßt man das auf gewöhnlichem Wege gefällte ZnS nach der Gleichung:



auf Eisenchlorid einwirken und titriert mit Permanganat das Eisenchlorür.

v. Berg<sup>4)</sup> bestimmt auf einen Vorschlag von Ostwald das Schwefelzink jodometrisch, indem er auf frisch gefälltes Schwefelzink eine Jodlösung von bekanntem Gehalt und verdünnte Salzsäure einwirken läßt ( $\text{ZnS} + 2\text{HCl} + 2\text{J} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{HJ} + \text{S}$ ).

Die unverbrauchte Jodmenge wird zurücktitriert. Damit der sich ausscheidende Schwefel nicht ZnS einschließt und der Reaktion entzieht, wird das Schwefelzink vorher durch Schütteln in einer Stöpselflasche in möglichst feine Verteilung gebracht.

Die gleiche Methode wurde von Pouget<sup>5)</sup> in ähnlicher Weise wieder aufgenommen. Er fällt das Zink aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, verjagt den Ueberschuß an letzterem und läßt hierauf durch eine bestimmte Menge zugesetzter Jodlösung die Umsetzung vor sich gehen. Der ausgeschiedene Schwefel schließt ZnS ein und entzieht dieses der Umsetzung, weshalb Müller (siehe unten) erst das ZnS in Salzsäure löst.

<sup>1)</sup> C. A. M. Balling, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 40 (1881) 17. Vergl. auch Mohr, Dinglers polyt. Journ. 148 (1858) 113.

<sup>2)</sup> J. B. Schöber, Bayr. Industr.- u. Gewerbeblatt 1878, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 467.

<sup>3)</sup> Schwarz, Anleit. z. Maßanalyse. Nachtrag. Braunschweig 1853, S. 29.

<sup>4)</sup> v. Berg, Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 23.

<sup>5)</sup> Pouget, Compt. rend. 129 (1899) 45.

P. Knaps<sup>1)</sup> setzt zur Vermeidung des Zusammenballens von Schwefel und Schwefelzink vor dem Fällen der Zinklösung Chlorbaryum und Natriumsulfat hinzu. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein, entfernt nach beendeter Fällung den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen, bis ein darüber gehaltenes Bleipapier nicht mehr gebräunt wird, läßt erkalten, setzt einen Ueberschuß von Jodlösung hinzu, schüttelt 1—2 Minuten und titriert. Mangansalze beeinträchtigen, wenn keine Fällung eintritt, die Reaktion nicht. Salpetersaure Salze dürfen nicht zugegen sein. Die von Pouget und Knaps angegebene Methode ist nach Küster und Fr. Abegg als vollkommen unbrauchbar zu verwerfen<sup>2)</sup>. Dasselbe gilt auch von dem ursprünglichen Verfahren von v. Berg.

J. A. Müller<sup>3)</sup> hat in neuester Zeit die Methode von Pouget modifiziert, indem er das Zinksulfid in überschüssiger Salzsäure in Gegenwart einer genügenden Menge Wasser auflöst und darauf den gebildeten Schwefelwasserstoff durch Jod bestimmt.

Meade<sup>4)</sup> setzt zur ammoniakalischen Zinklösung Natriumarseniat, filtriert vom Ca- bzw. Mg-arseniat ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Das dadurch ausgefällte Zinkammoniumarseniat wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und die Arsensäure jodometrisch bestimmt.

Benedikt und Cantor<sup>5)</sup> titrieren eine stark verdünnte Zinklösung mit Phenolphthalein und Natronlauge bis zum intensiven Rot, fügen noch einige Kubikzentimeter NaOH zu, kochen einige Minuten und titrieren mit Salzsäure zurück.

K. Dementjew<sup>6)</sup> löst die Zinkverbindung in Natronlauge, verdünnt und teilt die Lösung in zwei gleiche Teile. In dem einen bestimmt er die Summe der Basen unter Anwendung von Tropaeolin OO als Indikator, wobei der Uebergang von Gelb in Rot die freie Säure anzeigt. In der anderen Hälfte titriert er das Aetznatron mit Hilfe von Phenolphthalein. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt die Menge des Zinks.

Barthe<sup>7)</sup> titriert eine saure Zinksulfat- oder Nitratlösung mit

<sup>1)</sup> P. Knaps, Chem.-Ztg. 25 (1901) 539.

<sup>2)</sup> Küster u. Fr. Abegg, Chem.-Ztg. 26 (1902) 1129.

<sup>3)</sup> J. A. Müller, Bull. Soc. Chim. de France [4], 1 (1907) 13; Konf. Chem. Zentralbl. 1907 I, 843.

<sup>4)</sup> Meade, Journ. Amer. Chem. Soc. 22 (1900) 353.

<sup>5)</sup> Benedikt u. Cantor, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 236.

<sup>6)</sup> K. Dementjew, Chem.-Ztg. 20 (1896) 327; Pharm. Ztg. f. Rußland 35 (1896) 263.

<sup>7)</sup> Barthe, Bull. Soc. Chim. Paris [3], 13 (1895) 82 u. 472; vergl. auch

NaOH. Malvenfarbstoff zeigt an, daß die freie Säure neutralisiert ist, während Phenolphthalein den Ueberschuß an Alkali anzeigt. Die Differenz ergibt das Zink. De Koninck<sup>1)</sup> prüfte diese Methode nach und fand, daß man in der Wärme operieren und einen Ueberschuß an Alkali mit einer Lösung von Kaliumzinksulfat zurücktitrieren müsse.

P. Walker<sup>2)</sup> veröffentlichte folgende Methode: Man versetzt die Zinklösung mit Chlorammonium, Ammoniak im Ueberschuß und Natriumphosphat. Dann setzt man vorsichtig unter Umrühren HCl zu, bis die Lösung milchig wird. Man erhitzt auf 75° und setzt weiter unter Umrühren HCl zu, bis die Lösung fast neutral ist. Den auf diese Weise erhaltenen kristallinischen Niederschlag läßt man 5 Minuten stehen, filtriert und wäscht kalt aus, bis keine Chlorreaktion mehr da ist. Der Niederschlag wird in Normalsäure gelöst und diese mit Normalalkali zurücktitriert. Denselben Weg hat auch Dakin<sup>3)</sup> beschrieben und seine Versuche bestätigen die guten Resultate Walkers (siehe auch S. 24).

Eine andere Titrationsmethode hat noch Clennel<sup>4)</sup> ausgearbeitet. Die Zinklösung wird mit Ammoniak oder Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat wird mit einer bestimmten Menge einer 0,2%igen Na<sub>2</sub>S-Lösung in einer verschlossenen Flasche gut geschüttelt. Durch Kalk befördert man die Abscheidung. Man kann nun einen aliquoten Teil abfiltrieren und mit einem Ueberschuß von Kaliumsilbercyanidlösung versetzen. Der Niederschlag von Ag<sub>2</sub>S wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Zum Filtrat setzt man als Indikator 5 ccm einer 1%igen Kaliumjodidlösung und titriert die Flüssigkeit nun mit einer AgNO<sub>3</sub>-Lösung, bis eine schwach gelbliche Färbung von Jodsilber auftritt. Der Vorzug einer jeden Titrationsmethode ist schließlich seine rasche Ausführbarkeit, der dürfte hier wohl nicht erreicht sein.

E. Rupp<sup>5)</sup> fällt die Zinklösung mit Kaliumferrocyanid und bestimmt dessen Ueberschuß direkt im Fällungsgemisch jodometrisch, ohne vom Zinkniederschlag abzufiltrieren. Das Ferrocyanzink fällt zu-

---

Lescoeur daselbst S. 280 und Lescoeur u. Lemaire daselbst S. 880 u. 17 (1897) 26.

<sup>1)</sup> De Koninck, Chem.-Ztg. 20 (1896) 55.

<sup>2)</sup> P. Walker, Chem. News 26 (1902) 515.

<sup>3)</sup> Dakin, Zeitschr. f. anal. Chem. 41 (1902) 279.

<sup>4)</sup> Clennel, Chem. News 87 (1903) 121.

<sup>5)</sup> E. Rupp, Arch. f. Pharm. 241 (1903) 331. Vergl. auch Derselbe, Jodometrische Studien. Habilitationsschrift. Freiburg i. B. 1903, S. 44 u. f.

nächst gallertartig (dickschleimig) aus, wird dann mehr Ferrocyan-  
kalium zugegeben, so wird die Mischung wieder dünnflüssig, und der  
Niederschlag nimmt eine weißere Farbe an, indem sich das Doppel-  
salz von Zinkkaliumferrocyanid bildet. Aus den a. a. O. angeführten  
Beleganalysen ist zu entnehmen, daß 99,64 % und 100,08 % der an-  
gewandten Substanz wiedergefunden wurden. Läßt man den Nieder-  
schlag von Ferrocyanzink nicht einige Zeit mit dem überschüssigen  
Ferrocyankalium stehen, so werden etwas abweichende Resultate er-  
halten (vergl. auch S. 44 die Angaben von de Koninck und Prost).  
Zu beobachten ist ferner, daß die Einwirkungsdauer der Jodlösung auf  
das Fällungsgemisch über 1 Stunde nicht ausgedehnt wird. Der Titer  
der Ferrocyankaliumlösung wird gleichfalls jodometrisch bestimmt.

Fügt man zu einer Ferricyanalkaliumlösung ein Zinksalz, so ent-  
steht Kaliumzinkferricyanid, das sich mit Jodkalium zu Kaliumzink-  
ferrocyanid unter Freiwerden von Jod umsetzt. Auf diesen Vorgang  
gründete C. Mohr<sup>1)</sup> eine Methode, die jedoch keine guten Resultate  
ergab und deshalb hier nicht näher ausgeführt werden soll.

Nach Brunquell<sup>2)</sup> kann man das Zink auch mit Ferricyan-  
kalium titrieren. Zur Erkennung der Beendigung setzt man auf  
Filtrierpapier nebeneinander einen Tropfen der Lösung und einen  
Tropfen einer Ferrosalzlösung; wo diese ineinander laufen, tritt bei  
einem Ueberschuß von Ferricyanalkalium die Blaufärbung auf.

Von besonderem Interesse ist auch eine Methode von F. W. Küster  
und Fr. Abegg<sup>3)</sup>. Zink wird aus seinen Erzen von den anderen  
Metallen durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom getrennt, wobei  
höchstens etwas Kadmiumchlorid mitgehe. Man wiegt 0,2 g in ein  
Porzellanschiffchen und befeuchtet mit Wasser, bringt hierauf das  
Schiffchen in ein beiderseits offenes Glasrohr von schwer schmelzbarem  
Glas und dieses wiederum in ein Verbrennungsrohr und leitet nun,  
anfangs ohne zu erwärmen, einen Chlorwasserstrom durch. Dieser  
muß vollkommen trocken und frei von Sauerstoff sein, den man da-  
durch entfernt, daß man das Gas durch ein mit Palladiumasbest ge-  
fülltes, auf 100—120° erwärmtes Röhrchen streichen läßt. Der Chlor-  
wasserstoff muß  $\frac{1}{10}$  Volum Wasserstoff enthalten zur Reduktion des  
Eisenchlorids zu Chlorür. Das Rohr wird dann allmählich auf 150°  
erwärmt, wobei das  $ZnCl_2$  in die Vorlage destilliert. Ein eigens hierzu

<sup>1)</sup> C. Mohr, Lehrb. d. anal. Titriermeth., 2. Aufl. 1862, S. 268.

<sup>2)</sup> Brunquell, Dingers polyt. Journ. 129 (1853) 363.

<sup>3)</sup> F. W. Küster u. Fr. Abegg, Chem.-Ztg. 26 (1902) 1129; Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 836.

konstruierter Verbrennungsofen gestattet, gleichzeitig 6—10 Röhren zu erhitzen. Das Zinkchlorid wird nach Volhard titriert. Die durchschnittliche Differenz zwischen der angewandten und der gefundenen Zinkmenge beträgt nach den a. a. O. ausgeführten Beleganalysen noch nicht ganz 0,005 g, bleibt also innerhalb der Titrationsfehler.

R. Cohn<sup>1)</sup> arbeitete eine volumetrische Methode aus, die darauf beruht, das Zink mit Quecksilberrhodanid zu fällen und den Ueberschuß des Fällungsmittels mit  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub> zurückzutitrieren. Die Quecksilberrhodanidlösung stellt man sich zu diesem Zwecke dar aus Quecksilberchlorid und Alkalirhodanid im Molekularverhältnis 1 : 4, 27 g HgCl<sub>2</sub> und 32 g Ammoniumrhodanid, und verfährt dabei so, daß man den Niederschlag nach vollendeter Fällung etwa 2 Stunden stehen läßt, abfiltriert und einen aliquoten Teil titriert.

De Koninck und M. Grandry<sup>2)</sup> prüften diese Methode nach und erzielten mit ihr sehr gute Resultate auch bei Gegenwart von Schwefelsäure und den Sulfaten von Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium; Chloride seien ausgeschlossen.

Schließlich sei hier erwähnt, daß O. v. Gellhorn<sup>3)</sup> das Zink maßanalytisch im Galmei folgendermaßen bestimmt. Das geglühte Erz wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat digeriert, abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelammonium versetzt. Das abfiltrierte Zinksulfid wird mit Eisenchlorid behandelt, dieses nach der Trennung vom Schwefeleisen reduziert und mit Permanganat titriert. Die Methode ist jedenfalls nur von historischem Interesse.

## II. Elektroanalytische Methoden.

Schon Cruikshank sprach im Jahre 1801 die Vermutung aus, daß sich der Galvanismus mit Erfolg zur Analyse von Mineralien werde verwenden lassen; denn als er den Strom durch eine ammoniakalische Kupferlösung schickte, fand er, daß sich das Kupfer vollkommen ausschied. „Ungefähr nach einer Stunde war die ganze Flüssigkeit so farblos wie destilliertes Wasser, so gänzlich war das Metall aus ihr niedergeschlagen. Das gefällte Kupfer war das reinste, das ich je gesehen habe.“

Hatte später die Elektrolyse zum Nachweis gewisser Elemente

<sup>1)</sup> R. Cohn, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 3502.

<sup>2)</sup> De Koninck u. M. Grandry, Bull. Assoc. belg. Chim. 16 (1902) 234.

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1853, 291.

bedeutungsvolle Dienste geleistet — es sei hier nur an die von Davy 1807 ausgeführte Analyse von Kaliumhydroxyd hingewiesen —, so gelang die quantitative Bestimmung der Metalle erst einer späteren Zeit.

*A. Theoretisches.* Das Gemeinsame aller für die Zinkbestimmung vorgeschlagenen Methoden ist die geringe Wasserstoffionenkonzentration der Elektrolyte. Denn man erkannte sehr bald, daß das Zink aus starken, namentlich mine-  
ralsauren Lösungen sich nicht gut abscheiden läßt, eine Folge seiner Stellung in der Spannungsreihe, und verwendete daher nur schwach dissoziierte, organische Säuren, oder man elektrolysierte aus alkalischen Lösungen.

In der letzten Zeit hat man gelernt, die Ueberspannung des H. an gewissen Metallen sich zu nutze zu machen und diese Metalle als Kathoden zu verwenden. So stellte Hollard<sup>1)</sup> fest, daß auch Metalle von höherer Zersetzungsspannung als der des Wasserstoffes sich aus sauren Lösungen abscheiden lassen, wenn man als Kathode das betreffende Metall selbst wählt und wenn an diesem die Ueberspannung des Wasserstoffes höher ist als die Polarisationsspannung des Metalles. So lassen sich z. B. Zink und Kadmium aus schwefelsaurer Lösung bei Anwendung einer Kadmiumkathode voneinander trennen. Aber auch in solchen Fällen wird man zweckmäßig schwache Säuren wählen, denn wie aus den Versuchen von Denso<sup>2)</sup> hervorgeht, welcher Zink aus einer neutralen Sulfatlösung an Zinkkathoden quantitativ abscheiden wollte, kann sich das Verhältnis zwischen der Ueberspannung und Polarisationsspannung ändern, wenn die Säurekonzentration einen gewissen Grad erreicht hat, an Metallionen dagegen die Lösung bereits verarmt ist.

Root<sup>3)</sup> hat in einer sehr bemerkenswerten und analytisch wichtigen Arbeit die Zersetzungsspannung der Metalle in verschiedenen Lösungen gemessen.

Die Zahlen folgender Tabellen bedeuten die Spannung, bei welcher sich das Metall abscheidet, wenn die Anode Pb war. Gelang die Abscheidung eines Metalles aus einer Lösung überhaupt nicht, so ist das durch > bezeichnet; die hinter dem > Zeichen stehende Zahl ist die Spannung, bis zu welcher in dem Versuch gegangen wurde, ohne daß Abscheidung eintrat.

<sup>1)</sup> A. Hollard, Compt. rend. 136 (1903) 1266.

<sup>2)</sup> Denso, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 470.

<sup>3)</sup> Root, Journ. physic. Chem. 7 (1903) 428.



Aus diesen Tabellen ergeben sich ohne weiteres die Trennungsmöglichkeiten.

In einem Vortrage hat Danneel<sup>1)</sup> die wissenschaftlichen Prinzipien der Elektroanalyse dargelegt und zugleich die Frage zu beantworten gesucht, unter welchen Bedingungen sich die Metalle in gut wägbarer Form abscheiden. Die Werte der Zersetzungsspannung ergeben sich aus der bekannten Nernstschen Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{P'}$$

wo  $n$  die Wertigkeit,  $P$  die Lösungstension,  $P'$  der Druck der Metalle in der Lösung, der natürlich dem Lösungsdruck entgegenwirkt. Bei Trennungen ist also darnach zu achten, daß die  $\pi$ -Werte der Metalle möglichst weit auseinander liegen. Einfacher gestaltet sich dann die Trennung, wenn zwischen diesen der des Wasserstoffs liegt. Bei gewissen Metallen, den ausgesprochen edlen und unedlen, genügt der natürliche Unterschied der Potentiale. Beim anderen muß man die Abscheidung des einen Metalles dadurch erschweren, daß man seine Ionenkonzentration durch Komplexbildung vermindert. In seiner Ueberlegung, wie erzielt man glatte Abscheidung, kommt Danneel zu dem Schlusse, daß eine ionenarme Lösung eine solche begünstigen wird.

Hier sei auch auf eine von Wilsmore<sup>2)</sup> aufgestellte Tabelle über die Zersetzungsspannungen verwiesen.

Vor kurzem hat F. Förster<sup>3)</sup> die allgemeinen Bedingungen zur elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus Lösungen eingehend erörtert. Aus seinen Erörterungen ist zu entnehmen, daß die Metalle Quecksilber, Kupfer, Kadmium, Kobalt, Nickel, Zink aus ihren leicht herstellbaren Sulfatlösungen quantitativ abgeschieden werden können, wenn die  $H^+$ -Konzentration in der Lösung der Natur des Metalles angepaßt ist. Um dieses zu erreichen, bedarf es keiner anderen Zusätze als  $NH_3$  oder  $NaOH$ <sup>4)</sup>.

*B. Elektroanalytische Methoden.* Im Jahre 1865 veröffentlichte C. Luckow<sup>5)</sup> im Dinglerschen polytechnischen Journal drei Auf-

<sup>1)</sup> Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 760; V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 4 (1903) 675, insbesondere S. 680 ff.

<sup>2)</sup> Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 319; Jahrb. d. Elektrochem. 7 (1900) 184.

<sup>3)</sup> F. Förster, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1842 u. 1889.

<sup>4)</sup> Auf die ausführliche Arbeit wird besonders verwiesen.

<sup>5)</sup> C. Luckow, Dinglers polyt. Journ. 177 (1865) 231, 296.

sätze: „Ueber Elektro-Metall-Analyse“. In dem ersten schon ist bemerkt, daß die Ausfällung des Zinks, Nickels und Kobalts aus der Lösung ihrer neutralen, schwefelsauren Salze nach Zusatz von essigsaurem Natron sich sehr leicht bewerkstelligen lasse<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist auch seine Versuchsanordnung. Als Kathode diente ihm eine Platinschale, als Anode eine an einem Platindraht hängende Platinscheibe.

Whrightson<sup>2)</sup> fand, daß sich Zink aus mineral-sauren Lösungen nicht gut abscheide, leicht aber aus ammoniakalischen. Aus einer Mitteilung der Mansfeldschen Oberberg- und Hüttendirektion<sup>3)</sup> geht jedoch hervor, daß das aus ammoniakalischer Lösung abgeschiedene Zink nicht fest hafte.

Parodi und Mascazzini<sup>4)</sup> bringen Zink in kompakter Form zur Abscheidung, wenn es als Sulfat in Lösung gebracht wird und die Lösung mit essigsaurem Ammon und Zitronensäure versetzt wird. Die 0,1—0,25 g Zink enthaltende Lösung soll 4 ccm essigsaures Ammon und 2 ccm Zitronensäure enthalten<sup>5)</sup>.

Riche<sup>6)</sup> verfährt ähnlich, indem er die saure Lösung mit  $\text{NH}_3$  im geringen Ueberschuß übersättigt und mit Essigsäure ansäuert.

Nach Rüdorff<sup>7)</sup> wird die schwefelsaure Lösung des Metalles mit Soda nahezu neutralisiert, 20 ccm Natriumacetat (25 %) zugesetzt, mit 3 Tropfen Essigsäure angesäuert und mit 0,07—0,20 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Ebenso schlägt Edgar Smith<sup>8)</sup> das Zink aus schwach essigsaurer mit Natriumacetat versetzter Lösung auf einer Platinschale mit 0,36—0,7 Amp. und 4—5 Volt in der Wärme nieder. Die während der Fällung frei werdende Säure ist zu neutralisieren.

Beilstein und Jawein<sup>9)</sup> geben zu der mit Natronlauge neutralisierten Lösung des Zinksalzes Cyankalium bis zur Klärung zu. Das Zink scheidet sich langsam aber in gut wägbarer Form nieder. Sie beobachteten, daß nach dem Auflösen des Zinkes in Säuren auf

<sup>1)</sup> Siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 1.

<sup>2)</sup> Whrightson, Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 303.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 1.

<sup>4)</sup> Parodi u. Mascazzini, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1098, 11 (1878) 1384.

<sup>5)</sup> Ueber die Konzentration der Lösungen liegen keine Angaben vor.

<sup>6)</sup> Riche, Compt. rend. 85 (1877) 226; Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 219.

<sup>7)</sup> Rüdorff, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 197 u. 7 (1894) 388.

<sup>8)</sup> Edgar Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1902) 1073.

<sup>9)</sup> Beilstein u. Jawein, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 446.

dem Platinkonus schwarze Flecken von fein verteiltem Platin zurückblieben.

In einer Uebersicht über die damals (1880) bekannten Elektrolysenmethoden führt Luckow<sup>1)</sup> folgendes aus:

Zink, Nickel und Kobalt werden aus ihren neutralen schwefelsauren Lösungen unvollständig ausgeschieden. Setzt man jedoch zu diesen Lösungen eine solche von essigsurem, weinsaurem, zitronensaurem Alkali, so erfolgt die Fällung des Zinks, Nickels und Kobalts vollständig. Zink fällt zuerst aus solchen alle drei Metalle enthaltenden Lösungen. Bei der Elektrolyse der Lösungen der neutralen salpetersauren Salze der genannten Metalle müssen infolge des Ueberganges der Salpetersäure in Ammoniak die Lösungen vorher mit etwas Essigsäure angesäuert werden.

Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen, sowie der Lösungen der Cyanmetalle in Cyankalium werden alle drei Metalle vollständig abgeschieden.

Das Zink läßt sich ferner aus den alkalischen Lösungen, denen man zweckmäßig etwas Cyankalium zusetzt, vollständig in regulinischer Form niederschlagen. Auch Luckow stellt fest, daß die Platinschalen angegriffen werden, am geringsten in alkalischen und gar nicht in den salpetersauren Zinklösungen. Er schlägt vor, die innere Fläche der Schale mit einer dünnen Schicht von Kupfer, Zinn oder Silber zu überziehen.

Auch noch andere Autoren schlagen vor, Cyankalium bei der Elektrolyse anzuwenden, so Millot<sup>2)</sup>. Er empfiehlt, zur Zinkbestimmung die salzsaure Lösung durch Ammoniumkarbonat von den alkalischen Erden zu befreien und 100 ccm des Filtrates (0,2—0,3 g Zn) mit 1 g KCy zu versetzen, dabei werde auf der Anode Pt gelöst und auf der Kathode niedergeschlagen, was in Rechnung zu ziehen sei.

Ebenso fällt auch Vortmann<sup>3)</sup> das Zink aus einer Kaliumcyanid enthaltenden alkalischen Lösung und benützt diese Methode zur Trennung von Eisen.

B. Neumann<sup>4)</sup> empfiehlt ebenfalls die Lösung des Doppelcyanids. Bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. betrage die Spannung bei Zimmer-temperatur 5,8 Volt, erwärmt man auf 50°, so betrage die Spannung

<sup>1)</sup> C. Luckow, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 1.

<sup>2)</sup> Millot, Bull. Soc. Chim. Paris 37 (1882) 339.

<sup>3)</sup> Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 537.

<sup>4)</sup> B. Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. Knapp, Halle 1897. S. 121.

nur 5,0 Volt. Die Ausscheidung dauert bei dieser Stromdichte nur 2 Stunden, wenn 1 g Zinksulfat eingewogen wurde.

Auch Hollard<sup>1)</sup> trennt Eisen und Zink (wie Vortmann), indem er die Lösungen der Sulfate mit NaOH (ca.  $40-220 \frac{n}{1}$  auf 300 ccm Flüssigkeit) und 2 g KCy versetzt und mit 0,1 Amp. auf verkupferte Platindrahtnetze elektrolysiert.

A. Classen und M. A. v. Reis<sup>2)</sup> empfehlen zur Abscheidung der Metalle die Elektrolyse der Doppelverbindungen der oxalsauren Salze mit oxalsaurem Ammon, wobei sich ein geringer Zusatz von Säure bewährt hat (Essig-, Oxal-, Weinsäure). Der Elektrolyt soll immer sauer reagieren, wird auf  $50-60^{\circ}$  erwärmt und in der verkupferten Schale mit 0,5—1 Amp. bei 3,5—4,8 Volt elektrolysiert.

Reinhardt und Ihle<sup>3)</sup> schlagen unabhängig von Classen und v. Reis die Elektrolyse des oxalsauren Kalium-Zinkdoppelsalzes zur Bestimmung vor. Wenn Ammonium- oder salpetersaure Salze zugegen seien, schlage sich das Zink leicht pulverig ab.

Miller und Kiliani<sup>4)</sup> fügen dem Doppelsalz noch Kaliumsulfat hinzu. In einer Lösung von 4 g Kaliumoxalat und 3 g Kaliumsulfat fügt man die genau neutralisierte Lösung von Zinksulfat, wobei die Maximalmenge des Metalles 0,3 g betragen soll. Stromdichte 0,3 bis 0,5 Amp.

E. Wagner<sup>5)</sup> verfährt wie Classen und v. Reis, indem er mit Ammoniumoxalat elektrolysiert und zur Vermeidung von Alkalität, so oft es erforderlich ist, Weinsäurelösung hinzufügt.

Jordis<sup>6)</sup> hat auf einen Vorschlag Hofers die Analysen in milchsaurer Lösung ausgeführt und dabei gute Resultate erzielt. Als Bedingungen führt er an: 1. Die Zinklösung müsse annähernd neutral sein. 2. Bei nicht über 0,2 g Metall setzt man 5 g milchsaures Ammon, 2 g Milchsäure und 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu. Bei größeren Einwägen wird milchsaures Ammon in dem Verhältnis von 1 g Zn : 3,275 milchs.  $\text{NH}_4$  zugesetzt. Die während der Analyse frei werdende Säure wird mit 75% der berechneten Menge Ammoniak abgestumpft. Die Lösung müsse, um Schwammbildung zu vermeiden, stets sauer bleiben. Strom-

<sup>1)</sup> A. Hollard, Bull. Soc. Chim. Paris [3], 29 (1903) 266.

<sup>2)</sup> A. Classen u. M. A. v. Reis, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 1622.

<sup>3)</sup> Reinhardt u. Ihle, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.], 24 (1881) 193.

<sup>4)</sup> Miller u. Kiliani, Lehrb. d. anal. Chem., 3. Aufl. 1897, S. 104.

<sup>5)</sup> E. Wagner, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 615, 3 (1896) 28.

<sup>6)</sup> Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1895) 141.

dichte  $ND_{100} = 1,0 - 1,5$  Amp., Spannung 5—6 Volt. Erwärmen bis zu  $50^{\circ}$  und Rühren sei vorteilhaft, aber nicht unbedingt erforderlich. Auch Glykolsäure könne angewendet werden.

In einer Entgegnung auf einen von Jordis gehaltenen Vortrag<sup>1)</sup> weist Classen<sup>2)</sup> zuerst den ihm von Jordis gemachten Vorwurf zurück, als hätte er die Feststellung einer Normalstromdichte durch die Münchener Hochschule dieser nicht zuerkannt. Ferner stellt Classen richtig, daß die von ihm vorgeschriebene Oxalatmenge nicht zu hoch sei, wie Jordis behauptet, daß durch fortgesetzte Analyse die Menge sich nicht vergrößere, sondern verringere, und daß die Analyse nach seinen Vorschriften in 2 Stunden beendet sei, nicht, wie Jordis angibt, in 4—5½ Stunden. Die von Jordis nach der Oxalatsmethode ausgeführten Analysen hätten deshalb kein befriedigendes Resultat ergeben, da er übersah, daß die Flüssigkeit mit Weinsäure stets sauer zu halten sei. Uebrigens betrogen die Differenzen, die Jordis nach der Methode Classens erhielt, im Maximum 0,12%.

Nissenson<sup>3)</sup> stellt gleichfalls in einer Erwiderung auf den von Jordis gehaltenen Vortrag fest, daß dieser die von Classen angegebenen Versuchsbedingungen nicht eingehalten habe und daß die Fällung nicht 4—5½ Stunden, sondern nur 2 Stunden beanspruche. Verfasser bemerkt zum Schluß, daß die von Jordis angegebene Methode, weil sie der Beaufsichtigung bedarf und außerdem nach Jordis keinen metallischen, sondern einen samtartigen Niederschlag gebe, sich für die Praxis nicht eignen dürfte, denn diese Art von Niederschlägen sei immer unrein.

Im weiteren Verlauf der Kontroverse behauptet Jordis<sup>4)</sup>, daß das Zink infolge des Weinsäurezusatzes kohlenstoffhaltig sei, Classen<sup>5)</sup> aber bestreitet dies. Im übrigen werden noch die oben angegebenen divergierenden Ansichten berührt. Nissenson<sup>6)</sup> weist noch die Behauptung Jordis zurück, daß man durch elektrolytische Fällung des Zinks aus einem nicht näher untersuchten  $ZnSO_4 + 7aq.$  das Atomgewicht des Zinks bestimmen könne, und sagt, daß dies selbst dann nicht möglich wäre, auch wenn die Methode von Jordis wirklich so genaue Resultate ergeben würde, wie sie dieser angibt.

1) Hauptversammlung der Elektrochem. Gesellsch. 1895, Frankfurt a. M.

2) Classen, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 181.

3) Nissenson, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 182.

4) Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1896) 566.

5) Classen, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1896) 589.

6) Nissenson, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1896) 590.

Auch B. Neumann<sup>1)</sup> wies auf verschiedene Mängel der Methode von Jordis hin, worauf letzterer<sup>2)</sup> eine Modifikation der Methode ausgearbeitet, nach welcher viele Mängel beseitigt werden.

Nach einer Vorschrift von Vortmann<sup>3)</sup> wird das Zinksalz in Form seines Sulfats mit 4—6 g Kaliumnatriumtartrat und einem Ueberschuß von Natronlauge elektrolysiert, ein Verfahren, mit dem auch eine Trennung von Eisen erzielt wird. Doch sind die Resultate Vortmanns zu hoch. Ein anderes von ihm angegebenes Verfahren<sup>4)</sup>, wonach erst das Eisen mit niedrigerer Spannung gefällt wird und hierauf das Zink, soll erst bei den Trennungsmethoden seinen Platz finden.

Auch die Amalgammethode von Vortmann kann hier angereicht werden. Luckow<sup>5)</sup> machte schon im Jahre 1886 darauf aufmerksam, daß Zink sich in Form von Amalgam sehr gut elektrolytisch abscheiden ließe, wobei er so verfuhr, daß er einen Tropfen Quecksilber (0,5—0,7 g) in die Platinschale brachte und mit 6—8 Meidingerelementen eine Zinklösung (0,1—0,15 g Zn), welche einige Prozente freie Schwefelsäure oder Salzsäure enthält, elektrolysierte.

An Stelle des metallischen Quecksilbers könne man nach Luckow auch eine passende Lösung von Quecksilberoxydal oder Oxyd von bekanntem Gehalt anwenden.

Vortmann<sup>6)</sup> arbeitete nun dieses Verfahren für mehrere Metalle aus und fand für Zink, daß sich dieses, in Oxalat übergeführt, in Gegenwart eines Quecksilbersalzes als Amalgam gut wägbare niederschlägt. Das Zinksalz wurde mit einer gewogenen Menge  $\text{HgCl}_2$  in der Platinschale in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuß von Ammoniumoxalat etwa 3—5 g versetzt. Das Hg darf im Verhältnis zum Zink in keinem zu großen Ueberschuß vorhanden sein. Auf 1 Teil Zink höchstens 2—3 Teile Hg.

Pa weck<sup>7)</sup> fand, daß die Amalgammethode nach Vortmann, die sonst zufriedenstellende Resultate gebe, mit einem nicht unerheblichen Platinverlust verbunden sei, und dann nehme die spezielle Einwage des Quecksilberchlorids unnötige Zeit in Anspruch. Verfasser traf nun

1) B. Neumann, Zeitschr. f. Elektrochem. 3 (1897) 11.

2) Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1896) 655.

3) Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 546.

4) Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. 1 (1894) 6.

5) Luckow, Chem.-Ztg. 9 (1885) 338; Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 113. Vergl. auch W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. 13 (1891) 570.

6) Vortmann, Chem.-Ztg. 15 (1891) 399.

7) Pa weck, Zeitschr. f. Elektrochem. 5 (1897) 221.

folgende äußerst zweckentsprechende Versuchsanordnung. Er bediente sich als Kathode eines amalgamierten Messingdrahtnetzes von etwa 6 cm Durchmesser, 0,5 mm Drahtstärke und 1 qmm Maschenweite.

Durch diese bis dahin noch unbekannte Elektrodenform und die Amalgamierung erreichte er ein Doppeltes. Er steigerte dadurch, ohne die Badspannung allzusehr erhöhen zu müssen, die Stromdichte, und zweitens kommt die an Quecksilberkathoden ihren größten Wert erreichende Ueberspannung für H<sup>+</sup> der Zinkausscheidung zu gute. Das Messingdrahtnetz wird nun nach Paweck folgendermaßen präpariert. Zuerst reinigt man es mit feuchter Kreide, wäscht und legt es für kurze Zeit in verdünnte Schwefelsäure, dann bespritzt man es, vertikal haltend, mit Wasser, hierauf Alkohol und Aether und trocknet es hoch über einer heißen Asbestplatte. Nunmehr wird die Elektrode in ein Bad gebracht, das auf 200 ccm Gesamtvolumen 0,6 HgCl<sub>2</sub> und 3—5 ccm konzentrierter HNO<sub>3</sub> enthält. Ein Strom von 0,1—0,2 Amp. scheidet in ungefähr 1 Stunde die genügende Menge Quecksilber in feinverteiltem Zustande ab.

Bei größeren Mengen werden zwei Drahtnetze über einen Draht in einem Abstand von ca. 12 mm geschoben, für kleinere Einwagen genügt ein Netz. Paweck<sup>1)</sup> unterwarf nun stark alkalische Zinksulfatlösungen, die noch Seignettesalz enthielten, der Analyse. Als Beispiel sei herausgehoben: 7 g Seignettesalz, 5 g Aetznatron, Stromstärke 0,1 Amp., Badspannung 3,0 Volt. Analysenergebnis: 0,3415 g Zn oder 22,76% gegen 22,68. Das Zn lag als Sulfat vor. Auch die Versuche, aus saurer Lösung das Zn zu fällen, führten bei Anwendung eines nicht amalgamierten Drahtnetzes zum Ziel. Der Elektrolyt hatte hierbei folgende Zusammensetzung: 1,3646 g ZnSO<sub>4</sub> + 7 aq 14 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gesamtvolum 200 ccm, Stromstärke 0,7 Amp., Badspannung 3,55 Volt, Temperatur 50—60°; Ergebnis 22,57% statt 22,68. Bei dem anfangs angestellten Versuche, das Zink aus saurer Lösung auf einer amalgamierten Zink- oder Kupferplatte abzuscheiden, waren die erhaltenen Resultate zu niedrig.

Thomas Moore scheidet eine Reihe von Metallen bei Gegenwart von Phosphorsäure elektrolytisch ab<sup>2)</sup>. Bei der Abscheidung von Zink verfährt er ganz wie bei Eisen und zwar in folgender Weise.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Paweck, Chem.-Ztg. 24 (1900) 856 u. F. W. Küster, ebenda S. 986.

<sup>2)</sup> Th. Moore, Chem. News 53 (1886) 209. Moore fällt auch mit phosphorsaurem Natron, löst in KCy, versetzt mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und elektrolysiert bei 80° am besten auf einer mit Ag plattierten Elektrode.

Er versetzt die deutlich schwefel- oder salzsaure Lösung mit einer 15%igen Lösung von glasiger Phosphorsäure, fügt dann im großen Ueberschuß kohlen-saures Ammon hinzu, wodurch sich alles vollständig löst und elektrolysiert (Stromdichte 100—300 ccm Knallgas in der Stunde).

Brand<sup>1)</sup> untersuchte das elektrolytische Verhalten einiger pyrophosphorsaurer Doppelsalze. Zur Fällung des Zinks eigne sich die mit  $\text{NH}_3$  und noch besser die mit Ammoniumkarbonat versetzte Lösung des Doppelsalzes, aus der sich das Metall gut abscheide.

Mehrfach wurde auch versucht, das Zink aus einer alkalischen Lösung ohne jeden weiteren Zusatz zu fällen, so z. B. von Millot<sup>2)</sup>, Kiliiani und v. Foregger<sup>3)</sup>. So schreibt letzterer, daß die günstigsten Fällungen einfach mittels Natronlauge erzielt worden seien und weiter, daß durch Erwärmen der Niederschlag nicht nur rascher, sondern auch schöner erhalten werde. „Je mehr Lauge angewandt wird, desto dichter und glänzender wird die Metallschicht. 2—3 g Aetznatron genügen für alle Fälle.“ v. Foregger wandte verkupferte Platinschalen an und häufiger noch Nickelschalen.

Auch Amberg<sup>4)</sup> fand, daß die Elektroanalyse von alkalischen Zinklösungen ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich ist und gute Niederschläge liefern kann.

Er empfiehlt aber zu diesem Zweck für 0,5 g Zn nicht weniger als 40 g Aetzkali anzuwenden und die auf 150 ccm aufgefüllte Flüssigkeit anfangs bei 60—70° der Elektrolyse zu unterwerfen, zu Beginn mit  $1\frac{1}{2}$ —3 Amp., sobald der Elektrolyt ausgekühlt mit 0,5 Amp. zu arbeiten. Dauer 3—5 Stunden. Nur KOH, nicht NaOH, gebe gute Resultate. KCy verbessere die Form, verlängere die Dauer der Fällung um das 3—4fache. Zur Benützung kamen Nickelschalen.

In einer sehr eingehenden Arbeit: „Ueber das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen“, bespricht Spitzer im zweiten Teil<sup>5)</sup> seiner Arbeit auch die Elektroanalyse von Zink. Er bedient sich einer Winklerschen Drahtnetz-elektrode, deren Vorzüge er besonders hervorhebt, gutes Haften des Niederschlages und infolge der großen Diffusion Zulässigkeit größerer Stromdichten, dann ist das Auswaschen ohne Stromunter-

<sup>1)</sup> Brand, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 581.

<sup>2)</sup> Millot, Bull. Soc. Chim. Paris 37 (1882) 339.

<sup>3)</sup> v. Foregger, Inaug.-Dissert. Bern 1896.

<sup>4)</sup> Amberg, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2489.

<sup>5)</sup> Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 391.

brechung sehr einfach durchzuführen, während es bei Classenschen Schalen zu großen Flüssigkeitsvolumina führt.

Seine Untersuchungen in diesem speziellen Teil der Arbeit erstrecken sich auf die Zinkbestimmungen aus 1. cyankalischer, 2. alkalisch-cyankalischer, 3. einfach-alkalischer und 4. aus Acetatlösung.

Bei cyankalischen Lösungen ergab sich, daß sich das Zink nur bei sehr hoher Spannung sehr langsam und unschön ausscheidet, während sich, wie schon bekannt war, an der Anode Paracyan bildet.

Bei der Elektrolyse alkalischer Cyanlösungen, 10 ccm 2n NaOH 4 Mol. KCy auf 1 Mol.  $ZnSO_4$ , zeigte sich, daß an der Anode Pt gelöst und an der Kathode quantitativ niedergeschlagen wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes waren die Resultate gut (siehe Millot). Unter Beibehaltung der obigen Cyankaliummenge wurde die der Natronlauge geändert. Bei ungefähr normal-alkalischen Elektrolyten wurde keine quantitative Fällung erreicht, doch war der Anodenangriff geringer. Eine Verringerung des Natronlaugezusatzes verlangsamte die Fällung, erhöhe den Anodenangriff. Soda wirke wie Natronlauge.

Zusatz von Natriumacetat beeinträchtigt die quantitative Abscheidung bei richtiger Alkalität nicht, vergrößere den Platinangriff. Ammoniumcarbonat gebe nur spurenweise Zinkfällung bei erheblichem Anodenangriff, ohne daß Platin sich an der Kathode in beträchtlicher Menge niederschlägt.

Die Schwarzfärbung der Kathode bei Zinkniederschlägen rühre, wie Vortmann und andere festgestellt haben, von einer Auflockerung der Platinoberfläche her.

Eine Erhöhung des Cyankaliumzusatzes erschwere sehr die Zinkausscheidung. Diese schreite nur in dem Maße fort, als der Cyangehalt durch die anodische Oxydation beseitigt wird. Die letzten Spuren von Zink werden aus cyanfreien Lösungen abgeschieden. Die anodische Oxydation des Cyankaliums vollzieht sich bei geringer Alkalität am schnellsten, daher auch die Abscheidung des Zn. Im allgemeinen ist der Zusatz von Cyankalium eine ganz überflüssige Komplikation.

An Drahtnetzkatoden gestalte sich die Zinkbestimmung aus alkalischer Lösung sehr einfach und erfordere nicht einen hohen Alkaliüberschuß.

Diese Vorschrift lautet: In der Zinksulfatlösung setzt man so viel Natronlauge <sup>1)</sup>, daß man eine bleibend klare Lösung erhält, dann

---

<sup>1)</sup> 10 Mol. NaOH auf 1 Mol. Zinksulfat.

elektrolysiert man mit versilberten Winklerschen Drahtnetzkatoden bei 0,8 Amp. 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Die Spannung liegt unter 4 Volt. Auch die Acetatlösungen ergaben gute Resultate: Bedingungen: Auf 100 ccm Flüssigkeit 5 g Natriumacetat, 0,3—0,5 ccm Eisessig, nicht über 0,5 Amp. Stromstärke. Die Spannung beträgt 5 Volt.

Diese von Spitzer ausgearbeitete Methode läßt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig, und die zur Erreichung eines guten Niederschlages nötigen Alkalimengen sind hier nicht so groß, wie dies bei Verwendung von Schalelektroden <sup>1)</sup> der Fall ist.

Bei Zinkerzanalysen müßte, unter Zugrundelegung dieser Methode, die Eisenfällung mit einem Ueberschuß von Natronlauge vorgenommen werden, was wieder beim Filtrieren Schwierigkeiten zur Folge haben würde.

K. Jene <sup>2)</sup> zeigt nun allerdings an einer Reihe von Beispielen, daß man für die Praxis hinreichend genaue Resultate erhalte, wenn man aus einer alkalischen Lösung das Zn fällt, ohne das gefällte Fe und Mn vorher abzufiltrieren. Er verfährt dabei folgendermaßen: 0,2 g Substanz wird in Königswasser gelöst, zur Trockene verdampft und mit 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure 1:1 abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, aufgeköcht, filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat beträgt 80—100 ccm. Man löst 4—7 g Aetznatron und elektrolysiert bei 50° mit 1 Amp. Die Spannung beträgt 3,8—4,2 Volt. Nach 1½ Stunden ist die Fällung beendet. Man kann dies daran erkennen, wenn man über den Rand der Schale ein blankes Kupferblechstreifchen hängt und nach etwa 15 Minuten nachsieht, ob sich ein Anflug von Zink gebildet hat.

Die Methode nimmt einschließlich Einwaage etwa 5 Stunden in Anspruch <sup>3)</sup>.

Vom Verfasser <sup>4)</sup> wurde nachstehende Methode ausge-

<sup>1)</sup> Siehe oben Amberg.

<sup>2)</sup> K. Jene, Chem.-Ztg. 29 (1905) 803.

<sup>3)</sup> Auf folgende Arbeiten sei noch hingewiesen: L. Schucht, Chem.-Ztg. 4 (1880) 292; C. A. Kohn u. J. Woodgate, Chem. Soc. Ind. Journ. 8 (1889) 256; O. Piloty, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 280; B. Neumann, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 231 u. 256; H. Nicholson u. S. Avery, Amer. Chem. Soc. Journ. 18 (1896) 654; H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91 (1907) 373, und insbesondere F. Förster, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1842 u. 1889. Förster bespricht auch die elektrolytische Bestimmungsmethode des Zinks, wie sie im Dresdener Laboratorium für Elektrochemie der technischen Hochschule vorgenommen wird.

<sup>4)</sup> H. Nissenon, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 761; Chem.-Ztg. 27 (1903) 659; V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 4 (1903) 675, insbesondere S. 680—681.

arbeitet, die sich für die Zinkbestimmung in Erzen als sehr brauchbar erwiesen hat.

0,5—1 g des Erzes wird in gleicher Weise wie (S. 39) bei der Schaffnerschen oder (S. 48) Ferrocyanmethode mit Salzsäure und einem Gemisch von verdünntem  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  in Lösung gebracht und wie dort beschrieben, die Fällung der Schwefelwasserstoffgruppe vorgenommen. Das Filtrat wird, um nicht zu viel Flüssigkeit zu bekommen, mit Persulfat oder Natriumsuperoxyd statt mit Bromwasser oxydiert. Eisen, Mangan und Aluminium werden mit der eben hinreichenden Menge Ammoniak gefällt, dann aufgeköcht und in eine Platinschale abfiltriert. Der Niederschlag wird nach zweimaligem Auswaschen nochmals gelöst, gefällt und abfiltriert. Der Elektrolyt wird mit 5 g Weinsäure versetzt. Als Kathode dient ein Messingdrahtnetz von etwa 7 cm Durchmesser, das ungefähr 400 Maschen auf 1 qcm hat und etwas gewölbt ist. Die Stromzuführung geschieht durch einen Messingdraht von 1,5 mm Dicke, der mit dem Netz vernietet wird. Letzteres wird amalgamiert, indem man 1 Stunde lang Quecksilber mit 0,2 Amp. aus einer Quecksilberlösung darauf abscheidet. Die Elektrolyse selbst dauert  $1\frac{1}{4}$  Stunde bei 1,6 Amp. und 3,6 Volt für 0,6 g Zink und wird in heißer Lösung vorgenommen. Die Ausscheidung ist stets tadellos, wenn kein freies Ammoniak zugegen ist.

*C. Elektroanalytische Schnellmethoden.* In neuerer Zeit hat die Elektroanalyse durch die Anwendung von rotierenden Elektroden eine wesentliche Förderung erfahren. Denn da hierdurch eine bedeutend schnellere Abscheidung möglich ist, wird man sich jetzt dieser Methoden auch dort bedienen, wo rasches Arbeiten Bedingung ist. Was die geschichtliche Entwicklung der Elektrolyse mit bewegten Elektroden betrifft, so wurden schon von Klobukow<sup>1)</sup> die Vorteile hierbei erkannt. Während man anfangs die Kathoden rotieren ließ, stellte sich später heraus, daß es noch vorteilhafter ist, wenn man die Anode in Rotation versetzt. F. M. Perkin<sup>2)</sup> beschreibt in einem Vortrage vor der Faraday-Society einige Elektroden für elektrolytische Zwecke, unter anderen eine zylindrische Platingazeelektrode, die an einer rotierenden Welle befestigt ist. Auch Gooch und Medway<sup>3)</sup> beschreiben eine rotierende Kathode, und zwar benutzen sie hierzu

<sup>1)</sup> Klobukow, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 33 (1886) 475.

<sup>2)</sup> F. M. Perkin, Electrochem. and Metall 3 (1903) 22—27; Elektrochem. Zeitschr. 9 (1903) 202.

<sup>3)</sup> Gooch u. Medway, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34 (1903) 414.

einen Platintiegel, welcher oben mit einem Kork verschlossen ist. Durch diesen geht eine Welle, die gleichzeitig die Achse eines Motors bildet. Medway<sup>1)</sup> elektrolysiert  $ZnSO_4$  in 50 ccm Wasser mit 14 g Kaliumoxalat in 25 Minuten bei 7—8 Amp./qdm. Shepherd<sup>2)</sup> benutzt als Kathode eine wagrechte durchlochte Platinscheibe, durch deren Mitte ein senkrechter Platinstab geht, der an der Achse eines Motors befestigt ist. Er führt die Zinkbestimmungen in 30—40 Minuten aus.

Pa weck<sup>3)</sup> macht uns in einer Abhandlung über „Neue elektroanalytische Behelfe“ mit einem von ihm bereits im Jahre 1898 konstruierten Rotationsapparat bekannt. Die damals benützte Kathode war das von ihm eingeführte Drahtnetz, die Anordnung der Elektroden war eine horizontale. Dabei gestattete der Apparat, daß sowohl Anode wie Kathode, allein oder beide zusammen, im gleichen oder entgegengesetzten Sinne zueinander mit gleicher oder verschiedener Tourenzahl gedreht werden konnten. Doch war die Mischung des Elektrolyten hierbei keine sehr gute. Pa weck gibt nun der Kathode eine andere Form. Ein kreisförmig geschnittenes Stück Platindrahtgewebe, Drahtstärke 0,3 mm, ist mit einem 1 mm starken Platindraht eingefast und verlötet. An zwei gegenüberliegenden Punkten der Netzeinfassung ist ein 1 mm Platindraht zur Verstärkung angelötet und bildet, über den Durchmesser von 6 cm des Netzes hinaus verlängert, den Stromzuführungsdraht. Das Drahtnetz taucht vertikal in die Flüssigkeit ein, ebenso wird als Anode ein Platindrahtnetz oder -blech senkrecht in ein Becherglas oder in den Rotationsapparat gebracht. Der letztere besteht im wesentlichen aus einer durch eine Gabel geführten, drehbaren, eisernen Achse, die an ihrem oberen Ende ein Quecksilbernapfchen trägt, in das der Stromzuführungsdraht taucht und an deren unterem Ende die Elektrode mit ihrer Zuführung angeschraubt ist. Sollen die bei der Elektrolyse entwickelten Gase aufgefangen werden, so bedient sich Pa weck einer Saugflasche, deren Boden abgesprengt ist, und die so in ein weiteres Gefäß, in dem sich der Elektrolyt befindet, gebracht wird. Der Hals der Flasche ist mit einer Quecksilberabsperrvorrichtung versehen, derart, daß der hohle Glasstöpsel, durch den die Elektrode geht, erst tief in den Hals der Flasche eingeschliffen ist, und über dem Schliff zwischen dem etwas

<sup>1)</sup> Medway, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 114.

<sup>2)</sup> Shepherd, Journ. phys. Chem. 7 (1903) 568.

<sup>3)</sup> Pa weck, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 243.

erweiterten Teil des Halses und dem Glasstöpsel befindet sich Quecksilber, in das nun die von der Elektrode getragene Tube taucht.

So fand also schon früher dieser analytische Behelf der bewegten Elektroden vereinzelt seine Anwendung und wurde in manchen Fällen als wesentlich und ausschlaggebend für eine gute Metallabscheidung erkannt, so z. B. von Wimmenauer<sup>1)</sup> bei der Wismutbestimmung.

Franz Exner<sup>2)</sup> führte nun im Laboratorium von E. Smith eine Zinkbestimmung mit bewegter Anode aus. Sie gelang in 20 Minuten. Als Anode diente eine Platinspirale, die mit einer Geschwindigkeit von 500—600 Umdrehungen rotierte. Der Elektrolyt war mit Natriumacetat versetzt und schwach essigsauer.

L. H. Ingham<sup>3)</sup> teilt gleichfalls mit, gute Resultate erhalten zu haben, wenn er als Anode eine Platinspirale anwendete, die sich mit einer Geschwindigkeit von 230—560 Touren in der Minute drehte. Die Kathode bestand aus einer Platinschale. Bei Verwendung eines Elektrolyten, der Natriumacetat enthielt, konnten 0,5 g Zn in 50 Minuten niedergeschlagen werden, wobei ein Strom von 11 Volt und 4 Amp. zur Verwendung kam. Bei Verwendung von Lösungen, die durch Zugabe von Natronlauge alkalisch gemacht worden waren, konnte mit einem Strom von 5 Amp. und 6 Volt 0,25 g Zn in 50 Minuten niedergeschlagen werden. Verwende man Lösungen, die Natriumformiat enthalten und die mit Ameisensäure angesäuert sind, so können 0,25 g Zn in 20 Minuten abgeschieden werden mit einem Strom von 5 Amp. und 8 Volt. Cyankalische Lösungen gaben keine befriedigende Resultate.

Arthur Fischer und Boddaert<sup>4)</sup> stellten eingehende Untersuchungen an über die Dauer und Genauigkeit der Fällungen mit bewegten Elektroden. Merkwürdigerweise erhielten sie aus einer Kaliumoxalatlösung nach Classen bei einer Dauer von 15 Minuten keine genügenden Resultate. Es dürften also aus dieser Lösung die Ionen nicht so rasch nachgeliefert werden, als sie zur Abscheidung gelangen.

Dagegen bekamen sie aus einer Natriumacetatlösung, wie sie Exner anwandte, bestehend aus 3 g Natriumacetat und wenig Essig-

<sup>1)</sup> Wimmenauer, Inaug.-Dissert. Darmstadt 1900.

<sup>2)</sup> F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 896.

<sup>3)</sup> L. H. Ingham u. Asherbook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 1269, 1283.

<sup>4)</sup> Arthur Fischer u. Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 945.

säure, innerhalb 15 Minuten mit 4 Amp., 6,5—7,8 Volt gute Resultate. Die Platinschalen waren verkupfert.

Ferner wurde von ihnen noch das Zink in alkalischer und cyanalkalischer Lösung gefällt. Aus letzterer war ebenfalls bei einem Versuch das Resultat befriedigend. Die Fällungsdauer betrug 20 Minuten gegenüber 12 Stunden bei ruhender Elektrode<sup>1)</sup>.

### III. Gewichtsanalytische Methoden.

Je nachdem das Zink als Sulfid, Oxyd oder Phosphat (bezw. Pyrophosphat) zur Wägung gebracht wird, unterscheidet man hauptsächlich diese drei Methoden.

*A. Bestimmung als Sulfid.* In dem gewöhnlichen Gang der Analyse erhält man das Zink stets als *Sulfid*.

Die Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff kann, wie bekannt, in ammoniakalischer oder aber auch in schwach saurer Lösung vorgenommen werden<sup>2)</sup>.

Die Fällung aus schwach saurer Lösung gibt nun auch die Möglichkeit, das Zink von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. a. m. zu trennen, worauf sich auch einige Verfahren, es sei namentlich das von Schneider und Finkener hier hervorgehoben, gründen.

Die Fällung aus ammoniakalischer Lösung würde etwa denselben Gang bedingen, wie er bei der Schaffnerschen Methode beschrieben wurde. Nur wird dann eben, statt mit einer Schwefelnatriumlösung zu titrieren, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Zinksulfid zur Wägung gebracht.

Um dieses als solches wägen zu können, gab Rose<sup>3)</sup> folgendes Verfahren an. Nachdem das Schwefelzink im Filter getrocknet ist, bringt man es in den gewogenen Porzellantiegel, fügt die Asche des Filters hinzu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit reinem, beim Er-

<sup>1)</sup> Vergl. ferner L. G. Kollock u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1255; I. S. Price u. G. H. B. Judge, Chem. News 94 (1906) 18; Elektrochem. Zeitschr. 13 (1906/07) 233 und die zusammenfassenden, besonders interessanten Arbeiten von A. Stähler, Chem.-Ztg. 30 (1906) 1203, 1221 und A. Fischer, Chem.-Ztg. 31 (1907) 25; Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 134.

<sup>2)</sup> Nicht überraschend ist es, wenn Baubigny, Compt. rend. 107 (1888) 1148, mitteilt, daß auch aus einer neutralen  $ZnCl_2$ - oder  $ZnSO_4$ -Lösung das Zink „quantitativ“ gefällt werden könne, wenn die Lösung genügend verdünnt, daher mit  $H_2S$  gesättigt und in verschlossenen Gefäßen längere Zeit steht. Vergl. insbesondere G. Bruni u. M. Padoa, Atti dei Accad. Lincei Roma [5], 14 II (1906) 525.

<sup>3)</sup> Rose, Ann. d. Physik [3], 110 (1860) 128.

hitzen einer Probe im Porzellantiegel keinen Rückstand hinterlassenden Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoffgas in nicht zu starkem Strome ein, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zu starker Rotglut<sup>1)</sup>, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Schwefelzink.

Der bekannte Uebelstand dieser Methode ist der, daß sich das Schwefelzink sehr schlecht filtrieren läßt. W. F. Lowe<sup>2)</sup> gibt, um einen mehr körnigen, gut filtrierbaren Niederschlag zu erzielen, folgende Vorschrift. Die Lösung, auf 750 ccm gebracht, wird nahe zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer frisch bereiteten farblosen Lösung von Ammoniumsulfid ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ) versetzt, hierauf 2—3 Minuten gekocht, wodurch sich der sonst schleimige Niederschlag in einen körnigen verwandelt.

J. H. Talbot<sup>3)</sup> hat bereits im Jahre 1870 einen solchen Vorschlag gemacht, um einen gut filtrierbaren Niederschlag von Zinksulfid zu bekommen. Er fällt aus der siedend heißen neutralen Lösung mit Natrium- oder Ammoniumsulfid und kocht, bis der Niederschlag die gewünschte körnige Konsistenz hat. Talbot glüht das Zinksulfid zu  $\text{ZnO}$  (siehe unten).

Um einen weniger unangenehmen Niederschlag von Zinksulfid zu erhalten, wendet Murmann<sup>4)</sup> folgenden Kunstgriff an. Er setzt der essigsauen Lösung Quecksilberchlorid hinzu und fällt dann mit Schwefelammonium. Der entstehende Niederschlag von  $\text{ZnS}$  und  $\text{HgS}$  hat eine viel dichtere Beschaffenheit und setzt sich rasch ab. Beim Glühen verflüchtigt sich das Quecksilbersalz.

A. Thiel und Kieser<sup>5)</sup> haben, um das lästige Filtrieren des Zinksulfidniederschlages zu ersparen, eine Vereinfachung erprobt, die darin besteht, nach Fällung des Zinks mit Schwefelammonium aus einer ammoniakalischen Lösung diese einfach einzudampfen. Im Falle kein Magnesium und keine Alkalimetalle zugegen sind, bleiben außer Zinksulfid nur Ammoniumsalze zurück, die sich beim Erhitzen verflüchtigen. Das Zinksulfid wird schließlich im Schwefelwasserstoffstrom geglüht<sup>6)</sup>.

Für Erzanalysen dürfte diese Vereinfachung nicht zulässig sein,

<sup>1)</sup> Zu heftiges Glühen des  $\text{ZnS}$  kann Verluste herbeiführen. Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 421.

<sup>2)</sup> Lowe, Journ. Soc. Chem. Ind. 11 (1892) 131.

<sup>3)</sup> J. H. Talbot, Amer. Journ. Scient. Sill [27], 50 (1870) 244.

<sup>4)</sup> Murmann, Monatsh. f. Chem. 19 (1898) 404.

<sup>5)</sup> A. Thiel u. Kieser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34 (1903) 189. Vergl. auch A. Thiel, ebenda 33 (1902) 1.

<sup>6)</sup> Vergl. auch R. Mc Arthur, Chem. News 47 (1893) 159.

da die Voraussetzung, Abwesenheit von Magnesium und Alkalimetallen, nicht zutreffen dürfte<sup>1)</sup>.

Zur Bestimmung des Zinks in Zinkerzen säuert Hampe<sup>2)</sup> nach der Fällung des Eisens, Mangans, Aluminiums mittels Ammoniak mit *Essigsäure* an und fällt dann das Zink als Sulfid. Er gibt folgende Beschreibung: 1 g der mehlfeinen, bei 100° getrockneten Probe wird im Kolben mit langem Hals in HNO<sub>3</sub> gelöst, stark eingedampft, hierauf 30 ccm HNO<sub>3</sub> und ca. 200 ccm Wasser zugesetzt, H<sub>2</sub>S eingeleitet, filtriert, Filtrerrückstand nochmals mit 30 ccm HNO<sub>3</sub> gelöst, mit H<sub>2</sub>S gefällt, fast zur Trockene eingedampft, mit Ammoniak übersättigt, filtriert, der Eisenniederschlag wird gelöst und nochmals gefällt, das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, auf mindestens 2 Liter verdünnt und H<sub>2</sub>S eingeleitet<sup>3)</sup>. Vor dem Filtrieren läßt man mindestens 12, womöglich 24 Stunden absetzen. Dann gießt man zuerst die klare Flüssigkeit auf ein Filter aus bestem schwedischem Papier, und bringt zuletzt erst das Zinksulfid darauf. Zum Auswaschen wird Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wurde, verwendet. Eine solche Filtration dauert samt dem Auswaschen 5 bis 6 Stunden. Bei dem ganzen Gang der Analyse wird Salzsäure vermieden, da selbst kleine Mengen von Chlorammonium eine Bildung zur Verflüchtigung von Chlorzink zur Folge haben. Das ZnS wird hierauf im Roseschen Tiegel geglüht.

Die Befürchtungen, daß sich das Zinksulfid mit Chlorammonium zu Chlorzink umsetzen würde, wodurch durch Verflüchtigung des Chlorzinks beim Glühen Verluste entstehen würden, haben sich nach den Angaben von Thiel und Kieser<sup>4)</sup> als grundlos erwiesen.

In einer weiteren Veröffentlichung schlägt Hampe<sup>5)</sup> ein Ver-

---

<sup>1)</sup> Vergl. ferner J. Meunier, Compt. rend. 124 (1897) 1151.

<sup>2)</sup> Hampe, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 362; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. 25 (1877) 253—257. Die Methode von Hampe, wie auch die folgenden von Bragard, Beilstein, v. Berg, Schneider und Finkener sollten strenggenommen in dem nächsten Abschnitte erörtert werden. Da jedoch in den Abhandlungen der genannten Autoren die grundlegenden Bedingungen, betreffend die vollständige Fällung des Zinksulfids, festgestellt werden, so werden diese Methoden bereits hier ausführlich besprochen. Im nächsten Abschnitte soll auf dieselben nur hingewiesen werden.

<sup>3)</sup> Bei Gegenwart von Kobalt und Nickel ist die Fällung nach der Wöhlerschen Methode durch Schwefelnatrium aus der Lösung der Doppelcyanide der beiden Metalle zu bewirken.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Hampe, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 44 (1885) 195; Chem.-Ztg. 9 (1885) 543.

fahren vor, in welchem die Metalle der Schwefelammoniumgruppe nicht durch Ammoniak getrennt werden, sondern dadurch, daß man Zink in *ameisensaurer* Lösung fällt. Er schreibt, der Niederschlag von ZnS sei stets frei von Mangan und Aluminium, aber auch von Nickel, Kobalt und Eisen, wenn die Lösung eine genügende Menge freier Ameisensäure enthalte (mindestens 15–20 ccm Säure von 1,2 spez. Gew. auf 250–500 ccm Flüssigkeit) und jene Metalle nicht im großen Ueberschuß vorhanden wären. Am leichtesten falle etwas Eisen mit, schwieriger Nickel oder Kobalt. Um diese mit ausgefallenem Sulfide gänzlich zu beseitigen, löst man den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, darauf mit Ameisensäure und fällt nochmals mit  $H_2S$ . Um das ZnS rasch und leicht filtrierbar zu machen, leite man in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink fällt als körniger Niederschlag (siehe S. 72).

Diese Methode, wie sie Hampe angibt, war bereits von Delffs<sup>1)</sup> angewandt, von Beilstein<sup>2)</sup> aber verworfen worden. In derselben Abhandlung gibt Beilstein an, daß bei Gegenwart von *Zitronensäure* oder *zitronensauren Salzen* das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird, während alles Nickel in Lösung bleibt. Die Nitrat- oder Sulfatlösung wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann mit Zitronensäure versetzt, Zink mit  $H_2S$  gefällt. Im Filtrat wird das Nickel nach dem Uebersättigen mit Ammoniak elektrolytisch bestimmt.

Bragard<sup>3)</sup> hat in einer ausführlichen Arbeit über die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Zinks näher untersucht, wie weit der Zusatz von Säure gesteigert werden kann, ohne die vollständige Fällung des Zinks zu verhindern. Seine Versuche zeigen, daß erst bei einem großen Ueberschuß von freier Ameisensäure (20 ccm von spez. Gew. 1,1136 auf 0,0325 g in 200 ccm Lösung) das Zink in Lösung bleibt. Außer der absoluten Säuremenge kommt auch das Verhältnis der Säure zum Flüssigkeitsvolumen in Betracht; unter sonst gleichen Bedingungen ist die Fällung bei größerem Volumen vollständiger. Auch die absolute Menge des Zinks ist von Einfluß. Bei einem Gehalt von 0,0325 g Zink in 200 ccm Flüssigkeit dürfen höchstens 15 ccm Säure zugesetzt werden. Um die Fällung des Nickels zu verhindern, sind auf 0,0240 g Nickel 5 ccm Ameisensäure anzuwenden,

<sup>1)</sup> Delffs, Chem. News 41 (1880) 279; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1860, 4.

<sup>2)</sup> Beilstein, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1715.

<sup>3)</sup> Bragard, Inaug.-Dissert. Berlin 1887.

das Volumen der Flüssigkeit scheint ohne Einfluß zu sein. Bragard stellt schließlich folgende Regeln auf:

1. Die Lösung müsse hinreichend sauer sein, um die Fällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff zu hindern, und zwar beträgt der Zusatz etwa 5 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,1136) auf 0,03 g Nickel;

2. der Gehalt an freier Säure darf aber einen bestimmten Grad nicht übersteigen, wenn das Zink vollständig fallen soll. Wenn ein solcher bei viel Nickel aber nötig ist, so ist

3. die Lösung hinreichend zu verdünnen;

4. wird die Lösung in der Wärme vorgenommen, so ist ein größerer Säurezusatz als in der Kälte erforderlich.

Wenn die Regeln eingehalten und, wenn nötig, die Fällung wiederholt würde, so seien die Resultate, wie Bragard auch an einigen Beleganalysen zeigt, stets günstig.

Die Fällung des Zinks in zitronensaurer Lösung habe zur Folge, daß der Niederschlag schwer zu filtrieren und auszuwaschen sei.

Die Methode von Hampe und hiermit die Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel wurde auch von P. v. Berg<sup>1)</sup> studiert. v. Berg stellte folgende Ueberlegung an. Da nach Ostwald<sup>2)</sup> durch Versetzen einer neutralen Zinksulfatlösung mit titriertem Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr als 2—4 % der ursprünglichen Zinkmenge in Lösung bleibt, andererseits aber schon annähernd durch Essigsäure, und wie Hampe zeigte, durch Ameisensäure die Metalle der Schwefelammoniumgruppe in Lösung gehalten werden, so müßte man durch die Wahl einer geeigneten Säure, deren Dissoziationskonstante größer als die der erwähnten Säuren, aber kleiner als die der Schwefelsäure ist, eine Trennung ausführen können. Zu berücksichtigen sei ferner noch, daß die Dissoziation und daher die lösende Kraft der Säuren mit der Verdünnung bis zu einem gewissen Maximum wächst.

Während nun Hampe angibt, daß die vollständige Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel nur dann gelingt, wenn mindestens 15—20 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1,2 auf 250 bis 500 ccm Flüssigkeit hinzugefügt wird, erhielt v. Berg einen von diesen Metallen freien Zinkniederschlag, wenn er nur 3 ccm freie Ameisensäure auf 360 ccm Wasser anwandte. Die Fällung mit H<sub>2</sub>S wurde bei 50—60° vorgenommen, um einen gut zu filtrierenden Niederschlag zu erhalten. Bei Anwesenheit von Kobalt mußte jedoch

<sup>1)</sup> P. v. Berg, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 512.

<sup>2)</sup> Ostwald, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 19 (1879) 468.

eine doppelte Fällung vorgenommen werden, weil eine Trennung von diesem auf diese Weise nicht gelang.

Da nun die Affinitätskonstante der Monochloressigsäure zweimal größer ist als die der Ameisensäure, die Molekulargewichte aber auch in demselben Verhältnis zueinander stehen, so müssen die Wirkungen gleicher Gewichtsmengen beider Säuren gleich sein. v. Berg führte die Analysen unter Anwendung der *Monochloressigsäure* unter folgenden Bedingungen aus. Die Lösung wurde auf ein Volumen von 450 ccm gebracht, auf 50—60° C. erwärmt, 4 ccm einer doppelt-normalen Ammonlösung, äquivalent der angewandten Zinkmenge, und 7 ccm einer vierfach normalen Lösung von Monochloressigsäure hinzugefügt und hierauf Schwefelwasserstoff eingeleitet. Auch die Scheidung von Kobalt gelingt, nur ist sofort nach dem Durchleiten von  $H_2S$  zu filtrieren.

Schneider<sup>1)</sup> untersuchte die Bedingungen, unter welchen in *mineralsauren Lösungen* die quantitative Fällung des Zinks und seine Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe möglich ist, und kam zu folgenden Ergebnissen.

1. Schwefelsaures Zink in wässriger Lösung wird bis zu einer Konzentration von 1 g Zink in einem halben Liter Wasser durch  $H_2S$  so gut wie vollständig gefällt. Die in Lösung verbleibende Menge beträgt ungefähr 2 mg Zink in einem Liter.

2. Bei einer Konzentration von 1,7 g Zink in einem halben Liter Wasser ist dagegen die Fällung schon unvollständig.

3. Bei Gegenwart freier Schwefelsäure ist die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff nur dann eine vollkommene, wenn der Gehalt an freiem Schwefelsäurehydrat 1 ccm in einem Liter nicht übersteigt.

4. Unter den dargelegten Verhältnissen in Bezug auf Konzentration und Säuregehalt der Lösung ist die Trennung des Zinks von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt aus schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff möglich.

5. Aus einer Lösung von Zink in Salzsäure oder Salpetersäure wird das Zink bei großer Verdünnung durch Schwefelwasserstoff gleichfalls vollständig gefällt.

Auf diese Erfahrungstatsachen gestützt, gibt Schneider folgendes Verfahren zur Bestimmung des Zinks in Erzen an.

1 g des getrockneten Erzes wird in einem Kölbchen mit langem

<sup>1)</sup> L. Schneider, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes. 29 (1881) 523.

Halse mit 10 ccm konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und je nachdem es Galmei oder Blende ist, mit 1 oder 2 ccm konzentrierter  $\text{HNO}_3$  versetzt und erhitzt, bis weiße Dämpfe von  $\text{SO}_3$  entweichen. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit 70 ccm Wasser verdünnt. Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeter-Schwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden.

In die heiße verdünnte Lösung wird ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach ungefähr 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Der Niederschlag, der aus den Sulfiden von Kupfer, Arsen, Antimon etc. besteht, wird filtriert, mit schwefelsaurem Wasser gewaschen. Das Filtrat, welches ca. 200 ccm beträgt, wird kochend heiß mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst und nun nach dem Verdünnen auf 500—600 ccm das Zink durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt.

Nach dieser Methode verfährt auch Finkener, indem er nur die Neutralisation anders vornimmt. Er löst 0,5—1 g im Kolben in heißem Königswasser oder in mit  $\text{KClO}_3$  gesättigter Salpetersäure auf, setzt überschüssige, vorher verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und kocht ein bis zur Entwicklung von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen,  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser ausgewaschen. Man kocht aus dem Filtrat den  $\text{H}_2\text{S}$  fort, kühlt ab und neutralisiert nach Zusatz eines Streifens Kongopapiers mit Ammoniak. Eine etwaige Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt. Je nach dem Zinkgehalt verdünnt man die Lösung, so daß 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten und leitet  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ununterbrochen Schwefelwasserstoff ein. Nach 12—18 Stunden filtriert man ab und verfährt dann weiter, wie mehrfach bereits angegeben.

Diese Methode wird von O. Pufahl in Lungen Untersuchungsmethoden<sup>1)</sup> als die beste bezeichnet, nimmt aber immerhin viel Zeit in Anspruch, weshalb sie wohl selten zur Anwendung kommt.

G. Weiß<sup>2)</sup> hat in einer ausführlichen Arbeit die Fällung des Zinks in neutraler und schwach mineralaurer Lösung, systematischer als dies Schneider getan hat, untersucht.

<sup>1)</sup> Lunge, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden. J. Springer, Berlin. 4. Aufl. 1900, 2. Bd., S. 311.

<sup>2)</sup> G. Weiß, Inaug.-Dissert. München 1906.

Aus seinen mannigfachen Versuchen über die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff geht hervor:

1. Sulfatlösungen sind den Chloridlösungen vorzuziehen.

2. Die Konzentration einer Sulfatlösung ist ohne Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung. Dies gilt von  $n_{10}$ -Lösungen abwärts, also für Lösungen, die höchstens 0,4 Zinkoxyd in 100 ccm enthalten.

3. Lösungen von eben dieser Konzentration dürfen überdies vor Beginn an so viel freie Schwefelsäure enthalten, daß sie  $\frac{1}{100}$  normal sauer sind.

4. Die Fällung ist bei der Anwendung eines langsamen Stromes von Schwefelwasserstoff eine unvollständige (ca. 4 Blasen pro Sekunde). Man muß so rasch einleiten, als es ohne Gefahr für das quantitative Arbeiten möglich ist (ca. 8 Blasen pro Sekunde).

5. Dieser Strom muß ca. 40 Minuten dauern, wenn die Fällung vollständig sein soll.

6. Bei Temperaturen über  $50^{\circ}$  ist die Fällung nicht vollständig; überdies fällt das Zink bei Zimmertemperatur in einer für die Filtration geeigneteren Form aus.

7. Zum Auswaschen des Niederschlags genügt Wasser, und zwar eine geringe Menge bei Verwendung von Gooch-Tiegeln (vergl. weiterhin S. 80).

Ein nur theoretisches Interesse verdient eine Bestimmung des Zinks mit dithiokarbaminsaurem Ammon. Klein<sup>1)</sup> hat diese Methode, auf die zuerst Hager<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht hat, näher studiert. Das dithiokarbaminsaure Zink ist löslich in Salzsäure, Salpetersäure. Von Essigsäure wird es in starker Verdünnung nicht gelöst. Beim Glühen in Wasserstoffstrom mit Schwefel geht es in Zinksulfid über. Die Fällbarkeit des Kupfers und die Löslichkeit des dithiokarbaminsauren Zinks bei Gegenwart von Salzsäure lasse die Annahme einer Trennung der beiden Metalle möglich erscheinen. Doch sei dieselbe durch einmalige Fällung nicht erreichbar.

Riban<sup>3)</sup> fällt das Zink aus einer dithionsauren Lösung mit  $H_2S$  in der Kälte und glüht das  $ZnS$  entweder im Wasserstoffstrom oder führt es in Oxyd über. De Koninck hat die Versuche Ribans nachgeprüft und nicht bestätigt gefunden.

*B. Bestimmung als Oxyd.* Andere gewichtsanalytische Methoden bringen das Zink als *Oxyd* zur Wägung, was auf die verschiedenste

<sup>1)</sup> Klein, Repert. anal. Chem. 7 (1887) 629 u. 645.

<sup>2)</sup> Hager, Pharm. Zentralh. 26 (1886) 430.

<sup>3)</sup> Riban, Compt. rend. 107 (1888) 341.

Weise geschehen kann, denn das Karbonat, Nitrat, Oxalat lassen sich durch Glühen in das Oxyd überführen.

Die Ueberführung vieler Zinksalze organischer Säuren in das Zinkoxyd gelingt nach einem von G. v. Ritter (siehe S. 126 f.) ausgearbeiteten Verfahren.

Nach der gewöhnlichen (Roseschen) Methode zur Wägung gebrachtes Zinksulfid enthält immer noch Oxyd (statt 68,96 nur 67,85)<sup>1)</sup>. Nur wenn man das ZnS nach dem Trocknen gereicht und im Roseschen Tiegel mit Schwefel gut mengt, resultieren gute Werte (68,97 statt 68,96)<sup>2)</sup>.

Vielfach wird vorgeschlagen, das ZnS statt nach Rose zu glühen und als Sulfid zu wägen, in Salzsäure zu lösen, als Karbonat zu fällen und dieses durch Glühen in das Oxyd zu verwandeln (siehe auch S. 122).

So z. B. leitet Lohr<sup>3)</sup> in die siedend heiße Lösung Schwefelwasserstoff. Die Lösung muß neutral oder schwach sauer sein. Nach Iständigem Einleiten setzt er Natriumacetat hinzu. Der Niederschlag wird mit schwefelwasserstoffhaltiger Natriumchloridlösung ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Natriumkarbonat gefällt und geglüht.

Ein anderer Vorschlag, Zinksulfid in Oxyd umzuwandeln, ist von Schmidt<sup>4)</sup> gemacht worden. Man bringt den abfiltrierten Zinksulfidniederschlag samt Filter in einen Platintiegel und übergießt nun mit so viel einer in der Kälte gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in konzentriertem Ammoniak, daß Filter und Niederschlag eben davon bedeckt werden. Dann dampft man zur Trockene und glüht schließlich bis zur Gewichtskonstante. Das Zink liegt nun als Oxyd vor.

Die direkte Ueberführung des Zinksulfids in Oxyd durch Ab rösten wurde von Talbot<sup>5)</sup>, Blount<sup>6)</sup>, Hattensaur<sup>7)</sup> u. a. empfohlen. G. Weiß hat in seiner genannten Arbeit dieses Verfahren einer genauen Nachprüfung unterzogen und fand, daß das Rösten, die Oxydation des Zinksulfids<sup>8)</sup> bei Anwendung eines Muffelofens mit einer

<sup>1)</sup> Siehe auch Marquardt, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 25.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Ueberführung des ZnO in ZnS vergl. u. a. A. Aston u. L. Newton, Chem. News 75 (1897) 133.

<sup>3)</sup> Lohr, Ber. d. österr. chem. Ges. 1833, 5; Dingers polyt. Journ. 248 (1888) 302.

<sup>4)</sup> Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 1624; siehe auch Classen, Ausgew. Method. 1901, Bd. 1, S. 407.

<sup>5)</sup> Talbot, Amer. Journ. of Science (Sill) [2], 50 (1871) 244.

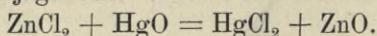
<sup>6)</sup> Blount, Chem.-Ztg. 17 (1893) 918.

<sup>7)</sup> Hattensaur, Chem.-Ztg. 29 (1905) 1037.

<sup>8)</sup> Die Oxydation verläuft nach Weiß der Gleichung  $\text{ZnS} + 3\text{O} = \text{ZnO} + \text{SO}_2 + x \text{ cal.}$  entsprechend.

Innentemperatur von ca. 850° leicht gelingt. Selbstverständlich darf die Muffel nicht rissig sein und reduzierenden Feuergasen Eingang gewähren; nach außen muß sie offen bleiben. Um die Verbrennung des organischen Filters zu umgehen, arbeitet Weiß im Gooch-Tiegel<sup>1)</sup>.

Eine weitere Methode, bei der das Zink in Oxyd verwandelt wird, ist die von Volhard<sup>2)</sup>. Man versetzt eine Zinkchloridlösung mit einem Ueberschuß von gelbem Quecksilberoxyd, dampft ein und glüht, bis das gebildete Quecksilberchlorid und der Ueberschuß von Quecksilberoxyd verjagt wird



Smith und Heyl<sup>3)</sup> fanden, daß dieses Verfahren sehr gute Resultate gebe.

Die Fällung eines Zinksalzes als Karbonat wird nach Classen<sup>4)</sup> am besten in einer Platinschale vorgenommen, indem man die kochende Zinksalzlösung mit einem geringen Ueberschuß von Natriumkarbonat versetzt und einige Minuten kocht. Das Kochen ist zur gänzlichen Fällung des Zinks unbedingt erforderlich<sup>5)</sup>. Um zu verhindern, daß dadurch Kieselsäure in den Niederschlag mit eingeht, sollen Glasgefäße vermieden werden. Der Niederschlag wird, nachdem er noch mehrere Male mit Wasser ausgekocht worden war, auf ein Filter gebracht, mit heißem Wasser gewaschen. Filter und Niederschlag werden in einen gewogenen Platintiegel gebracht, getrocknet, nach Befeuchten mit etwas Ammoniumnitrat wird allmählich stärker erhitzt, geglüht und gewogen.

Man kann aber auch das Zink als Oxalat fällen, eine Methode, die zuerst Classen angegeben hat<sup>6)</sup>. Die konzentrierte neutrale Auflösung des Salzes wird mit einer konzentrierten Auflösung von neutralem oxalsaurem Kali 1:6 versetzt und dann so lange konzentrierte Essigsäure hinzugefügt, als noch eine Fällung entsteht. Der

<sup>1)</sup> Von den Gooch-Tiegeln haben sich nur die Berliner bewährt durch Gewichtskonstanz und Haltbarkeit.

<sup>2)</sup> Volhard, Ann. Chem. 198 (1879) 331. Das Verfahren gilt auch für ZnS, siehe ebenda 199 (1879) 6.

<sup>3)</sup> Smith u. Heyl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7 (1894) 82.

<sup>4)</sup> Classen, Ausgewählte Methoden d. anal. Chem. 1901, 1. Bd., S. 330.

<sup>5)</sup> Jakob, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 23 (1864) 45, gibt an, wie man die Zinklösung mit Soda fällt, um keinen voluminösen Niederschlag zu erhalten. Man fällt bei 60—80° und gieße anfangs vorsichtig Soda nur bis zur Trübung hinzu und lasse die CO<sub>2</sub> entweichen. Erst dann gebe man Soda in geringem Ueberschuß hinzu und koche. Der Niederschlag sei dann kristallinisch. Vergl. auch Marquardt, loc. cit.

<sup>6)</sup> Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 189.

erhaltene Niederschlag wird durch Glühen in Oxyd übergeführt. Die Lösung des Salzes muß möglichst säurefrei sein und ist eventuell durch Eindampfen von freier Säure zu befreien, weil sich bei Gegenwart freier Säure Hydrooxalate bilden, die durch die Essigsäure nicht quantitativ zersetzt werden<sup>1)</sup>.

Hat man Eisen und Zink als Oxalate bzw. Doppeloxalate in Lösung und fügt Essigsäure hinzu, so wird hierdurch nur das Zink gefällt. Darauf gründete Classen folgende Zinkbestimmungsmethode<sup>2)</sup>. Nachdem die  $H_2S$ -Gruppe abfiltriert ist, wird das Filtrat oxydiert und der Säureüberschuß abgedampft. Dann wird ungefähr die 7fache Menge der vorhandenen Oxyde von neutralem, oxalsauerm Kalium zugesetzt und  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Ungelöstes Eisen wird tropfenweise mit Essigsäure gelöst. Sollte hierbei Trübung durch Zinkoxalat eintreten, so wird noch etwas Kaliumoxalat zugesetzt. Dann wird aufgeköcht und unter Umrühren konzentrierte Essigsäure hinzugefügt. Es scheidet sich nur Zinkoxalat ab. Man läßt 6 Stunden lang bei  $50^\circ$  stehen, filtriert heiß und wäscht mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Essigsäure, Alkohol und Wasser aus. Der Niederschlag wird schließlich als Oxyd gewogen.

Bei Gegenwart von Mangan geht dieses ganz in den Zinkniederschlag. Man ermittelt zunächst die Summe der Oxyde von Mangan und Zink und bestimmt entweder das Mangan maÑanalytisch oder man entzieht dem Niederschlag mit konzentriertem Ammoniak, dem man etwas Ammoniumkarbonat zusetzt, das Zinkoxyd und bestimmt das Mangan als Sulfat. Auch wenn Magnesia zugegen ist, so findet die sich in dem Zinkoxyd vor. Dadurch wird diese Methode kompliziert und für die Technik ungeeignet, wie auch Nass<sup>3)</sup> feststellte<sup>4)</sup>.

*C. Bestimmung als Phosphat.* Von H. Tamm<sup>5)</sup> rührt die Methode her, das Zink als Phosphat zu fällen. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen fällt aus schwach saurer Lösung *Zinkammoniumphosphat* ( $ZnNH_4PO_4$ ), das nach 10—12stündigem Stehen filtriert, gewaschen,

<sup>1)</sup> Classen, *Ausgew. Method.* 1 (1902) 330.

<sup>2)</sup> Classen, *Handb. d. quant. chem. Anal.* Enke, Stuttgart. 3. Aufl., S. 121.

<sup>3)</sup> Nass, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 7 (1894) 506.

<sup>4)</sup> Ueber die quantitative Fällung des Zinks durch Dimethylamin, Piperidin und quaternäre Ammoniumbasen vergl. W. Herz, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 26 (1901) 90, 27 (1901) 310, durch Guanidinkarbonat vergl. H. Großmann u. B. Schüick, *Chem.-Ztg.* 30 (1906) 1205.

<sup>5)</sup> H. Tamm, *Chem. News* 24 (1871) 148.

bei 100° getrocknet und als solches gewogen wird<sup>1)</sup>. Das Glühen zu *Zinkpyrophosphat* ( $Zn_2P_2O_7$ ) ist nach Tamm mit Gewichtsverlust verbunden. Bragard<sup>2)</sup> weist jedoch nach, daß dieser Gewichtsverlust nur durch die reduzierende Wirkung der Filterkohle veranlaßt wird, die eine Verflüchtigung des Zinks in geringem Maße zur Folge hat.

Lösekan und Meyer<sup>3)</sup> suchen die für diese Methode besten Bedingungen festzustellen und fanden: Die Fällung geschieht am besten nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Dinatriumphosphat durch Zutropfen von Salz- oder Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird dann bis zum Sieden erhitzt, nach einigen Stunden abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Man soll nicht mehr wie 50 ccm Dinatriumphosphat 1:10 zur Fällung anwenden und höchstens 0,3 g Zink zur Analyse bringen, sonst erhält man zu hohe Resultate<sup>4)</sup>.

Die Methode von Tamm wird von Stone<sup>5)</sup> derart ausgeführt, daß er nach Zugabe von Dinatriumphosphat und Ammoniak den schwer zu filtrierenden Niederschlag vorsichtig in Ammoniak löst und den Ueberschuß des letzteren durch Kochen verjagt, wobei sich das Zink-Ammoniumphosphat kristallinisch abscheidet.

Jawein<sup>6)</sup> findet, daß es sich nach der Vorschrift von Stone ganz bequem arbeiten läßt, nur erfordert das Kochen viel Zeit und der Niederschlag haftet so fest an den Glaswänden, daß er gelöst und durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak wieder gefällt werden muß, was sehr umständlich ist.

Dakin<sup>7)</sup> verweist in einer Abhandlung über die Bestimmung des Zinks als Phosphat auf eine Arbeit von Martha Austin<sup>8)</sup>, in

<sup>1)</sup> Bei Abwesenheit von Ammonsalzen fällt Dinatriumphosphat gallertartiges, tertiäres Zinkphosphat.

<sup>2)</sup> Bragard, Chem.-Ztg. 10 (1886) 1605; Inaug.-Dissert. Berlin 1887.

<sup>3)</sup> Lösekann u. Meyer, Chem.-Ztg. 10 (1886) 729.

<sup>4)</sup> Tamm führt bereits an, daß zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat die Lösung Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Calcium- oder Magnesiumsalze nicht enthalten dürfe. Es gelang jedoch Lösekann und Meyer auch eine Trennung von Magnesium, nicht aber von Mangan, indem sie zuerst bei überschüssigem Ammoniak das Magnesium fällten, nach einigen Stunden im Filtrat die Zinkfällung vornahmen. Bragard bestätigt die von ihnen gemachten Angaben bezüglich dieser Trennung von Magnesium und Mangan.

<sup>5)</sup> G. C. Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. 4 (1882) 26; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 48 (1882) 296.

<sup>6)</sup> Jawein, Chem.-Ztg. 11 (1887) 347.

<sup>7)</sup> Dakin, Zeitschr. f. anal. Chem. 39 (1900) 273.

<sup>8)</sup> Martha Austin, Amer. Journ. Science Sill [4], 8 (1899) 206; Zeitschr. f. anorg. Chem. 22 (1899) 207. Vergl. ferner J. Clark, Journ. Soc. Chem. Ind. 15 (1896) 866.

welcher aus den mitgeteilten Resultaten die Schlußfolgerung gezogen wurde, daß die Gegenwart von Ammoniumchlorid zur Umwandlung des mit Natriumammoniumphosphat gefällten Zinkphosphates in das Zinkammoniumphosphat erforderlich wäre. Dakin zeigt nun, daß die dort angegebenen großen Ammoniumchloridmengen keineswegs nötig seien. Von den schon Tamm bekannten Fehlerquellen, daß der Niederschlag Alkalisalz einschließe, daß die Fällung nicht immer vollständig sei und daß das Zinkammoniumphosphat nicht ohne Verluste in Pyrophosphat sich umwandeln lasse, könne man den ersten vermeiden, wenn man nicht mit Natriumphosphat, sondern mit Ammoniumphosphat fällt. Hinsichtlich des zweiten Punktes zeigen die Beleganalysen, daß der Gehalt des Filtrates an Zink unter angemessenen Bedingungen nicht mehr als 2—3 Dezimilligramm beträgt. Um die im dritten Punkt angegebenen Verluste zu vermeiden, filtriert Dakin, um das beim Verkohlen reduzierende Filtrierpapier zu vermeiden, in einem Goochschen Tiegel und schützt den Niederschlag beim Glühen vor den reduzierenden Gasen, indem er ihn in einen zweiten Tiegel stellt. Es stellte sich hierbei heraus, daß das Ammoniak eine reduzierende Wirkung auf den Niederschlag ausübe.

Die von Dakin empfohlene Fällungsmethode ist nun folgende: Die in einer Platinschale befindliche saure Zinklösung wird durch Ammoniak beinahe, aber nicht vollständig neutralisiert, auf 150 ccm verdünnt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Die angewandte Zinkmenge betrage 0,13—0,35 g. Zur warmen Lösung wird soviel Ammoniumphosphat hinzugefügt, daß das Gewicht des darin enthaltenen Salzes 10mal so groß ist, als das des vermutlichen Zinks. Der zuerst amorphe Niederschlag verwandelt sich beim Kochen in einen kristallinen. Das Erhitzen wird eine Viertelstunde fortgesetzt, hierauf der Niederschlag in einen Goochschen Tiegel abfiltriert, mit einer heißen 1%igen Ammoniumphosphatlösung ausgewaschen, bis er vollständig frei von Chloriden, und dann schließlich mehrmals mit Alkohol oder kaltem Wasser nachgewaschen.

Aus den (*loc. cit.*) mitgeteilten Tabellen geht hervor, daß man bei großem Ueberschuß an Ammoniumchlorid leicht zu hohe Werte bekommt, wenn man das Zink als Zinkammoniumphosphat zur Wägung bringt. Bei geringen Mengen von Ammoniumchlorid sind die Resultate ungefähr um das zu niedrig, was sie bei zu großem Ueberschuß zu hoch sind.

Bei Wägung als Pyrophosphat ist kein Unterschied zu ersehen, ob man nur 1 g Ammoniumchlorid pro 0,25 g Zn oder 10 g anwendet. Die Differenz beträgt ca.  $\pm 0,0004$  g.

Allzu großer Ueberschuß von Ammonsalzen ist jedenfalls zu vermeiden, denn wie schon Boyd<sup>1)</sup> experimentell feststellte, beeinträchtigen große Mengen dieser Salze die Fällung, außerdem sei der Niederschlag in einer heißen Salmiaklösung viel leichter löslich als in einer kalten.

D. Schließlich sei hier noch erwähnt, daß W. Euler<sup>2)</sup> das Zink als *Sulfat* zur Wägung bringt durch Eindampfen einer Lösung, die sonst frei von allen anderen Salzen ist.

#### IV. Spezielle Trennungsmethoden.

##### A. Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

Die Frage, ob durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung eine hinreichend genaue Trennung der hierbei fällbaren Metalle von Zink zu erreichen ist, und welche Bedingungen einzuhalten sind, wurde von mehreren Chemikern einer näheren Prüfung unterzogen. Namentlich sind es die Trennungen des Zinks von Kupfer und des Zinks von Kadmium, welche Schwierigkeiten bieten können.

Aus den diesbezüglichen Untersuchungen von Fresenius<sup>3)</sup> geht hervor, daß bei einer *Kupfer*-Zinklösung ein größerer Zusatz von Säure gemacht werden kann, ohne befürchten zu müssen, daß Kupfer in Lösung bleibt, während bei einer *Kadmium*-Zinklösung die Säurekonzentration einen bestimmten Betrag nicht überschreiten darf, da sonst Kadmium mit dem Zink in Lösung bleibt. Nach Fresenius entstehen jedoch auch dadurch Fehler, daß das Zink selbst unter den verschiedensten Bedingungen mit Kupfer bezw. Kadmium mitgefällt wird<sup>4)</sup>. Er schreibt daher eine doppelte Fällung vor und gibt folgende Vorschriften:

In einer Kupfer-Zinklösung, die in 250 ccm 0,4 g Kupferoxyd enthält, werden 30 ccm Salzsäure (1,1 spez. Gew.) hinzugesetzt, die Lösung bei 70° mit H<sub>2</sub>S gesättigt und sofort filtriert. Der mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag soll nach dem Trocknen und Rösten in Königswasser gelöst, die Lösung fast bis zur

<sup>1)</sup> A. C. Boyd, Journ. Soc. Chem. Ind. 9 (1890) 963.

<sup>2)</sup> W. Euler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25 (1900) 146; über die Beständigkeit des Sulfats bei höherer Temperatur vergl. auch B. G. H. Bayley, Chem. Soc. Journ. 51 (1887) 676.

<sup>3)</sup> Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858) 241.

<sup>4)</sup> Vergl. auch C. Hutchison, Phil. Mag. [5], 8 (1878) 433; W. Alexandrowicz, Chem. News 41 (1880) 279.

Trockene verdampft und der Rückstand wiederum in gleichen Mengen Wasser und Säure gelöst werden. Eine zweite Fällung gebe ein zinkfreies Schwefelkupfer.

Eine Kadmium-Zinklösung von 0,4 g Kadmiumoxyd in 250 ccm Wasser darf nicht mehr wie 10 ccm Salzsäure (1,1 spez. Gew.) enthalten. Auch hier löst man wieder in Säure, verdampft den Ueberschuß derselben und nimmt nochmals die Fällung unter den gleichen Konzentrationsverhältnissen vor.

Larsen<sup>1)</sup> fand nun, daß die Gegenwart von Zink im CuS-Niederschlag davon herrührt, daß man den Niederschlag sofort mit Schwefelwasserstoffwasser wäscht, wobei die Säurekonzentration nicht mehr hinreicht, das Zink in Lösung zu halten. Er schreibt daher vor, den Sulfidniederschlag zunächst mit Salzsäure von 1,05 spez. Gew., die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, auszuwaschen und dann erst mit Schwefelwasserstoffwasser.

Berglund<sup>2)</sup> fand die Angaben Larsens bestätigt, so daß ein zinkfreies CuS zu erhalten sei, wenn man dieses mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. Betreffs der Metall- und Säurekonzentration gibt er folgende Regeln:

I. Man bringt die Metallsalzlösung auf eine Konzentration von ca. 5 mg Metall in 1 ccm. Die Lösung kann zwar verdünnter, darf aber nicht konzentrierter sein. Man setzt  $\frac{1}{5}$  Volumen Salzsäure (1,7) hinzu und fällt mit  $H_2S$  in mäßigem Ueberschuß. Im allgemeinen soll der Säuregehalt umso größer sein, je mehr Kupfer die Lösung enthält, und kann bis auf 1 Volum erhöht werden. In zinkreichen Mischungen kann man ihn auf  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{25}$  Volumen bei wenigstens ebensoviel Zink wie Kupfer oder auf  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{25}$  Volumen bei wenigstens 4mal so viel Zink als Kupfer bringen. Das gefällte Schwefelkupfer ist sofort abzufiltrieren, zuerst mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (10—20 Volumen verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf 1 Volum Salzsäure), alsdann mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser auszuwaschen.

II. Man berechnet die Konzentration wie in der Regel I mit dem Vorbehalt, daß bei Mischungen, welche weniger Zink als Kupfer enthalten, die Zinkmenge nichtsdestoweniger gleich der des Kupfers angenommen wird, setzt  $\frac{1}{10}$  Volumen Salzsäure zu und verfährt im übrigen wie vorher. Der Salzsäurezusatz kann wie in der Regel I herabgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Larsen, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 312.

<sup>2)</sup> Berglund, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 184.

Nach Wittstein<sup>1)</sup> bewährt sich auch eine von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> zur Trennung des Kadmiums vom Kupfer angegebene Methode zur Trennung des Zinks von Kupfer. Die aus ammoniakalischer Lösung gefällten Schwefelmetalle werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei das Schwefelkupfer zurückbleibt, das Zink völlig in Lösung gehen soll.

Nach O. Brunck<sup>3)</sup> eignet sich zur Fällung des Kupfers und insbesondere zur Trennung des Kupfers von Zink das hydroschweflige saure Natron. Kupfer wird in neutraler wie in saurer Lösung durch dieses Reagens zu Metall reduziert. Zink, auch wenn es in großen Mengen vorhanden ist, zeige keinerlei Neigung, in den Kupferniederschlag einzugehen (siehe auch S. 37).

Viel angewendet wird Natriumthiosulfat zur Trennung des Kupfers von Zink. Im Filtrat wird das überschüssige Thiosulfat mit Brom zerstört und das Zink nach einer der beschriebenen Methoden gefällt.

Eine von vielen Seiten bevorzugte Trennung des Kupfers von Zink ist die Fällung des Kupfers als Rhodanür. Im Filtrat kann das Zink ohne weiteres durch Natriumkarbonat gefällt werden.

Eine andere Möglichkeit der Trennung des Kupfers von Zink ist die durch Nitroso- $\beta$ -Naphtol. v. Knorre und Ilinski<sup>4)</sup> fanden, daß in essigsaurer Lösung außer Kobalt und Eisen auch Kupfer quantitativ von Nitroso- $\beta$ -Naphtol gefällt wird. Zur Bestimmung des Zinks ist diese Methode wohl nicht sehr geeignet, da nach Fällung des Kupfers das Nitroso- $\beta$ -Naphtol zerstört werden muß.

Warren<sup>5)</sup> beschreibt folgende Trennungsmethode. Man fällt in schwefelsaurer Lösung mit Magnesiumstreifen das Kupfer. Dann wird das Filtrat mit konzentrierter Natriumacetatlösung aufgeköcht zur Neutralisierung der Schwefelsäure und zur Abscheidung von Eisen. In die filtrierte Lösung bringt man abermals Magnesiumstreifen und fällt das Zink.

Als eine sehr elegante Methode, durch die das Kupfer gleichfalls wie bei der eben erwähnten als Metall zur Wägung gelangt, kann die von Mawrow und Muthmann<sup>6)</sup> bezeichnet werden. Sie

<sup>1)</sup> Wittstein, Vierteljahrsschr. f. Pharm. 17 (1868) 461.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Ann. Chem. 115 (1865) 286.

<sup>3)</sup> O. Brunck, Ann. Chem. 327 (1903) 240; Chem.-Ztg. Rep. 27 (1903) 138; *ibid.* 28 (1904) 349.

<sup>4)</sup> v. Knorre u. Ilinski, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 699, 20 (1887) 283; v. Knorre, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1893) 264.

<sup>5)</sup> Warren, Chem. News 71 (1895) 92.

<sup>6)</sup> Mawrow u. Muthmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11 (1896) 268.

beruht darauf, daß das Kupfer durch unterphosphorige Säure unter  $60^{\circ}$  als Kupferwasserstoff gefällt wird. Bei höheren Temperaturen gibt dieses den Wasserstoff leicht ab. In der Lösung darf keine Salzsäure vorhanden sein, auch viel freie Salpetersäure wirkt störend, weshalb man in solchen Fällen die Lösung mit Schwefelsäure vorher eindampfen muß. Die Sulfatlösung soll so weit verdünnt werden, daß 100—200 ccm etwa 0,1 g Kupfer enthalten, dann fügt man einige Kubikzentimeter unterphosphorige Säure hinzu und erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das schwammige Kupfer wird im Gooch'schen Tiegel oder auf gewogenem Filter mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Diese Methode eignet sich besonders zur Trennung des Kupfers vom Cadmium und Zink. Im Filtrat können diese durch Schwefelammonium gefällt werden. Besser verfährt man nach Classen<sup>1)</sup>, wenn man das Filtrat mit Rhodankalium im Ueberschusse versetzt, Schwefelwasserstoff einleitet, das abfiltrierte Schwefelzink in Salzsäure löst und das Chlorzink durch Quecksilberoxyd in Zinkoxyd überführt (siehe auch S. 80).

Sehr einfach gestaltet sich die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Zink, indem man zuerst das Kupfer bei Gegenwart von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure fällt. Da man zur Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung mit einer Badspannung von höchstens 1,66 Volt auskommt, die Zersetzungsspannung von Zink aber über 2 Volt liegt, so gelingt die Trennung sehr leicht. P. Denso<sup>2)</sup> benützt hierzu sehr zweckmäßig einen Akkumulator, dessen Spannung bekanntlich 2,05 Volt beträgt, und führt so die Trennung des Kupfers vom Zink aber auch vom Nickel und Cadmium aus. Die Stromstärke reguliert sich hierbei von selbst und verringert sich in dem Maße, als sich das Kupfer abscheidet, denn auch das Wasserstoffpotential ist am Kupfer höher als die verfügbare Spannung. Um die durch Verarmung des Elektrolyten und durch die an Platinanoden wachsende Ueberspannung des Sauerstoffs hervorgerufene höhere Badspannung und damit Verringerung der Stromstärke hintanzuhalten, empfiehlt sich nach Denso<sup>3)</sup> die Verwendung rotierender, platinierter Anoden, wodurch die Dauer wesentlich abgekürzt wird. Aus gleichem Grunde wählen Richards und Bisbee<sup>4)</sup> konzentrierte Elektrolyten und kleine anodische Stromdichten.

<sup>1)</sup> Classen, *Ausgew. Methoden* 1901, 1. Aufl., 1. Bd., S. 348.

<sup>2)</sup> P. Denso, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903) 463.

<sup>3)</sup> Siehe auch S. 68 ff.

<sup>4)</sup> Richards u. Bisbee, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904) 530.

Förster<sup>1)</sup> erreicht durch Erwärmen des Elektrolyten auf 75° die Abscheidung von 0,15 g Cu mit 2 Volt in etwa 1 Stunde. Die restierende Zinklösung wird neutralisiert und nach einer der als brauchbar angegebenen Methoden das Zink gefällt.

Weniger gut ist es, eine salpetersaure Lösung zu verwenden<sup>2)</sup>, da die Salpetersäure zum Teil zu Ammoniak reduziert wird, wodurch bei längerer Dauer die Lösung sich neutralisiert, was ein Mitfallen von Zink zur Folge haben kann.

Nach den Angaben von Neumann<sup>3)</sup> versetzt man die Lösung der beiden Sulfate mit ca. 5 ccm starker Salpetersäure, erwärmt auf 50° und elektrolysiert mit 0,5—1 Amp. bei 2,3—3 Volt. Classen<sup>4)</sup> dagegen gibt an, daß die Stromdichte nur 0,2 Amp., die Badspannung 1,4 Volt betragen soll, da im anderen Falle das Kupfer zinkhaltig wird.

Weniger bequem, da sie der Beaufsichtigung bedarf<sup>5)</sup>, ist die Oxalatmethode von Classen, bei der die Salze durch Ammonoxalat in die Doppeloxalate übergeführt werden. Die Lösung muß stets oxalsauer gehalten werden, um andernfalls eine schwammige Ausscheidung zu vermeiden. Bei zu großem Zusatz von Oxalsäure scheidet sich schwerlösliches Kupferoxalat aus.

Ed. Smith<sup>6)</sup> nimmt die Trennung des Kupfers von Zink in phosphorsaurer Lösung vor und zwar mit 20 ccm einer Lösung von phosphorsauerm Natron (1,0358 spez. Gew.) und 3 ccm Phosphorsäure. Verdünnung 100 ccm. Stromstärke 0,14 ccm. Knallg.

Ferner sei hier auf die Anwendung von Hydrazinsalzen<sup>7)</sup> bezw. von Acetylen<sup>8)</sup> zur Fällung des Kupfers und Trennung desselben vom Zink verwiesen<sup>9)</sup>.

Die Trennung des *Kadmiums* vom Zink durch Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Förster, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3029.

<sup>2)</sup> Heydenreich, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1585.

<sup>3)</sup> Neumann, Theor. u. Prax. d. anal. Elektr. 1897, 1. Aufl., S. 162.

<sup>4)</sup> Classen, Ausgew. Methoden 1901, 1. Bd., 1. Aufl., S. 348.

<sup>5)</sup> Neumann, loc. cit.

<sup>6)</sup> E. Smith, Amer. Chem. Journ. 12 (1890) 329. Konf. Ref. Zeitschr. f. anal. Chem. 31 (1892) 204.

<sup>7)</sup> P. Jannasch u. K. Biedermann, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 631. Vergl. auch J. Schmidt, Die chemische Analyse 1907, Bd. I, S. 18; ferner P. N. Raikow, Chem.-Ztg. 18 (1894) 1739.

<sup>8)</sup> H. Erdmann u. O. Makowka, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 128. Vergl. auch Söderbaum, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 902, 3014 u. Wagner, Oesterr. Chem.-Ztg. 6 (1903) 313.

<sup>9)</sup> Ferner Warwick, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1 (1892) 285 (Elektrolyse der Metallformiate).

stoff aus salzsaurer Lösung und die dabei einzuhaltenen Bedingungen, wie sie Fresenius feststellte, wurden bereits erwähnt<sup>1)</sup>.

Man kann aber auch die Fällung in schwefelsaurer Lösung vornehmen. Die Lösung muß 25—30 %  $H_2SO_4$  (1,19 spez. Gew.) enthalten. Das so bei 70° gefällte CdS wird im gewogenen Asbeströhrchen abfiltriert und im  $H_2S$ -Strom mäßig geglüht.

Nach Aubel und Ramdohr<sup>2)</sup> kann die Trennung auf die Weise geschehen, daß man zur Lösung der Oxyde beider Metalle Weinsäure im großen Ueberschuß zusetzt, mit Natronlauge schwach übersättigt, verdünnt und längere Zeit, am besten in einem Porzellangefäß, kocht. Zink wird nicht gefällt.

Carnot<sup>3)</sup> schlägt zur Trennung des Kadmiums vom Zink folgenden Weg ein. Die saure Lösung beider Metalle neutralisiert man genau mit Ammoniak, gibt Ammoniumchlorid im Ueberschuß (10 T.  $NH_4Cl$ : 1 T. Metall) und dann etwa 2 g Oxalsäure in Lösung hinzu. Man erhitzt während einiger Minuten zum Kochen. Ist Zink in erheblicher Menge vorhanden, so scheidet es sich kristallinisch als oxalsaures Zinkoxyd ab, welches man mit einer heißen Lösung von Chlorammonium auswäscht. Bei Gegenwart von Zink in sehr geringer Menge entsteht unter Umständen kein Niederschlag. Die Lösung, welche alles Kadmium neben wenig Zink enthält, wird auf 200 bis 250 ccm verdünnt und zum Sieden erhitzt. Hierbei darf sich keine weitere Fällung mehr ergeben. Man fügt nun ein oder mehrere Male unterschwefligsaures Natron oder Ammon zu, säuert nach Bedürfnis mit Oxalsäure an und erhält im Kochen, bis der Niederschlag von Kadmiumsulfid sich nicht weiter vermehrt. Das gefällte Kadmiumsulfid wird in  $HNO_3$  gelöst. Die Lösung mit  $H_2SO_4$  abgeraucht, das  $CdSO_4$  gewogen. Aus dem Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff Zinksulfid. Man führt auch das zuerst erhaltene oxalsaure Zink in Zinksulfid über, indem man es zuerst zu Oxyd glüht, löst und fällt. Für die Praxis ist diese Methode zu umständlich.

Die elektrolytische Trennung der beiden Metalle Kadmium und Zink macht Schwierigkeiten und nimmt viel Zeit in Anspruch, da die Trennung nur dann gelingt, wenn man mit geringer Stromdichte arbeitet. Trotzdem das Kadmium in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffes steht, gelingt seine Abscheidung auch in schwefelsaurer

<sup>1)</sup> Bezüglich des Kadmiumgehaltes der Zinkerze vergl. man insbesondere R. Biewend, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 61 (1902) 401, 413.

<sup>2)</sup> Aubel u. Ramdohr, Ann. Chem. 103 (1857) 33.

<sup>3)</sup> Carnot, Compt. rend. 102 (1886) 622.

Lösung. Man verwendet, wie gesagt, nur schwache Ströme. Es wurde auch an einer früheren Stelle<sup>1)</sup> bereits erwähnt, daß Hollard hierbei Kadmiunkathoden vorgeschlagen hat. Im übrigen verfährt man so, daß man die Lösung beider Salze mit 3—4 ccm konzentrierter Ammonsulfatlösung von 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 0,08 Amp. bei einer Spannung von 2,8—2,9 Volt elektrolysiert. Der Niederschlag ist aber nicht immer metallisch.

Classen gibt in seinem Werk, „Die ausgewählten Methoden der analytischen Chemie“<sup>2)</sup>, auch die Methode an, wie sie im Laboratorium der Münchener technischen Hochschule ausgearbeitet wurde. Zur schwefelsauren Lösung wird Natronlauge zugefügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Derselbe wird in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf ca. 70 ccm verdünnt, das Kadmium mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,07$  Amp. zum größten Teil abgeschieden. Um die letzten Mengen Kadmium abzuscheiden, neutralisiert man mit Natronlauge, fügt 3 g Natriumacetat hinzu und fällt nun bei 45° mit  $ND_{100} = 0,03$  Amp. Die Spannung darf 2,4 Volt nicht übersteigen.

Edg. Smith und Frankel<sup>3)</sup> benützen die Doppelcyanide von Kadmium und Zink zu ihrer Trennung. Die neutrale Lösung beider Salze wird mit 4—5 g Kaliumcyanid versetzt, auf 150 ccm verdünnt und mit Strömen elektrolysiert, deren Spannung unter 2,6 Volt bleibt<sup>4)</sup>. Die Ausscheidung geht sehr langsam von statten und braucht 18 bis 20 Stunden für 0,3 g Kadmium<sup>5)</sup>. Das Zink wird erst dann niedergeschlagen, wenn das Kaliumcyanid vollkommen zersetzt ist.

Edg. Smith<sup>6)</sup> gibt auch eine Trennung der beiden Metalle aus phosphorsaurer Lösung an. Ihre Neutralsalzlösung wird nach Zusatz von 40 ccm phosphorsaures Natron und 3 ccm Phosphorsäure während 12 Stunden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher in der Minute 0,35 ccm Knallgas liefert. Zum Schluß muß der Strom etwas verstärkt werden.

Brand<sup>7)</sup>, welcher die Elektrolyse der Metalle aus der Lösung ihrer pyrophosphorsauren Salze studierte, gibt zur Trennung des Kad-

1) Siehe S. 56.

2) Ausgew. Meth. d. anal. Chem. 1. Bd., 1. Aufl., S. 349.

3) E. Smith u. Frankel, Chem. News 60 (1889) 9.

4) Freudenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1889) 116.

5) B. Neumann, Theor. u. Prax. d. anal. Elektr. Knapp, Halle 1897. S. 188.

6) E. Smith, Amer. Chem. Journ. 12 (1890) 329, 13 (1891) 206; Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 2175 u. 2749.

7) Brand, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 581.

miums von Zink dieser Lösung noch 1—2 Volumprocente Schwefelsäure hinzu.

Nach Yver<sup>1)</sup> gelingt auch eine Trennung aus essigsaurer Lösung. Die Lösung der beiden Sulfate oder Acetate wird mit 3 g Natriumacetat versetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, verdünnt, auf 70° erwärmt und bei dieser Temperatur mit einem Strom von 2,2 Volt Spannung zersetzt. In 3—4 Stunden sei die Fällung von 0,2 g Cd beendet. Dasselbe fällt nicht metallisch, sondern kristallinisch. Man bringt es nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol in einen gewogenen Tiegel, trocknet und wägt.

Im Laboratorium Classens wurde von Eliasberg<sup>2)</sup> die Trennung der Doppeloxalate ausgeführt. Eliasberg gibt an, 8—10 g Kaliumoxalat und 2—3 g Ammoniumoxalat zur Anwendung zu bringen, auf ca. 100 ccm zu verdünnen und mit einer Stromdichte von 0,01 Amp. bei 70° zu elektrolysieren. In 6—7 Stunden seien 0,02 g Cd gefällt. Das Zink wird hierauf aus derselben Lösung, aber mit stärkeren Strömen gefällt.

Im gleichen Laboratorium wurde die Trennung unter ähnlichen Bedingungen von Waller<sup>3)</sup> ausgeführt. Die Stromdichte betrug  $ND_{100} = 0,02$  Amp. Zur nachträglichen Abscheidung des Zinks arbeitet man zunächst 3—5 Minuten lang mit einer Stromdichte von 1—1,5 Amp. bei 50—60° und setzt tropfenweise Weinsäure hinzu.

Smith und Knerr<sup>4)</sup> nehmen auch die Fällung des Kadmiums in weinsaurer Lösung vor, indem sie zur neutralen Salzlösung 3—4 g weinsaures Natron und freie Weinsäure zugeben, die Lösung erwärmen und mit 0,3 Amp. zuerst das Kadmium fällen.

Eine Trennung des Kadmiums vom Zink, die aber nicht zur Bestimmung beider Metalle dienen kann, ist die von Kupferschläger<sup>5)</sup>, und besteht darin, daß man in die Lösung einen gut polierten Zinkstreifen eintauchen läßt, wodurch alles Kadmium ausgeschieden wird, das man dann mit kochendem Wasser und Alkohol wäscht und im Vakuum trocknet.

Die Trennung des Zinks vom *Blei* kann man durch Schwefelwasserstoff bewirken, indem auch hier für einen entsprechenden Säurezusatz gesorgt werden muß. Dabei muß man aber auch das Verhalten des Bleisulfids gegen Säuren verschiedener Konzentration besonders

<sup>1)</sup> Yver, Bull. Soc. Chim. Paris 34 (1880) 18.

<sup>2)</sup> Eliasberg, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 548.

<sup>3)</sup> Waller, Zeitschr. f. Elektrochem. 4 (1897) 241.

<sup>4)</sup> Smith u. Knerr, Amer. Chem. Journ. 8 (1886) 200.

<sup>5)</sup> Kupferschläger, Bull. Soc. Chim. Paris 35 (1881) 594.

berücksichtigen, so daß die Trennung mit Schwefelwasserstoff nicht leicht durchführbar ist.

In bequemer Weise läßt sich aber die Trennung erzielen, wenn man Blei als Sulfat abscheidet, wobei man durch einen kleinen Zusatz von Alkohol die Löslichkeit von Bleisulfat einschränken kann. Geringe Mengen von Blei lassen sich als Bichromat aus essigsaurer Lösung abscheiden. Auf diese Weise kann man nach Crookes<sup>1)</sup> Spuren von Blei im Handelszink nachweisen. Bei Gegenwart von Wismut fällt etwas Wismutchromat mit dem Bleichromat aus und muß dann auf dem gewöhnlichen Wege davon getrennt werden.

Eine weitere Trennungsmethode der beiden Metalle ist die durch Cyankalium. Die verdünnte Lösung wird mit Soda gesättigt, mit Cyankalium versetzt und gekocht. Das Blei scheidet sich als Karbonat ab, das Zink bleibt in Lösung. Das Blei muß aber, da es immer alkalihaltig ist, nochmals gelöst und durch kohlen-saures Ammonium gefällt werden<sup>2)</sup>.

Jannasch<sup>3)</sup> trennt Blei vom Zink durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd. Die Lösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf, wird unter beständigem Umrühren in eine kalte Mischung von 50 ccm Wasser, 40—50 ccm konzentriertem Ammoniak und 50 ccm 3%igem Wasserstoffsperoxyd tropfenweise eingetragen. Den Bleisuperoxydniederschlag läßt man mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen, überzeugt sich durch Zusatz weniger Kubikzentimeter  $H_2O_2$ , daß alles Blei gefällt ist und filtriert. Man wäscht den Niederschlag 5—6mal mit einem Gemisch von 1 Vol. Ammoniak, 1 Vol.  $H_2O_2$  und 6—8 Vol. Wasser, und zuletzt mit reinem Wasser, trocknet ihn bei  $90^\circ$ . Das Bleisuperoxyd wird dann durch Glühen im Platintiegel in Bleioxyd verwandelt. Man entfernt erst den Niederschlag möglichst vollkommen vom Filter und verascht dieses für sich im Tiegel. Um eine vollkommene Verbrennung zu erreichen, befeuchtet man die Asche mit ein paar Tropfen Salpetersäure und erhitzt wiederum. Jannasch schreibt vor, den Tiegel im Luftbad zu erhitzen, indem er den Platintiegel in einen Nickelbecher bringt. Im Filtrat kann das Zink nach völligem Abdampfen und Wiederlösen als Sulfid oder Oxyd, im letzteren Falle nach Verjagung der Ammoniumsalze bestimmt werden.

Hat man das Blei elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung ge-

<sup>1)</sup> Crookes, Select. Methods, 3. Aufl., 318.

<sup>2)</sup> Vergl. ferner E. Filhol u. J. Melliès, Ann. Chim. et Phys. [4], 22 (1877) 64; C. Luckow, Chem.-Ztg. 15 (1891) 1491.

<sup>3)</sup> Jannasch u. Lessinsky, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 2334; Jannasch, Prakt. Leitf. d. Gew.-Anal. 1897.

fällt, so kann man das Zink — am besten nach Abdampfen und Wiederaufnehmen in Wasser — als Karbonat oder Sulfid bestimmen.

Die Trennung von *Wismut* und Zink gelingt leicht entweder durch Fällung des Wismuts als Oxychlorid ( $\text{BiOCl}$ ) oder durch überschüssiges Ammoniak.

Vom Wismut trennt *Jannasch*<sup>1)</sup> das Zink durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Metallisches Wismut (0,3) und Zink (0,45) wurden in Salpetersäure gelöst, eingedampft und mit verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen. Die Lösung wurde in eine frisch bereitete Mischung von 25 ccm 3—4%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 15 ccm  $\text{HNO}_3$  unter Umrühren hineingegossen.  $\text{Bi}(\text{OH})_2$  wurde abfiltriert, dann das Filter für sich verascht und dieses mit dem Wismuthydroxyd geglüht. Im Filtrat wird das Zink als Karbonat gefällt, als Oxyd zur Wägung gebracht.

Elektrolytisch erzielte *Lewis Kammerer*<sup>2)</sup> gute Resultate. 0,1—0,15 Bi in 1 ccm  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen, 1 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zugefügt. Temperatur 45—50°,  $\text{ND}_{100} = 0,02$  Amp., 1,8 Volt. Auswaschen ohne Stromunterbrechung, Nachspülen mit einer Alkohol-Aethermischung 1:2.

*Quecksilber* trennt man von Zink, wenn man das Oxydulsalz mit Salzsäure fällt. Sehr gut gelingt auch die Trennung durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung. *Smith und Wallace*<sup>3)</sup> nehmen die Fällung in der Lösung der Doppelcyanide vor, die auf 50—60° erwärmt werden kann. *Silber* trennt man ebenso entweder durch Salzsäure oder elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung oder aus der Lösung der Doppelcyanide<sup>4)</sup>.

*Heydenreich*<sup>5)</sup> prüft die Smithschen Methoden nach und ergänzt die Originalangaben hinsichtlich Stromstärke und Spannung. Die Trennung des Silbers von Zink in einer Cyanidlösung erfordert eine Spannung von 1,9—2,15 Volt, die Stromstärke ist 0,03—0,08 Amp. Wenn die Lösung warm gehalten wird, scheidet sich das Silber gut ab. Temperatur 60°. Bei Quecksilber von Zink betrug die Spannung 1,65—1,75 Volt  $\text{ND}_{100} = 0,03$ —0,08 Amp. In 4—5 Stunden war das Quecksilber ausgeschieden und frei vom Zink. Er verwendete mattede Platinschalen als Kathoden und solche Scheiben als Anoden.

<sup>1)</sup> *Jannasch*, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 2334; ferner *Jannasch* u. *E. Rose*, ebenda 27 (1894) 2227.

<sup>2)</sup> *Lewis Kammerer*, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 83—99.

<sup>3)</sup> *Smith* u. *Wallace*, Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 212.

<sup>4)</sup> *E. Smith* u. *L. K. Frankel*, Amer. chem. Journ. 12 (1890) 104 u. 428.

<sup>5)</sup> *Heydenreich*, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1585.

Ist Zink von *Zinn* zu trennen, so scheidet man letzteres durch Salpetersäure als Zinnoxid ab, oder fällt das Zinn, wenn es als Chlorid in Lösung ist, mit Natriumsulfat.

Von *Antimon* wird Zink getrennt, indem man das Antimon aus der sauren, mit etwas Weinsäure versetzten Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt. Bestimmt wird es dann, entweder als Tetroxyd, oder elektrolytisch aus einer Schwefelnatriumlösung, oder aber nach Auflösen des Sulfids in Salzsäure und Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Titration des  $\text{SbCl}_3$  mit einer Kaliumbromatlösung. Als Indikator dient eine Indigolösung. In der vom Schwefelantimon befreiten Lösung kann dann das Zink entweder volumetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Zur Trennung des *Arsens* von Zink kann man verschiedene Wege einschlagen.

Wöhler<sup>1)</sup> gibt an, daß Arsensäure und Zink durch Schwefelwasserstoff sich nicht trennen lassen, indem auch bei großem Ueberschuß von Säure das Zink ganz oder teilweise mit dem Arsen gefällt werde. Es müsse erst Arsensäure zu arseniger Säure reduziert werden. Doch scheint nach den Versuchen von Hampe<sup>2)</sup> nur in ganz schwach saurer Lösung das Zink mit dem Arsen niederzufallen.

Am empfehlenswertesten ist es, das Arsen als  $\text{As}_2\text{S}_3$  oder  $\text{As}_2\text{S}_5$  zu fällen oder es als Trichlorid zu destillieren, und zwar entweder nach E. Fischer<sup>3)</sup> oder Piloty und Stock<sup>4)</sup>. Die Destillationsmethode ist jedenfalls dann am Platz, wenn es sich um geringe Mengen von Arsen handelt und große Einwägen nötig sind.

Zur Trennung von *Molybdän* und *Vanadin* erwärmt man die ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium. Schwefelmolybdän und Schwefelvanadin sind zum Unterschied von Schwefelzink löslich. Halberstadt<sup>5)</sup> trennt Zink von Vanadin, indem er aus der Lösung der Ammoniumdoppeloxyalate mit Essigsäure das Zinkoxyalat fällt.

Die Trennung des *Wolframs*, das stets als Wolframsäure oder deren Salze vorliegt, vom Zink ergibt sich von selbst und macht keine Schwierigkeiten. Aus der Lösung des Wolframats scheidet man  $\text{WO}_3$  durch eine Säure ab und bringt das Wolframtrioxyd zur Wägung.

<sup>1)</sup> Rose, Handb. d. anal. Chem., 2. Bd., 6. Aufl., S. 399; Fresenius, 1. Bd., 6. Aufl., S. 619.

<sup>2)</sup> Siehe S. 73.

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 1778.

<sup>4)</sup> Piloty u. Stock, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1649.

<sup>5)</sup> Halberstadt, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 1.

Man dampft hierbei am besten mehrmals mit der zur Fällung benutzten Säure ein, um die Wolframsäure gänzlich in Säuren unlöslich zu machen. Die Fällung des Wolframs kann noch statt durch Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat bewirkt werden.

Die Fällung des *Platins* durch Reduktion mittels Hydrazinsulfat<sup>1)</sup> ist zur Trennung von Zink nicht geeignet, wie Jannasch und Stephan<sup>2)</sup> feststellten, da nach deren Versuchen das Zink die vollständige Fällung von Platin verhindere. Auch ein Zusatz von Ameisensäure hatte nach dem Berichte der genannten Autoren nicht den gewünschten Erfolg der besseren Reduktion, ebenso führten die Versuche mit Hydrazinchlorhydrat in ammoniakalischer Lösung unter Druck nicht zu guten Ergebnissen. Dagegen gelingt nach Jannasch und Bettges<sup>3)</sup> die Fällung und somit Trennung des *Palladiums* bei Anwesenheit von Zink, und zwar sowohl in saurer, wie auch in alkalischer Lösung<sup>4)</sup>.

Schließlich sei noch bezüglich der Trennung des *Goldes* vom Zink erwähnt, daß nach E. F. Smith<sup>5)</sup> die Elektrolyse der Metallphosphate in Gegenwart freier Phosphorsäure gute Dienste leistet. Nach diesem und F. Muhr<sup>6)</sup> läßt sich unter bestimmten Umständen auch die Cyankaliummethode zu diesem Zwecke verwenden.

#### *B. Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.*

Verschiedene Methoden der Trennung des Zinks von den Metallen dieser Gruppe, namentlich von *Eisen*, *Aluminium* und *Mangan*, wurden bereits bei den allgemeinen Methoden besprochen. Da hierin eine der Hauptschwierigkeiten in der Analyse der Zinkerze liegt, so sind viele der dort erwähnten Abänderungsvorschläge gemacht worden, um diese Schwierigkeit zu überwinden.

Mehrfach wurde dort der Zinkverlust besprochen, welcher mit der Eisenfällung mittels Ammoniak verbunden ist. Nicht unerwähnt blieb, daß auch bei der Fällung des Eisens durch Natriumacetat Zink mitgerissen wird (man vergl. S. 32 ff.).

Eine Studie über die Trennung des *Eisens* von *Mangan*, die in diesem Falle auch gleichzeitig eine solche von Zink bedeutet, ver-

<sup>1)</sup> Herz, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 949.

<sup>2)</sup> Jannasch u. Stephan, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1985.

<sup>3)</sup> Jannasch u. Bettges, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 2210.

<sup>4)</sup> Man vergl. J. Schmidt, Die chemische Analyse 1907, Bd. I, S. 21.

<sup>5)</sup> E. F. Smith, Amer. Chem. Journ. 13 (1891) 206.

<sup>6)</sup> E. F. Smith u. F. Muhr, ebenda S. 417; Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 2175.

öffentliche A. Mittasch<sup>1)</sup>. Nach ihm lassen sich schon durch einmalige Fällung Eisen und Mangan nach der Acetatmethode trennen, wenn das verwendete neutrale Acetat und die Essigsäure annähernd in molekularen Verhältnissen stehen. Der Zusatz des Acetats erfolgt zweckmäßig in der Siedehitze. An Stelle der Natriumsalze empfiehlt sich die Verwendung von Ammoniumsalzen. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Die saure Lösung, welche etwa 0,4 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  neben wechselnden Mengen Mangan und Zink enthält, wird mit so viel Ammoniumkarbonatlösung versetzt, bis ein geringer Niederschlag entsteht. Hierauf fügt man 3—5 ccm Essigsäure hinzu, falls das käufliche saure Ammoniumacetat verwendet werden soll; benutzt man neutrales Ammoniumacetat, so soll der Essigsäurezusatz 10 ccm betragen. Die Flüssigkeit wird auf ca. 400 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit 20 ccm einer 6%igen sauren oder mit 10 ccm einer ca. 8%igen neutralen Ammoniumacetatlösung versetzt und noch 1 Minute erhitzt.

O. Brunck<sup>2)</sup> beschreibt die Methode, wie sie im Freiburger Laboratorium mit bestem Erfolge ausgeführt wird. Die salzsaure Lösung wird behufs Entfernung des Säureüberschusses nicht mit einem Alkali neutralisiert, sondern in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Um die Bildung basischen Eisenchlorids zu verhindern, setzt man etwas Kalium oder Natriumchlorid zu. Der das Eisen als Doppelchlorid enthaltende Rückstand löst sich dann stets in wenig kaltem Wasser spielend leicht auf. Die Menge des Natriumacetates wird auf Grund einer Schätzung berechnet. Bei Gegenwart kleiner Eisenmengen wendet man das Doppelte der theoretischen Menge an, während im umgekehrten Falle der relative Ueberschuß erheblich geringer sein kann. Das Salz wird in wenig Wasser gelöst, die meist alkalisch reagierende Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure schwach angesäuert und der konzentrierten Lösung der Metallsalze hinzugefügt. Alsdann wird stark verdünnt auf etwa 400—500 ccm und die Flüssigkeit bis zur eintretenden Fällung aber nicht bis zum Sieden erhitzt.

W. Funk<sup>3)</sup> gibt an, daß das Verhältnis der angewandten Natrium-

---

<sup>1)</sup> A. Mittasch, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 492. Vergl. auch H. Brearley, Chem. News 76 (1897) 222 u. F. Mayer, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 2627. Ferner S. Bein, Repert. d. anal. Chem. 6 (1886) 275.

<sup>2)</sup> O. Brunck, Chem.-Ztg. 28 (1904) 513.

<sup>3)</sup> W. Funk, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 181; derselbe hat auch ein Trennverfahren unter Anwendung von Formiaten (ebenda S. 489) beschrieben.

acetatmenge zur Essigsäure keinesfalls kleiner als 1:4 sein darf und dies, wenn das kristallisierte Natriumacetat in der wenigstens doppelt so großen als theoretisch erforderlichen Menge angewandt werde. Im übrigen verfährt er bei der Fällung nach den Angaben von Brunck.

Vortmann<sup>1)</sup> trennt, wie ebenfalls früher bereits erwähnt wurde, Eisen vom Zink elektrolytisch. Man versetzt die Lösung mit so viel Cyankalium, daß der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder löst und fügt dann Natronlauge hinzu, wodurch das Eisen in Ferrocyankalium übergeht und durch den Strom in Gegenwart freien Alkalis nicht zerlegt wird. Die vorgeschlagene Dichte ist 0,3—0,6 Amp. Eine praktische Bedeutung kommt der Methode nicht zu.

Hollard und Bertiaux<sup>2)</sup> setzen zur Sulfatlösung 25—50 ccm schweflige Säure hinzu, neutralisieren mit NaOH, geben 15 ccm 20 %ige KCN-Lösung und 50 ccm NaOH von 15° Bé und elektrolysieren in der Kälte mit 0,3 Amp., nachdem die Flüssigkeit auf 300 ccm verdünnt ist. Das Zink scheidet sich eisenfrei ab.

E. G. Currie<sup>3)</sup> trennt das Eisen vom Zink, indem er die Lösung der Sulfate mit 6—8 g Ammoniumoxalat und 0,5 g Hydroxylaminsulfat versetzt und stets entweder mit Weinsäure oder Oxalsäure sauer hält. Er elektrolysiert in einer versilberten Platinschale<sup>4)</sup>.

Zur Trennung des Eisens vom Zink sei auch noch erinnert an die Fällung des Zinks aus essigsaurer, ameisensaurer, monochloressigsaurer, zitronensaurer und aus neutraler oder schwach mineralsaurer Lösung (vergl. S. 73 ff.).

Zimmermann<sup>5)</sup> fällt Zink bei Gegenwart von Rhodanammonium, während die übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe in Lösung bleiben. Hauptbedingung sei eine möglichst neutrale Lösung. Eisen und Uran müssen in der Oxydform zugegen sein.

Ferner sei auch das Verfahren von Riban<sup>6)</sup> angegeben. Die

<sup>1)</sup> Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 549.

<sup>2)</sup> Hollard u. Bertiaux, Compt. rend. 136 (1903) 1266; Bull. Soc. Chim. Paris [3], 31 (1904) 900.

<sup>3)</sup> E. G. Currie, Chem. News 91 (1905) 247.

<sup>4)</sup> P. Jannasch u. W. Cohen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.], 72 (1905) 14, beschreiben ein Verfahren zur Trennung des Eisens vom Zink mittels Hydroxylamin, P. Jannasch u. Kammerer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 408, ein solches mittels Wasserstoffperoxyd, und P. H. Walker wendet [Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 325] bei der Analyse von Zinkerzen ammoniakalische Natriumperoxydlösung an.

<sup>5)</sup> Zimmermann, Ann. Chem. 199 (1879) 1 u. 204 (1880) 226.

<sup>6)</sup> Riban, Compt. rend. 110 (1890) 1196 und ebendort 107 (1888) 341.

Lösung wird so weit verdünnt, daß in 100 ccm etwa 0,1 g Zink enthalten ist, und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Hierauf fällt man den größten Teil des Zinks mit Schwefelwasserstoff, fügt dann der Lösung einen großen Ueberschuß von Natriumthiosulfat-Lösung zu und fällt den Rest.

Die Trennung von Zink und *Aluminium* wird in der Weise vorgenommen, daß man das Aluminium mit einem Ueberschuß von Ammoniak fällt. Es ist dies die gebräuchlichste Trennungsmethode und wird häufig angewandt, wenn man Eisen und Aluminium zusammen als Oxyde bestimmt. Wie mehrfach angegeben, schließt Aluminiumhydroxyd ebenso wie Eisenhydroxyd Zink ein und daher muß die Fällung wiederholt werden. Statt mit Ammoniak kann man auch die Fällung aus einer Acetatlösung vornehmen. Die mineralsaure Lösung stumpft man mit essigsauerm Natrium ab und kocht die verdünnte Lösung. Ebenso wie Eisen fällt aus einer solchen Lösung Aluminium quantitativ aus. Auch hier ist bei genauen Analysen doppelte Fällung geboten. Man kann aber ebensogut aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff fällen und im Filtrat das Aluminium mittels Ammoniak fällen.

Enthält die Lösung keine Sulfate, so kann die Trennungsmethode auch angewandt werden, die häufig zur Trennung des Eisenoxydes von Mangan Verwendung findet, indem man nämlich mit Baryumkarbonat das Aluminium fällt, während Zink in Lösung bleibt. Der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd und Baryumkarbonat wird in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Baryum durch Schwefelsäure gefällt.

Zur Trennung des *Mangans* vom Zink gibt es außer den mit Eisen gemeinsamen noch einige für Mangan spezielle Methoden, so die von E. Donath, Carnot und Jannasch<sup>1)</sup> vorgeschlagene Fällung des Mangans mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd. Doch wird, wie schon erwähnt, hierbei Zink mitgerissen und nur bei Gegenwart großer Mengen Ammoniumsazlösung ist der Niederschlag zinkfrei, während in diesem Falle jedoch die Manganfällung, wie Friedheim<sup>2)</sup> zeigt, nicht vollständig ist.

Die eben erwähnte Fällung des Mangans mit Wasserstoffsperoxyd wurde einigen Abänderungen unterworfen. So nehmen Jannasch und v. Cloedt<sup>3)</sup> die Abscheidung unter Druck vor, geben

<sup>1)</sup> Literaturangaben siehe S. 36.

<sup>2)</sup> Friedheim, Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 681.

<sup>3)</sup> Jannasch u. v. Cloedt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1896) 405. Vergl. ferner Jannasch, ebenda 12 (1896) 134.

zur wässrigen Lösung der Salze 10 ccm Eisessig und ammoniakalisches  $H_2O_2$ . Nach längerem Stehen unter Druck wird noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, die Ammonsalze verjagt, und in der Lösung des Rückstandes das Zink durch Natriumkarbonat gefällt.

In einer früheren Abhandlung von Jannasch und Niederhofheim<sup>1)</sup> wurde die Lösung der Sulfate mit 10 ccm Kaliumcyanid (1 %) und 10 ccm Kalilauge (25 %) versetzt. Die alkalische Lösung der Cyanide wurde hierauf mit 50–60 ccm  $H_2O_2$  erwärmt. Im Filtrat nach dem Neutralisieren wurde das Zink als Karbonat gefällt.

Ist viel Mangan neben Zink, so gelingt die Trennung aus essigsaurer Lösung nicht völlig. Um eine nochmalige Lösung und Trennung zu vermeiden, dampft Shimer<sup>2)</sup> die salzsaure Lösung des manganhaltigen Zinkerzes zur Trockene, nimmt mit  $HNO_3$  auf und dampft wieder zum Syrup. Nach Hinzufügen von 100 ccm starker Salpetersäure wird das Mangan als Dioxyd mittels Kaliumchlorat nach Ford gefällt. Das Filtrat wird zur Trockene verdampft und dann in der gebräuchlichen Weise die Acetatfällung vorgenommen. Dann wird das Zink als Sulfid gefällt und dieses in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung fällt man das Zink als Zinkammoniumphosphat, welches vorsichtig bei Dunkelrotglut geglüht wird (siehe auch S. 82).

Man kann aber auch statt aus essigsaurer Lösung die Fällung des Zinks aus ameisensaurer Lösung vornehmen, denn wie Neumann<sup>3)</sup> nachwies, gelingt die Trennung des Mangans vom Zink unter denselben Bedingungen, wie sie Bragard für die Trennung des Zinks von Eisen und Nickel (siehe S. 74 ff.) feststellte. Demnach muß die Lösung auf 0,03 Mangan 5 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,114) enthalten. Würde aber, bei Gegenwart von viel Mangan, der Säuregrad der Lösung zu hoch, so bleibe Zink in Lösung. Man verdünnt deshalb auf 500–600 ccm.

Die von Tamm<sup>4)</sup> vorgeschlagene Methode, das Mangan mit Ammoniumkarbonat bei Anwesenheit von Chlorammoniumsalzen zu fällen, hat sich als unbrauchbar erwiesen, da der Niederschlag, wie Classen<sup>5)</sup> nachgewiesen hat, Zinkkarbonat enthält. Er empfiehlt,

<sup>1)</sup> Jannasch u. Niederhofheim, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3945.

<sup>2)</sup> F. W. Shimer, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 310.

<sup>3)</sup> Neumann, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 57.

<sup>4)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1875. S. 575.

<sup>5)</sup> Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 194.

beide Metalle als Oxalate zu fällen, als Oxyde zu wägen und das Mangan maßanalytisch zu bestimmen.

Zur elektrolytischen Trennung des Zinks von Mangan empfiehlt Classen<sup>1)</sup> die oxalsauren Ammoniumdoppelsalze. Man elektrolysiert die mit 6 g Ammoniumoxalat und freier Oxalsäure versetzte Lösung der Sulfate bei 50—60°. Die Methode gibt nach Neumann<sup>2)</sup> keine genauen Resultate.

Brand<sup>3)</sup> trennt aus der Lösung der Pyrophosphate. Die Lösung soll 15% konzentrierten Ammoniak enthalten. Auch diese Methode sei nach Neumann nicht zu empfehlen.

G. Scholl<sup>4)</sup> beschreibt die Trennung des Mangans vom Eisen und Zink mit Zusatz von Ameisensäure. Fügt man Natriumformiat hinzu, so wird die Lösung an der Kathode — als solche dient eine Platinspirale — alkalisch und sinkt auf die Anode (Pt-Schale). Der Superoxydniederschlag ist sehr hygroskopisch und läßt sich deshalb schlecht wägen. Läßt man das Natriumformiat fort und setzt nur Ameisensäure zu, so wird der Niederschlag vorzüglich und nicht hygroskopisch. Zusatz von mehr als 5 ccm HCOOH ( $O = 1,06$ ) hat keinen Zweck. Nimmt man aber viel weniger, so wird der Niederschlag schlecht. Mit etwa 1 Amp. 100 qcm erhält man bei Zimmertemperatur gute Werte, bis 0,2 g.

Die von Riederer<sup>5)</sup> ausgeführte und noch zu erwähnende elektrolytische Trennung des Zinks von Mangan dürfte wohl nach den bisher gemachten Erfahrungen bisheriger Methoden nicht zuverlässig sein. Er schreibt, es wäre wesentlich, daß das Zink als Sulfat vorläge. Am besten würden sich versilberte Platinschalen als Kathoden eignen und beständiges Umrühren bei einer Temperatur von 15—28° befördere die Abscheidung.  $ND_{100} = 0,2—0,26$  Amp. Die Elektrolyse der Sulfate wurde in 250 ccm Lösung vorgenommen, die erste Milchsäure enthielt (0,0927 g in 1 ccm), zweite milchsaures Ammon (0,5 g in 1 ccm) und dritte kristallisiertes Ammoniumsulfat.

Ueber die Trennung des Zinks vom *Nickel* haben Klaye und Deus<sup>6)</sup> eine Studie gemacht, die alle zu ihrer Zeit bekannten Methoden umfaßt. Die von Berzelius<sup>7)</sup> besteht darin, daß die salzsaure

1) Classen, Ausgew. Method. I, 1901, 386.

2) Neumann, Theor. u. Prax. d. anal. Elektr. d. Metalle. Halle 1897. S. 198.

3) Brand, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 581.

4) G. Scholl, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 1045.

5) Riederer, Journ. Amer. Chem. Soc. 21 (1899) 789.

6) Klaye u. Deus, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 190.

7) Berzelius, Jahresber. d. Chem. 21 (1842) 144.

Lösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt wird. Der größte Teil des Zinkoxyds geht in Lösung. Die zurückbleibenden Oxyde werden nach dem Trocknen und Glühen in einem gewogenen Porzellantiegel mit pulverisiertem Zucker vorsichtig verkohlt und schließlich, indem man den Porzellantiegel in einen Tontiegel setzt und den Zwischenraum mit Magnesia ausfüllt, in einem Windofen stark geglüht. Es gelang den Verfassern nicht, das Zink vollständig abzutreiben.

Die zweite Methode von Ullgren<sup>1)</sup>, die sich aber als vollständig unbrauchbar erwiesen hat, ist kurz folgende: Die als Oxyde vorliegenden Metalle werden im Wasserstoffstrom schwach geglüht, wobei nur Nickeloxyd reduziert wird. Das Gemisch von Zinkoxyd und Nickel wird dann mit kohlen-saurem Ammon behandelt, wobei nur Zinkoxyd in Lösung geht.

Dritte Methode ist die von Brunner<sup>2)</sup>. Er fällt die Lösung, welche Nickel und Zink enthält, mit kohlen-saurem Natron, schmilzt den so erhaltenen getrockneten Niederschlag eine halbe Stunde lang in einer kleinen Retorte mit  $1\frac{1}{2}$  Teilen Schwefel und  $\frac{3}{4}$  Teil kohlen-saurem Natron und zieht die Schmelze mit gewöhnlicher Salzsäure, welche mit ihrem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange aus, bis alles Zink in Lösung gegangen ist. Die Methode eignet sich in keiner Weise zur Trennung.

Vierte Methode von Wöhler<sup>3)</sup>. Die konzentrierte Lösung der Metalle wird mit überschüssiger Kalilauge und so viel wässriger Blausäure versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Durch Schwefelkalium wird dann nur Schwefelzink ausgefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. Die Methode wurde von den Verfassern derart ausgeführt, daß sie statt KOH und Blausäure direkt Kaliumcyanid verwendeten und das ZnS als Sulfid nach Rose glühten und wogen. Die Methode sei hinlänglich genau.

Den Vorzug vor diesen verdient nach den Verfassern die Methode von Smith und Brunner<sup>4)</sup>. Die Lösung der Metalle wird nahezu mit kohlen-saurem Natron neutralisiert, dann leitet man Schwefelwasserstoff ein und fügt schließlich nach einiger Zeit eine Lösung von essig-saurem Natron hinzu, indem man noch geraume Zeit mit dem Einleiten von  $H_2S$  fortfährt.

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. d. Chem. 21 (1842) 145.

<sup>2)</sup> Brunner, Ann. Chem. 80 (1851) 364.

<sup>3)</sup> Wöhler, Ann. Chem. 89 (1854) 376.

<sup>4)</sup> Smith u. Brunner, Dingers polyt. Journ. 150 (1858) 369. Konf. Ref. Chem. Zentralbl. 1859, 26.

Hierzu sei bemerkt, daß die von Berzelius angegebene Trennungsmethode doch angewandt werden kann, wenn man eine doppelte Fällung vornimmt, ferner daß man statt aus essigsaurer Lösung die Fällung wie bei Eisen auch aus ameisensaurer (Hampe), monochlor-essigsaurer (v. Berg), zitronensaurer (Beilstein) oder schließlich nach Alt und Schulze<sup>1)</sup> aus stark bernsteinsaurer Lösung vornehmen kann. Beim letzteren Verfahren darf die Lösung aber keine fremden Salze enthalten, man fällt daher Nickel und Zink erst durch Natriumkarbonate und löst die Karbonate in Bernsteinsäure.

Döhler<sup>2)</sup> erhielt erst bei zweimaliger Fällung aus essigsaurer Lösung eine vollständige Trennung des Nickels vom Zink. Dagegen war aus ameisensaurer Lösung der Zinkniederschlag vom Nickel frei.

E. A. Lewis<sup>3)</sup> trennt Zink vom Nickel durch Schwefelwasserstoff in einer Gallussäure enthaltenden Lösung.

Th. Moore<sup>4)</sup> nimmt die Trennung des Zinks vom Nickel derart vor, daß er die mit Schwefelammonium gefällten Sulfide mit Kaliumcyanid in Lösung bringt, auf 250 ccm verdünnt, nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Natriumacetatlösung mit Essigsäure ansäuert, zum Sieden erhitzt und nickelfreies Zinksulfid fällt.

Th. B. v. Osborne<sup>5)</sup> fällt das Zink aus einer schwach salzsäuren Lösung und erreicht dadurch eine Trennung von Nickel. Er versetzt die Zinklösung mit Natriumkarbonat bis zur beginnenden Trübung, dann mit 1 ccm Salzsäure (1,1 spez. Gew.) und während des Durchleitens von  $H_2S$  fügt er allmählich so viel Natriumacetat in die verdünnte Lösung, daß dadurch etwa die Hälfte der durch die Fällung freigewordenen Säure gebunden wird. In derselben Weise kann auch Zink von Eisen getrennt werden.

Die elektrolytische Trennung gelingt leicht nach Vortmann<sup>6)</sup> aus einer alkalischen Seignettesalzlösung, die man sich durch Auflösen von 5—6 g Seignettesalz in Wasser und Zusatz überschüssiger Natronlauge herstellt. Stromdichte 0,3—0,6 Amp. Um zu ermitteln, ob die Zinkfällung beendet, hängt man über den Rand der Schale einen Messingstreifen. Die von Zink befreite Lösung, die das Nickel

<sup>1)</sup> Alt u. Schulze, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 3259.

<sup>2)</sup> Döhler, Chem.-Ztg. 23 (1899) 399.

<sup>3)</sup> E. A. Lewis, Analyst 28 (1903) 93; auf gleiche Weise läßt sich Zink von Fe, Al und Mn trennen, während Co in geringer Menge mitfällt.

<sup>4)</sup> Th. Moore, Chem. News 47 (1883) 237 u. 51 (1884) 151.

<sup>5)</sup> Th. B. v. Osborne, Journ. Amer. Chem. Soc. 6 (1884) 149.

<sup>6)</sup> Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 536.

enthält, wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, womit sie zur Fällung fertig ist.

Statt erst das Zink zu fällen, kann man umgekehrt verfahren, wenn man sich der Methode von v. Foregger<sup>1)</sup> bedient. Die Lösung der beiden Sulfate wird mit 10 g Ammonsulfat, 10 g Ammonkarbonat, 10 ccm starken Ammoniak versetzt, auf 150 ccm gebracht bei 50—60° mit 0,3—0,5 und schließlich 1—1,5 Amp. elektrolysiert. Die abgegossene Zinklösung wird mit Natronlauge übersättigt und mit 0,8 bis 1 Amp. gefällt.

Hollard und Bertiaux<sup>2)</sup> trennen elektrolytisch Nickel von Zink aus ihren Sulfatlösungen unter Zusatz von 5 g  $MgSO_4$ , 25 g  $NH_3$  (22° Bé), 10,0 g Ammoniumsulfat und 5 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure. Nach Verdünnen auf 300 ccm wird bei 90° und einem Strom von 0,1 Amp. elektrolysiert.

Hollard<sup>3)</sup> nimmt eine Trennung des Nickels von Zink auch so vor, daß er sich ein galvanisches Element Zn/Ni herstellt und dasselbe kurz schließt. Anode ist Zink, Elektrolyt enthält die Metalle als Sulfate und 20 ccm Ammoniak, sowie 100 g Ammoniumsulfat und zwar im Kathodenraum, in dem durch eine Membran getrennten Anodenraum, einem Glaszylinder, ist eine Magnesiumsulfatlösung. Die Elektrolyse wurde bei 95° vorgenommen.

Treadwell<sup>4)</sup> trennt Nickel, indem er die Lösung der Sulfate oder Chloride mit 8—10 Tropfen 2-n-Salzsäure versetzt und ca. 2% der Lösung  $(NH_4)_2SO_4$  oder  $NH_4Cl$  zufügt. Bei 50° wird  $H_2S$  eingeleitet. Das Verfahren wurde vor kurzem von W. Funk nachgeprüft<sup>5)</sup>.

Langmuir<sup>6)</sup> trennt von Nickel durch partielle Fällung mit Schwefelammonium aus der neutralisierten Lösung, die vorher von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und von Eisen und Mangan befreit wurde.

Eine andere Methode, die aber nicht wie die bisher erwähnten für Kobalt Gültigkeit hat, ist die, das Nickel durch Natriumhypobromit zu fällen, indem man die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuß

<sup>1)</sup> v. Foregger, Inaug.-Dissert. Bern 1896.

<sup>2)</sup> Hollard u. Bertiaux, *Compt. rend.* 137 (1903) 853. Vergl. auch ebenda 138 (1904) 1605.

<sup>3)</sup> Hollard, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3], 29 (1903) 116.

<sup>4)</sup> Treadwell, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 26 (1901) 104.

<sup>5)</sup> W. Funk, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 46 (1907) 93. Man vergl. auch G. Weiß, Inaug.-Dissert. München 1906.

<sup>6)</sup> Langmuir, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899) 118.

versetzt und auf Zusatz von Brom kocht. Auch hier ist doppelte Fällung vorzunehmen. Die Methode rührt von Beilstein<sup>1)</sup> her.

Für die Trennung des *Kobalts* vom Zink gelten alle Methoden, wie sie eben für Nickel angegeben wurden, mit Ausnahme der zuletzt besprochenen Fällung mittels Natriumhypobromit. Hinzu kommt noch die Nitritmethode, die bekanntlich auch zur Trennung des Kobalts von Nickel angewendet wird. Die Metallsalzlösung wird durch Eindampfen stark konzentriert, mit Alkali im geringen Ueberschuß versetzt, der dadurch entstehende Niederschlag wird durch Zugabe von Eisessig gelöst und hierauf die mit Essigsäure angesäuerte Kaliumnitritlösung zugesetzt. Ferner sei noch an die Nitroso- $\beta$ -Naphtolreaktion erinnert, die ebenfalls zur Trennung von Kobalt und Zink dienen kann.

Rosenheim und Huldshinsky<sup>2)</sup> trennen Zink vom Kobalt aus essigsaurer Lösung in folgender Weise. Die Lösung der beiden Metalle wird mit 10 %iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, bis gerade Fällung eintritt. Diese wird durch ca. 25 ccm Normalschwefelsäure eben wieder beseitigt und dann 25 ccm einer 30 %igen Essigsäure hinzugegeben, auf 400 ccm verdünnt und bei 50° die Fällung vorgenommen.

Zur Trennung des Nickels und des Kobalts wäre ferner zu erwähnen: daß Baubigny<sup>3)</sup> die Salze von Nickel und Zink in einer 10 %igen Essigsäure löst und Zink mit  $\text{H}_2\text{S}$  fällt und daß ihm die Trennung beim Kobalt nur dann gelang, wenn wenig Kobalt im Vergleich zu Zink anwesend war. Beim höheren Gehalt mußte eine doppelte Fällung vorgenommen werden.

H. Großmann und B. Schück<sup>4)</sup> schlagen zur Trennung des Nickels vom Zink die Fällung des ersteren als Dicyandiamidsalz (in Gegenwart von Ammoniak und Kalilauge) vor. Das Zink bleibt hierbei in Lösung.

*Chrom* kann vom Zink, wenn ersteres als Oxyd vorliegt, durch Baryumkarbonat aus neutralisierter Lösung getrennt werden. Der Niederschlag enthält das Chrom als Chromhydroxyd. Doch ist speziell für Zink diese Trennung nicht genau. Sie wird meist angewandt, wenn es sich darum handelt, Eisen und Chrom vom Mangan, Nickel und Kobalt zu trennen, in welchem Falle sie auch gute Resultate liefert. Zur Bestimmung des Chroms bei Gegenwart von Zink empfiehlt

<sup>1)</sup> Beilstein, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1715, siehe auch Carter, Chem. News 47 (1883) 237.

<sup>2)</sup> Rosenheim u. Huldshinsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902) 84.

<sup>3)</sup> Baubigny, Compt. rend. 108 (1889) 236 u. 450.

<sup>4)</sup> H. Großmann u. B. Schück, Chem.-Ztg. 31 (1907) 535.

W. J. Sell<sup>1)</sup> die Oxydation des Chromoxyds in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und die jodometrische Ermittlung der erhaltenen Chromsäure. Zur Trennung des Chroms und Aluminiums vom Zink schlagen Jannasch und Rühl<sup>2)</sup> Hydroxylamin vor.

Zur Trennung des *Titans* bieten sich mehrere Möglichkeiten. Die Methode, um das Titan vom Eisen zu trennen, kann auch zur Trennung vom Zink benutzt werden. Man fällt nämlich das Zink durch Schwefelammonium, während man das Titan durch Zusatz von Weinsäure in Lösung hält.

Weitere Trennungsmöglichkeiten vom Zink sind Fällung des Titans durch Ammoniak, oder durch Kochen der stark mit Essigsäure angesäuerten ammoniumacetathaltigen Lösung. Auch Kochen mit Natriumthiosulfat bewirkt Fällung. Schließlich kann man aber auch das Titan als Metatitansäure abscheiden, indem man die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisiert, stark verdünnt und kocht.

Die Trennung des *Urans* vom Zink, sowie von den anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe beruht auf der Löslichkeit des Uransulfides in Ammoniumkarbonat. Man versetzt die Lösung, welche Uran neben Zink oder den anderen Metallen dieser Gruppe enthält, mit überschüssigem Ammoniumkarbonat und darauf mit Schwefelammonium. Eine weitere Trennungsmöglichkeit des Urans vom Zink ist durch seine Fällbarkeit mittels Baryumkarbonat gegeben. Ferner sei auf das Verfahren von Zimmermann (S. 97) hingewiesen.

Die Trennung von *Beryllium* nimmt man gewöhnlich mit Ammoniak vor, worin dasselbe unlöslich ist. Aus verdünnten alkalischen Lösungen fällt beim Kochen das Beryllium als körniger Niederschlag aus, welches Verhalten auch zur Trennung dienen kann. Ferner wird das Beryllium auch durch Natriumacetat aus seinen Lösungen gefällt. Man wird überhaupt in den meisten Fällen das Beryllium neben Eisen und Aluminium haben. Von diesen letzteren beiden kann es dann dadurch getrennt werden, daß man die Hydroxyde mit einem großen Ueberschuß von Ammoniumkarbonat behandelt, wobei sich das Beryllium löst.

Das *Zirkon* kann auch durch Ammoniak gefällt und getrennt werden. Seine Unlöslichkeit im Ueberschuß von Alkali gibt eine weitere Möglichkeit zu Trennung. Eine andere Methode, die auch zur Trennung vom Aluminium benutzt werden kann, beruht auf der

<sup>1)</sup> W. J. Sell, Chem. News 54 (1886) 299.

<sup>2)</sup> Jannasch u. Rühl, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 72 (1905) 1.

Unlöslichkeit des Jodats. Schließlich kann es durch  $H_2O_2$  als Pentoxyd abgeschieden und so vom Zink, sowie von Eisen, Aluminium etc. getrennt werden.

Die übrigen *seltenen Erden* wie *Thor*, *Cer*, *Lanthan* u. s. w. bieten ähnliche Möglichkeiten zur Trennung vom Zink. Vor allen sind sie durch Ammoniak fällbar und zwar fällt zuerst Thor, so daß dies durch fraktionierte Fällung von Cer u. a. getrennt werden kann. Ein empfindliches Reagens auf Thorium ist auch Kaliumnitrid  $KN_3$ , womit aus neutraler Lösung alles Thor quantitativ gefällt werden kann.

*Indium*, das in manchen Zinkblenden vorkommt und daher mit in das metallische Zink übergeht, kann vom Zink wie auch von anderen Metallen dadurch getrennt werden, daß man die schwach saure Lösung mit überschüssigem Natriumthiosulfat kocht, wobei sich das Indium in Form von Sulfit  $2Jn_2O_3, 3SO_2$  abscheidet<sup>1)</sup>. Auch durch Ammoniak wird Indium gefällt und daher vom Zink getrennt, ebenso durch Natriumacetat oder Baryumkarbonat.

Wie Indium findet sich auch *Thallium* in manchen Blenden. Sind größere Mengen von Thallium zugegen, so fällt man das Zink mit Natriumkarbonat, wobei Thallium in Lösung bleibt. Das Thallium kann auch durch Jodkalium als Thallojodid abgeschieden werden, das besonders in überschüssigem Kaliumjodid völlig unlöslich ist.

*Gallium* ist bei Gegenwart von Zink durch Schwefelammonium fällbar. Ferner wird es durch Alkali- und Baryumkarbonat sowie durch Ammoniumkarbonat gefällt; im Ueberschuß des letzteren ist es löslich. Auch Natriumacetat, sowie Kochen der verdünnten Lösung des schwefelsauren Salzes bewirkt Fällung.

In der als reichhaltigst geltenden Blende von Bensberg sind in 1 kg nur 16 mg Gallium enthalten.

Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> verfuhr bei der Darstellung des Galliums so, daß er zuerst aus der sauren Lösung einer großen Menge von Blende mit metallischem Zink die dadurch fällbaren Metalle entfernte, das ist Cu, As, Pb, Cd, Jn, Tl, Hg, Ag, Bi, Sn, Sb, Au. Das Gallium ist durch Zink nicht fällbar. Wenn die Wasserstoffentwicklung schwächer geworden ist, filtriert man vom Metallschwamm, der jedoch immer noch ungelöstes Zink enthalten muß, ab. Das Filtrat wird mit viel überschüssigem Zink so lange erhitzt, bis eine filtrierte Probe, mit  $\frac{1}{5}$  Volumen kalkhaltigen Brunnenwassers vermischt, sich

<sup>1)</sup> K. J. Bayer, Ann. Chem. 158 (1871) 372.

<sup>2)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Chem. News 45 (1882) 207, 46 (1882) 3; Compt. rend. 94 (1882) 1625.

stark trübt. Alsdann wird die ganze Probe verdünnt. Die salzsaure Lösung des entstandenen Niederschlages der Hydroxyde und basischen Salze wird mit  $H_2S$  behandelt und im Filtrat nach Verjagung des  $H_2S$  das Gallium durch Zusatz von Natriumkarbonat gefällt. Die Fällung mit Natriumkarbonat setzt man so lang fort, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr die Spektrallinien des Galliums zeigt. Man löst den Niederschlag in Schwefelsäure auf, raucht die überschüssige Säure ab, verdünnt und fällt durch Kochen. Das noch unreine basische Galliumsulfat wird nun noch gereinigt, indem man aus seiner Lösung mit Kalilauge das Eisen fällt, ferner das aus der alkalischen Lösung mit  $CO_2$  gefällte Hydroxyd einer zweiten Reinigung unterzieht dadurch, daß man in die Acetatlösung  $H_2S$  einleitet, im Filtrat durch Kochen das Hydroxyd wiederum fällt und schließlich das Metall aus einer alkalischen Lösung elektrolytisch abscheidet. Das Metall wird dann in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und das Galliumoxyd gewogen.

*Anhang.* Die Trennung von Magnesium, den alkalischen Erden und Alkalien kann hier als bekannt vorausgesetzt werden, und bedarf keiner näheren Beschreibung<sup>1)</sup>.

Es sei hier nur noch die Trennung von Kieselsäure und die Bestimmung von Schwefel kurz angedeutet.

Die *Kieselsäure* in den Zinkerzen bleibt bei der angegebenen Behandlung mit Säuren als unlöslich zurück. Ist in dem Niederschlag außer der Kieselsäure noch schwefelsaures Blei vorhanden, so wird dieses mit Ammoniumacetat ausgezogen. Ist Zinnsäure zugegen, so wird der vorerst geglühte und gewogene Niederschlag mit Flußsäure und einem Tropfen Schwefelsäure behandelt und die Kieselsäure als Siliciumfluorid verflüchtigt. Aus der Differenz ergibt sich die Kieselsäure.

Der *Schwefel* in der Blende wird durch eine Mischung von 3 Teilen Salpetersäure und 1 Teil Salzsäure oxydiert und als Baryumsulfat gewogen<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Hauptsächlich dient als Trennungsmethode die Fällbarkeit des Zinks durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung. Zink und Baryum werden am besten durch  $H_2SO_4$  getrennt. Spezielle Trennungsmethoden werden insbesondere in L. de Konincks u. Meinekés Lehrb. d. qual. u. quant. Mineralanalyse (Mückenberger, Berlin 1899—1904) angeführt.

<sup>2)</sup> Man vergl. auch das Verfahren von G. Lunge u. R. Stierlin, Zeitschrift f. angew. Chem. 19 (1906) 21.

## V. Spezielle Untersuchungsmethoden.

### A. Untersuchung von Handelszink und chemisch-reinem Zink.

Das *Handelszink* enthält stets noch Kadmium, Blei und Eisen. Aber auch Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn, Schwefel, seltener Silizium, Silber, Wismut, Kohlenstoff können Verunreinigungen bilden.

Mylius und Fromm<sup>1)</sup> bedienten sich bei der bereits erwähnten Darstellung ihres hochreinen Zinks des folgenden analytischen Verfahrens<sup>2)</sup>.

Eine Durchschnittsprobe von 100 g wird in einem 2 Liter fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen und in der eben nötigen Menge Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Dann setzt man Ammoniak hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, verdünnt auf etwa 2 Liter und nimmt dann eine partielle Fällung mit Schwefelammonium vor, indem man dieses so lange in kleinen Portionen hinzufügt, bis reinweißes Zinksulfid auszufallen beginnt. Läßt man nun unter Erwärmen auf 80° die Flüssigkeit einige Zeit lang stehen, so erreicht man eine vollständige Umsetzung des gefällten Zinksulfids mit den noch in Lösung befindlichen übrigen Metallsalzen. Der Niederschlag, der nun alles *Blei, Kadmium, Kupfer, Wismut* und *Silber*<sup>3)</sup> enthält, wird nun abfiltriert, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, wobei etwa vorhandenes Kupfer und Silber ungelöst zurückbleiben. Die Salzsäurelösung wird zur Abscheidung des Bleis mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und das Bleisulfat, nach Zusatz von Alkohol, abfiltriert. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und pro 100 ccm Flüssigkeit mit 10 ccm 25%iger Salzsäure versetzt, worauf man durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Kadmium fällt. Es wird abfiltriert, in heißer Salpetersäure gelöst, in einen gewogenen Porzellantiegel filtriert und

<sup>1)</sup> Mylius u. Fromm, Zeitschr. f. anorg. Chem. 9 (1895) 144. Siehe S. 21.

<sup>2)</sup> Ueber das Verfahren zur Reinigung des Zinks, welches zur Bestimmung des Chromgewichts des Zinks dienen sollte, vergl. man H. C. Reynolds u. W. Ramsay, Chem. Soc. Journ. 51 (1887) 854; H. N. Morse u. W. Burton, Amer. Chem. Journ. 10 (1888) 311.

<sup>3)</sup> Zur Bestimmung des Silbers im Handelszink vergl. man auch die Methoden von Karsten, Malaguti, Durocher u. Kerl, und insbesondere die Methode von Pufahl, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 41 (1882) 63, welche K. Friedrich, Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 1636, in einer von diesem abgeänderten Form besonders empfiehlt.

darin mit einem kleinen Ueberschuß von Schwefelsäure eingedampft. Das Kadmium wird dann als Sulfat gewogen. Das Filtrat vom Kadmium wird nach dem Verjagen von Schwefelwasserstoff mit Bromwasser oxydiert, das *Eisen* mit Ammoniak gefällt, und da es zinkhaltig ist, nochmals in wenig Salzsäure gelöst und ein zweites Mal mit Ammoniak gefällt. Man kann aber auch, statt das in Salzsäure gelöste Eisenhydroxyd nochmals zu fällen, diese Lösung mit Jodkalium versetzen, auf etwa 70° erwärmen und das ausgeschiedene Jod nach Abkühlen mit Natriumthiosulfat titrieren.

Statt dieses Verfahrens der partiellen Fällung mit Schwefelammonium kann man sich auch einer anderen Methode bedienen, um das Zink von den anderen metallischen Beimengungen zu trennen, und zwar beruht diese darauf, daß beim Lösen des Handelszinks in verdünnter Schwefelsäure zunächst das Zink als das positivste Metall in Lösung geht. Die übrigen Metalle bleiben als Metallschwamm zurück, der von der Säure nicht angegriffen wird, so lange noch etwas metallisches Zink zugegen ist<sup>1)</sup>.

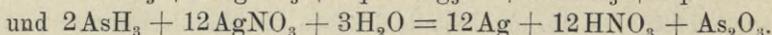
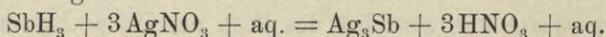
Man löst 100 g Zink in Form von Bohrspänen oder kleinen Stücken in einem Kolben, der mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, in verdünnter Schwefelsäure und leitet den entwickelten Wasserstoff in eine Vorlage mit Bromsalzsäure zur Absorption von *Arsen-* und *Antimonwasserstoff*. Filtriert dann, noch ehe der letzte Zinkrest in Lösung gegangen ist, den Metallschwamm ab, behandelt ihn mit starker Salpetersäure, verdünnt hierauf mit Wasser und kocht, wobei sich das *Zinn* als Zinnsäure ausscheidet. Das Filtrat von Zinnsäure wird zur Fällung des *Bleis* nach Zugabe von Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand, so weit er nicht in Bleisulfat besteht, mit Wasser aufgenommen, der Lösung setzt man etwas Alkohol zu, das Bleisulfat wird abfiltriert und in das Filtrat nach Verjagung des Alkohols Schwefelwasserstoff eingeleitet. Vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird Antimon und etwaiges Arsen durch Schwefelnatrium getrennt. Beide werden wieder als Sulfide gefällt und das Arsensulfid mit Ammoniumkarbonat in Lösung gebracht. Der in Schwefelnatrium unlösliche Niederschlag enthält *Kupfer*, *Kadmium* und *Wismut*, deren Trennung weiter keine Schwierigkeiten bereitet. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird, wie oben angegeben, auf *Eisen* geprüft.

Zur Bestimmung von *Arsen*, *Antimon* und *Schwefel* hat

---

<sup>1)</sup> Nissenson, Chem.-Ztg. 30 (1906) 16.

Günther<sup>1)</sup> eine sehr exakte Methode ausgearbeitet. 100 g Bohrspäne werden in einem geräumigen Kolben, aus dem man zunächst die Luft durch Einleiten von reinem Wasserstoff verdrängt hat, in absolut reiner Schwefelsäure aufgelöst und das entwickelte Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Cyankadmium-Cyankaliumlösung und dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung geleitet. Durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Trichterrohr, das unten umgebogen ist, leitet man nach dem Aufhören der H-Entwicklung noch einige Zeit reinen Wasserstoff ein. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als Kadmiumsulfid ab, das man als  $\text{CdSO}_4$  zur Wägung bringt. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während alles Arsen als arsenigsaures Silber in Lösung ist.



Man filtriert den Niederschlag (Silber und Antimonsilber) ab, löst ihn in  $\text{HNO}_3$  und Weinsäure, fällt durch Salzsäure das Silber als  $\text{AgCl}$  und aus dem Filtrate davon nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisieren das Antimon durch  $\text{H}_2\text{S}$  und bestimmt es schließlich als  $\text{SbO}_2$ . Aus den vorstehenden Umsetzungsgleichungen ergibt sich das vorhandene As, wenn man von dem Gesamtsilber das an Antimon gebunden gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, daß  $12\text{Ag} = 2\text{As}$  entsprechen.

Soll *Arsen* allein bestimmt werden, so bedient man sich der Destillationsmethode nach E. Fischer<sup>2)</sup>. Man löst je nach dem Gehalt 10 g oder mehr Zink in Salzsäure, dampft unter Zusatz von Kaliumchlorat zur Trockene, bringt den Rückstand mit rauchender reiner Salzsäure in einen Kolben, setzt Ferrosulfat hinzu und destilliert im Salzsäurestrom. Im Destillat wird das Arsen mit Jodlösung titriert.

Für die Bestimmung der sehr geringen Mengen von *Schwefel*, die mitunter im gereinigten Zink enthalten sind, läßt sich nach R. Funk<sup>3)</sup> die von E. Fischer<sup>4)</sup> angegebene Reaktion benutzen,

<sup>1)</sup> Günther, Zeitschr. f. anal. Chem. 20 (1881) 503; siehe auch Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmeth., 4. Aufl. 1899, 2. Bd., S. 317.

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. 208 (1881) 182.

<sup>3)</sup> R. Funk, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 3129. In dieser Arbeit werden auch Angaben über den qualitativen Nachweis von Schwefel und Kohlenstoff im chemisch-reinen Zink gemacht.

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2234.

welche auf der Ueberführung des Schwefelwasserstoffes in Methylenblau durch p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid beruht und sehr empfindlich ist.

Funk gibt folgende Vorschrift: Das Zink wird in Salzsäure gelöst; das sich entwickelnde Gas wird durch eine Mischung aus gleichen Volumteilen einer 2%igen Zinksulfatlösung und einer  $\frac{1}{2}$ %igen Ammoniaklösung geleitet; nach beendeter Lösung wird die Absorptionsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit 1 ccm von p-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1:500) und einem Tropfen einer 10%igen Eisenchloridlösung versetzt; innerhalb weniger Minuten tritt bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder verändert, und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden. Die Salzsäure muß von Schwefelwasserstoff befreit werden, indem man sie vorher mit einer Spur Kaliumchlorat kocht und das freie Chlor durch reines Zink oder Alkohol entfernt.

*Silizium* wird bestimmt, indem man eine größere Einwage in chemisch-reinem Aetznatron durch Erwärmen in einer Platinschale löst, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockene eindampft, durch längeres Erhitzen auf  $150^{\circ}$  die Kieselsäure unlöslich macht, mit Salzsäure und Wasser erwärmt, die Kieselsäure abfiltriert und nach dem Waschen mit heißem Wasser glüht und wägt. Dann behandelt man sie mit einem Tropfen Schwefelsäure und etwas Flußsäure und glüht nach dem Verjagen der Schwefelsäure wieder. Nach dem Wägen des Rückstandes, der aus Zinnsäure bestehen kann, ergibt sich aus der Differenz das Gewicht der reinen Kieselsäure.

Zur Bestimmung des zuweilen in Spuren im gereinigten Zink vorkommenden *Kohlenstoffes* empfiehlt R. Funk<sup>1)</sup> die Verbrennung im Sauerstoffstrom unter gleichzeitiger Anwendung von Kupferoxyd.

Das *chemisch-reine Zink* findet bekanntlich bei der oxydimetrischen Bestimmung des Eisens ausgedehnte Anwendung. Bei der Reduktion von Ferrisalzen zu Ferrosalzen mittels Zinks sind unter Umständen größere Mengen dieses Metalles erforderlich. Zur genauen Ermittlung der für das Ferrosalz notwendigen Kaliumpermanganatmenge muß das angewandte Zink von reduzierenden Substanzen, wie Eisen etc. frei sein.

Zur quantitativen Prüfung des chemisch reinen Zinks für den

---

<sup>1)</sup> R. Funk, loc. cit.

ebengenannten Zweck schlägt Crobaugh<sup>1)</sup> vor, zunächst den Kaliumpermanganatverbrauch von 0,2 g Klaviersaitendraht zu ermitteln, darauf 5 g Zink zusammen mit 0,2 g Draht in verdünnter Schwefelsäure (1:4) unter Luftabschluß zu lösen, was unter diesen Umständen äußerst leicht von statten geht, und nach dem Verdünnen der Lösung mit ausgekochtem Wasser deren Kaliumpermanganatverbrauch zu bestimmen. Zieht man von letzterem den für das Eisen allein gefundenen Wert ab, so kennt man die für 5 g Zink anzubringende Korrektur. Das direkte Auflösen einer größeren Menge des chemisch-reinen Zinks in Schwefelsäure hält Crobaugh für eine sehr zeitraubende Operation.

Im folgenden sei noch die *Zusammensetzung einiger Handelszinkproben* angeführt.

	I	II	III
Silizium . . . . .	0,0022	0,0035	0,0005
Kohle . . . . .	0,0075	0,0006	0,0022
Blei . . . . .	1,1524	0,1094	1,2013
Wismut . . . . .	—	0,0007	Spuren
Silber . . . . .	0,0002	Spuren	0,0002
Kupfer . . . . .	Spuren	0,0005	0,0011
Kadmium . . . . .	0,0705	0,0075	0,0044
Arsen . . . . .	0,0015	0,0005	0,0007
Antimon . . . . .	0,0020	0,0018	0,0025
Eisen . . . . .	0,0073	0,0065	0,0104
Schwefel . . . . .	0,0035	0,0005	0,0008
Zink <sup>2)</sup> . . . . .	98,7529	99,8685	98,7749

### B. Wertbestimmung des Zinkstaubes.

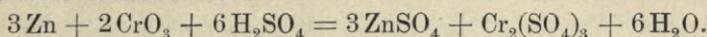
Der Zinkstaub wird fast ausschließlich nur zur Reduktion benützt. Seiner Wertbestimmung wird daher der entwickelte Wasserstoff zu Grunde gelegt. Fresenius<sup>3)</sup> verfährt dabei so, daß er den beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure über Kupferoxyd leitet, das sich in einem Verbrennungsrohr befindet und erhitzt wird. Das Wasser wird in einem U-Rohr, das konzentrierte Schwefelsäure enthält, aufgefangen und gewogen.

<sup>1)</sup> Crobaugh, Journ. of analyt. and appl. Chem. 6 (1892) 366. Konf. Classen, Ausgewählte Methoden 1901. 1. Bd., S. 357.

<sup>2)</sup> Der Zinkgehalt wird aus der Differenz (auf 100) ermittelt.

<sup>3)</sup> R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 465.

Drewsen<sup>1)</sup> läßt den Wasserstoff auf eine gemessene Menge einer Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte einwirken, wodurch diese reduziert wird

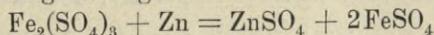


Dann wird eine mit Schwefelsäure angesäuerte Ferrosulfatlösung hinzugefügt, deren Gehalt zuvor durch die Chromatlösung bestimmt wurde, so lange bis mit Ferricyankalium Blaufärbung auftritt, wodurch man die durch Wasserstoff reduzierte Menge von Chromat erfährt.

Nach de Koninck<sup>2)</sup> wird die Reduktion der Chromate durch die Gegenwart eines Ferrisalzes durch Zink außerordentlich beschleunigt und erfolgt dann fast unmittelbar. De Koninck fügt aus diesem Grund der Chromatlösung Ferriammoniumsulfat zu. Als Chromat wendet er in diesem Falle das Kaliumdichromat an, weil dasselbe im Gegensatz zum Chromat mit dem Ferriammoniumsulfat keine Fällung gibt.

Minor<sup>3)</sup> modifiziert die Drewsensche Methode, die nach seiner Meinung keine genauen Resultate gebe. Zunächst stellt er sich die Lösungen her und zwar die Chromatlösung durch Lösen von 30 g saur. chroms. Kali in 1 Liter, und die Eisenlösung, die in einem Liter 150 g Ferrosulfat, 75 g Ammoniumsulfat, 100 ccm konzentriertes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält. Zur Titerstellung verwendet er Zinkstaub, aus reinem Zink hergestellt. Die Eisenlösung wird auf die Chromatlösung in bekannter Weise eingestellt. Als Indikator dient Ferricyankalium. Die Einstellung der Chromlösung geschieht derart, daß man 1 g reinen Zinkstaub in 60 ccm Chromatlösung einträgt, mit Wasser verdünnt und unter Umrühren 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zufließen läßt. Die überschüssige Chromsäure wird mit der Eisenlösung zurücktitriert. Ebenso verfährt er beim zu prüfenden Zinkstaube.

Eine Schnellmethode zur Wertbestimmung des Zinkstaubes hat auch Wahl<sup>4)</sup> angegeben, die auf folgendem Prinzipie beruht. In einer neutralen Ferrisulfatlösung löst sich Zink ohne Entwicklung von Wasserstoff leicht auf. Eine entsprechende Menge Ferrisulfat wird dabei der Reaktionsgleichung:



<sup>1)</sup> Drewsen, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 50.

<sup>2)</sup> De Koninck, Bull. assoc. belge de Chim. 11 (1897/98) 374 und de Koninck u. Meineke, Lehrb. d. qual. u. quant. Mineralanalyse. Mückenberger, Berlin 1891. 1. Bd., S. 522.

<sup>3)</sup> Minor, Chem.-Ztg. 14 (1890) 1142.

<sup>4)</sup> Wahl, Journ. Soc. Chem. Ind. 16 (1897) 15.

zu Ferrosalz reduziert. Zur quantitativen Bestimmung wird das entstehende Ferrosalz mit Kaliumpermanganat titriert.

Beilstein und Jawein<sup>1)</sup> führen die Wertbestimmung so aus, daß sie den Wasserstoff in eine mit Wasser gefüllte Flasche derart leiten, daß dadurch ein entsprechendes Volumen Wasser herausgedrückt wird, das sie dann abmessen.

M. Liebschütz<sup>2)</sup> und vor ihm schon Kosmann<sup>3)</sup> bestimmen das metallische Zink im Zinkstaub, indem sie 1 g der Probe, aus der sie vorher das Eisen mit einem Magneten entfernt haben, in einem Becherglas mit Alkohol befeuchten und unter Umrühren mit einem kleinen Platinstab mit einer warmen, neutralen Lösung von 5 g  $\text{CuSO}_4$  übergießen und durch einige Tropfen Schwefelsäure schwach ansäuern. Das ausgeschiedene Kupfer wird nach sorgfältigem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Ammoniak mit Cyankalium titriert. Die Titration kann natürlich auch mit Rhodankalium geschehen. Eine Abänderung der Methode von Liebschütz ist die von Horsin-Déon<sup>4)</sup>. Bei derselben wird mit Fehlingscher Lösung von bekanntem Gehalte gearbeitet und mit Glukoselösung zurücktitriert.

Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes durch Messen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffgases in einem Eudionmeterrohr benutzt Morse<sup>5)</sup> einen sehr unhandlichen Apparat. Das Entwicklungskölbchen, in welchem in einem Röhrchen sich 0,2—0,24 g Zinkstaub befinden, ist mit zwei höher gestellten Kolben durch eine Vorrichtung, die einen Dreiweghahn ersetzt, verbunden. Der eine der Kolben ist mit Wasser zur Verdrängung der Luft, der andere mit Säure gefüllt.

Topf<sup>6)</sup> führt zur Wertbestimmung des Zinkstaubes das Zink mit einer abgewogenen Menge Jod in Jodid über und titriert das überschüssige Jod zurück. Das Jod wird mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Jodkalium in wenig Wasser gelöst. Man bringt die Lösung und den Zinkstaub in ein Gläschen mit eingeriebenem Stöpsel und unterstützt die Lösung des Zinks durch kräftiges Schütteln. Zurückbleibendes Zinkoxyd wird vor dem Titrieren mit Essigsäure gelöst.

Barnes<sup>7)</sup> bedient sich eines Apparates, der aus zwei miteinander

<sup>1)</sup> Beilstein u. Jawein, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 947.

<sup>2)</sup> M. Liebschütz, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 448.

<sup>3)</sup> Kosmann, Chem.-Ztg. 9 (1885) 1560.

<sup>4)</sup> Horsin-Déon, Bull. Assoc. Chim. 16 (1898) 346.

<sup>5)</sup> Morse, Amer. chem. Journ. 7 (1885) 21.

<sup>6)</sup> Topf, Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 286.

<sup>7)</sup> Barnes, Chem. News 43 (1881) 268; Konf. Ref. Zeitschr. f. anal. Chem. 27 (1888) 382.

und mit einem Niveaugefäß am unteren Ende verbundenen Büretten besteht, welche oben je mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen sind. In einer Bohrung der Stopfen ist ein durch Gummi und Quetschhahn verschließbares Rohr eingesetzt, welches mit der äußeren Luft kommuniziert. Dies ermöglicht bei geöffnetem Quetschhahn den Flüssigkeitsspiegel zu Anfang des Versuches auf Null einzustellen. Die zweite Bohrung trägt ein kleines, schräg abwärts gebogenes Röhrchen, auf das mit einem zweiten Kork ein gebogenes Reagenzglas aufgesetzt ist. In die Reagenzgläser werden nun gleich große Proben von dem zu prüfenden Zinkstaub und die Entwicklungssäure gebracht, aber so, daß die Säure mit der Probe noch nicht in Berührung kommt. So werden die beiden Reagenzgläser auf die Korke aufgesetzt. Nachdem dann die Quetschhähne geschlossen sind, dreht man die Reagenzgläser so, daß die Säure zur Probe fließt und sich Gas entwickelt. Nach Beendigung bringt man die Flüssigkeit jedes Rohres mit dem des Niveaurohres auf gleiche Höhe und liest ab.

Klemp<sup>1)</sup> macht Studien über die Wertbestimmung des Zinkstaubes. Er prüft die Methoden von Fresenius, Beilstein-Jawein, Barnes, Morse, Drewsen, Topf und Weil. Alle diese Methoden fanden hier Erwähnung mit Ausnahme der von Weil<sup>2)</sup>, die darin besteht, daß man eine gewogene Probe des Zinkstaubes mit  $\text{CuCl}_2$ -Lösung behandelt und das überschüssige Kupfer mit Zinnchlorürlösung titriert.

50 ccm einer Kupferlösung, welche in 10 ccm genau 0,1 g Cu als Chlorid enthält (zur Darstellung derselben wird reines Kupfernitrat im Platintiegel vollständig ausgeglüht, 12,519 g des so erhaltenen CuO werden in einem geringen Ueberschuß in Salzsäure gelöst und die Lösung zu 1 Liter aufgefüllt), werden in einer Porzellanschale mit Ammoniak neutralisiert, bis eben eine geringe beim Umrühren bleibende Trübung von Kupferoxydhydrat eintritt. Hierzu fügt man 0,4 g Zinkstaub und bedeckt den Zinkstaub mit einer flachen Spirale aus Platindraht, deren eines Ende nach oben gebogen ist, so daß es aus der Flüssigkeit herausragt, um das Platin mit Hilfe dieses Griffes von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit entfernen zu können. Die Fällung des Kupfers dauert nur 10 Minuten, wenn man in einer Schale von Platin arbeitet. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß ein Platindraht sich nicht mehr mit Kupfer überzieht. Man fügt dem Inhalt der Schale Tropfen für Tropfen so viel Essigsäure hinzu, um die Flüssig-

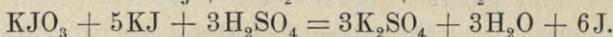
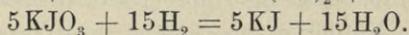
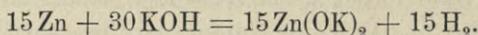
<sup>1)</sup> Klemp, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 253.

<sup>2)</sup> Weil, Compt. rend. 103 (1886) 1013; Konf. Ref. Zeitschr. f. chem. Ind. 10 (1887) 278.

keit klar zu machen, gießt die Flüssigkeit in ein graduiertes Gefäß von 100 oder 200 ccm Inhalt, wäscht Schale und Kupfer, fügt die Waschwässer der Hauptflüssigkeit zu, bringt das Volumen derselben auf 100—200 ccm. 100 ccm dieser Lösung werden mit dem 2- bis 3fachen Volumen reiner Salzsäure zum Sieden erhitzt und mit Zinnchlorürlösung titriert.

Es ist selbstverständlich, daß bei allen diesen Methoden auch andere Metalle, die im Zinkstaub vorkommen, als Zink gemessen werden. Es kommt aber schließlich nur auf die Bestimmung des Reduktionswertes, weniger auf die Feststellung der Zinkmenge an. Es ist daher überflüssig, wie Kupferschläger<sup>1)</sup> vorschlägt, den Zinkstaub in verdünnte Schwefelsäure zu lösen, in der Lösung mit kohlen-saurem Ammon Eisen und Kadmium zu fällen und die Lösung von Zink mit Schwefelnatrium zu fällen.

Klemp arbeitete nun eine Methode aus, das metallische Zink im Zinkstaub in alkalischer Lösung zu bestimmen. Er benutzte hierzu die Reduktion von jodsaurem Kali in alkalischer Lösung. Das jodsaure Kalium muß konzentriert und im Ueberschuß angewendet werden. Nach der Reduktion wird angesäuert, wobei sich Jod ausscheidet. Dasselbe auszuschütteln gelang nicht. Klemp destilliert das Jod über und titriert.



Es entsprechen somit 6 J : 15 Zn.

Eine Vergleichung der Methoden von Fresenius, Drewsen, Topf und Klemp ergab, daß die Methode von Topf in der Regel die höchsten, die von Drewsen die niedrigsten Resultate ergibt, während nach Fresenius und Klemp übereinstimmende Resultate erzielt werden.

Fraenkel<sup>2)</sup> führt die Zinkstaubbestimmung in folgender Weise aus: In eine ca. 200 ccm fassende und gut schließende Stöpselflasche wird ca. 1 g Zinkstaub eingetragen. Hierauf setzt man 100 ccm Kaliumbichromatlösung (ca. 30 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pro 1 Liter) und 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) zu. Man schüttelt 5 Minuten lang gut um, setzt weitere 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und schüttelt noch 10—15 Minuten, wobei alles bis auf einen kleinen Rückstand gelöst sein muß. Nunmehr gießt man den Inhalt der Flasche in einen Halbliterkolben, spült sorgfältig aus und füllt bis zur Marke an. In 50 ccm der Lösung wird

<sup>1)</sup> Kupferschläger, Bull. Soc. Chim. Paris 47 (1887) 312.

<sup>2)</sup> Fraenkel, Mittel. d. technol. Gewerbemuseums Wien 10 (1900) 161.

der Chromsäureüberschuß bestimmt, indem man Jodkalium zufügt und mit Thiosulfat titriert.

Zur volumetrischen Wertbestimmung des Zinkstaubes sind außer den bereits erwähnten Apparaten von Morse und Barnes noch andere konstruiert und zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden, so von Bach<sup>1)</sup>, Fr. Meyer<sup>2)</sup> und Bodländer<sup>3)</sup>. Will man die Bestimmung nach Bach vornehmen, so bedarf man hierzu nur einer Scheidebürette, wie sie Röse<sup>4)</sup> für Milchfettbestimmung angegeben hat. Dies ist eine weite, unten mit Glashahn, oben mit Glasstopfen verschließbare Bürette von ca. 230 ccm Inhalt. Man bringt nach Bach etwa 1 g Zinkstaub in ein weithalsiges Präparatenglas und stellt ein Glaszylinderchen, welches die erforderliche Menge überschüssiger Schwefelsäure enthält, hinein. Durch den Gummistopfen des Glases gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, deren eine als Gasableitungsrohr unter dem Stopfen endigt, die andere bis auf den Boden des Glases reicht und zur Zuleitung von Kohlensäure, behufs Verdrängung der Luft aus dem Glas, dient. Nachdem man das Entwicklungsgefäß mit Substanz und Säure beschickt hat, leitet man so lange Kohlensäure in dasselbe, bis in einem mit Natronlauge gefüllten Reagenzglas, welches man über das Ende des Ableitungsrohres in der Wanne stülpt, vollständige Absorption stattfindet. Dann bringt man das Entwicklungsgefäß mit der Bürette in Verbindung und läßt durch Neigen des Entwicklungsgefäßes die Säure zum Zink treten.

Ein sehr praktischer Apparat<sup>5)</sup> ist der von Fr. Meyer. Er besteht aus einem Entwicklungskolben, einem auf diesem aufgeschliffenen Dreiweghahnstück, das mit seinem oberen Schliff mit einer Bürette verbunden wird, welche oben sich zur Kugel erweitert und oberhalb dieser mit Glashahn verschließbar ist. Die Bürette faßt 400 ccm. An den Dreiweghahn schließt sich ein mit einem Gummischlauch verbundenes Niveaugefäß. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen: Nachdem Hähne und Schliffe gut eingefettet sind, bringt man 1 g Zinkstaub in das Entwicklungskölbchen, verbindet dieses mit dem Hahnstück und füllt das Kölbchen durch das Niveaugefäß mit Wasser, indem man den Hahn entsprechend stellt, so daß

<sup>1)</sup> Bach, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 291.

<sup>2)</sup> Fr. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 231.

<sup>3)</sup> Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem. 8 (1895) 49.

<sup>4)</sup> Röse, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 103.

<sup>5)</sup> Die Herstellung des Apparates wurde der Firma E. Leybolds Nachfolger in Köln a. Rh. übertragen.

dessen senkrechte Durchbohrung der Luft den Austritt gestattet und seine seitliche Durchbohrung die Verbindung des Entwicklungskölbchens mit dem Niveaugefäß herstellt. Ist das Kölbchen mit Wasser gefüllt, so wird nun die Füllung der Bürette mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen. Zu diesem Zwecke dreht man den Hahn zunächst um einen Winkel von  $90^{\circ}$ , wodurch der Kolben durch keine der beiden Durchbohrungen des Hahnes in Verbindung, also vollkommen geschlossen ist, während das Niveaugefäß durch die seitliche Durchbohrung mit der Bürette kommuniziert. Man füllt nun in das Niveaugefäß die Säure und hebt dieses allmählich bis zur Höhe des Hahnes oberhalb der Kugel der Bürette, der zur Entweichung der Luft geöffnet sein muß. Ist die Bürette vollkommen gefüllt, so schließt man diesen Hahn und bringt nun den Dreiweghahn in die dritte mögliche Stellung, wodurch die Bürette mit dem Kolben verbunden wird. Die schwerere Säure sinkt nun in den Kolben und die Wasserstoffentwicklung beginnt. Nach Beendigung derselben bringt man die beiden Flüssigkeitsspiegel des Niveaugefäßes und der Bürette in gleiche Höhe und liest ab. Zu berücksichtigen hat man bei Berechnung des Volumens den Barometerstand  $b$ , die Temperatur  $t$  und die Tension  $f$  der Säure bei dieser Temperatur, so daß zur Reduktion des Gasvolumens auf  $0^{\circ}$  und 760 mm die Formel lautet:

$$V' = \frac{V (b-f)}{760 (1 + 0,00367 t)}$$

Nachdem 1000 ccm Wasserstoff 0,08955 g wiegen und 2 g Wasserstoff 64,88 g Zink entsprechen, so ist aus dem gefundenen Volumen  $V'$  der Zinkgehalt in Prozenten bei 1 g Einwage gegeben durch

$$\% = 100 \cdot \frac{V' \cdot 0,08955 \cdot 64,88}{1000 \cdot 2} \text{ oder } 0,029 V'$$

Während bei diesem Apparat das Volumen des Gases bei konstantem Druck gemessen wird, hat Bodländer einen Apparat, das Gasgravimeter<sup>1)</sup>, konstruiert, bei dem bei konstantem Volumen der Druck<sup>2)</sup> gemessen wird. Das Gasgravimeter besteht aus einer 500 ccm fassenden Flasche. Diese trägt einen dicht schließenden eingeschlifenen Stopfen, an den ein 20—50 ccm fassender, mit Graduierung versehener Becher angeschmolzen ist, der in das Innere der Flasche kommt, und mit der Gasentwicklungsflüssigkeit gefüllt wird. Durch den Stopfen ist ein Glasrohr geführt, das dann nach seinem Austritt

<sup>1)</sup> Die Herstellung wurde Dr. H. Geißlers Nachfolger in Bonn übertragen.

<sup>2)</sup> Auch A. Wohl, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 451, bestimmt den entwickelten Wasserstoff aus der Druckdifferenz.

aus den Stopfen U-förmig zu einem Manometer abgebogen ist, aber vor der Biegung durch einen Glashahn abschließbar ist. Der Schenkel des U-Rohres, in dem der Druck auf das darin befindliche Quecksilber drückt, ist 20 mm weit, der andere dagegen nur 2 mm. Bei Vornahme von Messungen wird die Flasche in ein größeres mit Wasser gefülltes Gefäß mittels eines Halters eingeschraubt. Vor Entwicklung des Gases steht das Quecksilber in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe bis zu einer Marke, der Luftinhalt der Flasche also unter Atmosphärendruck. Der Inhalt der Flasche ist  $V$ , das Flüssigkeitsvolumen  $w$ , so ist  $V-w$  das Gasvolumen bei  $h$  Atmosphärendruck mit  $t$  Temperatur. Bei  $0^\circ$  und  $760$  ist das Gasvolumen

$$= \frac{V-w \cdot h \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Nun ist die Menge  $a$  des entwickelten Gases proportional dem Ueberdruck  $b$ . Der Atmosphärendruck kommt also bei Berechnung des Volumens des entwickelten Gases nicht in Betracht, so daß

$$a = \frac{V \cdot w \cdot b \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Bei genauen Messungen ist zu berücksichtigen, daß der wirkliche Druck größer ist als der abgelesene, weil gleichzeitig mit dem Steigen in einen Manometerschenkel ein Sinken im anderen eintritt. Ist der Durchmesser des Rohres, in dem das Quecksilber steigt, 2 mm, der, in welchem das Quecksilber sinkt, 20 mm, so ist der abgelesene Druck das 1,01fache des wirklichen.

Durch das Sinken des Quecksilbers in dem einen Schenkel steigt auch der dem Gas zur Verfügung stehende Raum und zwar beträgt die Steighöhe  $b$  Millimeter, so ist die Größe des Raumes bei einem Radius von 1 mm  $b \cdot 0,001 \cdot 3,14$  ccm.

Ferner ist zu beachten, daß ein Teil des entwickelten Gases in der Entwicklungsflüssigkeit sich löst; bei einem Absorptionskoeffizienten  $l$  und der Menge der Flüssigkeit  $w$ , und bei einem Druck von  $1,01 b$  berechnet sich die absorbierte Menge mit

$$\frac{w \cdot l \cdot 1,01 b}{760} \text{ ccm.}$$

Die Gesamtmenge des entwickelten Gases beträgt also

$$a = \frac{(V-w) \cdot 1,01 b \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + \frac{b \cdot 0,00314 (1,01 b + h)}{760 \cdot (273 + t)} \cdot 273 \\ + \frac{w \cdot l \cdot 1,01 b}{760} \text{ ccm.}$$

Um die Berechnung entbehrlich zu machen, werden dem Gas-

gravimeter Skalen beigegeben, die so eingeteilt sind, daß die abgelesenen Drucke direkt die Gewichtsmengen der zersetzten Substanz angeben. Zur Gehaltsbestimmung von Zinkstaub geschieht die Auflösung des metallischen Zinks am besten durch 20 ccm Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht, der man einen Tropfen sehr verdünnter Platinchloridlösung zusetzen kann. Die beigegebene Skala erspart die Berechnung, da bei einer Einwage von 0,6947 g jeder Hauptteilstrich der Skala direkt den Prozentgehalt an Zink angibt.

L. L. de Koninck und M. Grandry<sup>1)</sup> haben einige der in Vorschlag gebrachten Methoden zur Ermittlung des Reduktionsvermögens einer vergleichenden Prüfung unterzogen und kommen zu dem Schluß, daß die gasometrische Bestimmung des aus verdünnter Schwefelsäure und dem zu untersuchenden Zinkstaub sich entwickelnden Wasserstoffes die genauesten Resultate liefert. Zur Durchführung dieser Bestimmung wird ein Apparat<sup>2)</sup> empfohlen, bei welchem die Berührung des Gases mit Wasser auf ein Minimum reduziert, und der weiter dadurch ausgezeichnet ist, daß der entwickelte Wasserstoff keinen Kautschukschlauch zu passieren hat. Kautschukschläuche geben nach de Koninck zu erheblichen, durch Diffusion und Absorption bedingten Fehlern Veranlassung; roter Kautschuk ist schädlicher als schwarzer<sup>3)</sup>.

Es erscheint zweckmäßig, auch die *Zusammensetzung einiger Handelssorten von Zinkstaub* noch anzuführen.

	I	II
Zn . . . . .	86,95 %	87,75 %
ZnO . . . . .	10,15 "	9,85 "
Pb . . . . .	2,05 "	1,95 "
Cu . . . . .	0,02 "	0,01 "
Cd . . . . .	0,15 "	0,09 "
As . . . . .	0,27 "	0,17 "
Sb . . . . .	0,15 "	0,11 "
Fe . . . . .	0,01 "	Spuren
S . . . . .	Spuren	Spuren
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,22 %	0,06 %

<sup>1)</sup> L. L. de Koninck u. M. Grandry, Bull. de l'assoc. belge des Chim. 16 (1902) 284; Konf. Ref. Chem. Zentralbl. 1902, II, 1434.

<sup>2)</sup> Der Apparat zur gasometrischen Bestimmung des Metalles im Zinkstaub wird von de Koninck im Bull. de l'assoc. belge des Chim. 17 (1903) 112; Konf. Ref. Zentralbl. 1903, II, 522 beschrieben.

<sup>3)</sup> Von anderen Apparaten zur Untersuchung des Zinkstaubes seien noch genannt: Lunges Gasvolumeter, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 447; Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 139; F. Barmvater, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 541; G. Frankforter u. F. C. Frary, Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 744.

*C. Bestimmung des Zinks in zinkischer Flugasche und Kiesabbränden<sup>1)</sup>.*

Kosmann<sup>2)</sup> behandelt diese mit einer Ammoniumcarbonatlösung, die er sich durch Auflösen von 230 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  unter Zusatz von 180 ccm Ammoniak von 0,92 spez. Gew. in 1 Liter Wasser herstellt. In Lösung gehen Zn, ZnO, As, während Fe, Mn, Co etc. zurückbleiben. Die filtrierte Lösung wird so lange gekocht, bis sich kein Zink mehr darin nachweisen läßt. Der erhaltene Niederschlag von Zinkcarbonat wird als Oxyd gewogen.

Ferner sei erwähnt, in welcher Weise Marquardt<sup>3)</sup> das Zink in der sogen. Zinkasche bestimmt.

Um zu einer richtigen Durchschnittsprobe des nicht gleichmäßig pulverisierbaren Gemenges von Zinkasche zu gelangen, verfährt der genannte Autor derart, daß das grobe vom feinen abgeseibt wird, beide Teile gewogen und jeder Teil für sich gemischt wird. Von beiden Teilen wird je ein aliquoter Teil als Durchschnittsprobe in solcher Menge entnommen, daß beide Teile dasselbe Mengenverhältnis bilden. 250 g dieses Gemisches beider Teile werden in Königswasser gelöst, auf 100 g Zinkasche 192 g Salzsäure (1,19 spez. Gew.) und 96 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,33). Man übergießt die Zinkasche in einem Kolben zuerst mit Wasser und fügt dann portionenweise abwechselnd  $\text{HNO}_3$  und dann Salzsäure hinzu, bis die erforderliche Menge von Säure verbraucht ist. Nach 10 Stunden wird der Bodensatz zerrieben, um die Einwirkung der Säure zu begünstigen. Die Lösung wird schließlich auf 4 Liter gebracht. Davon 40 ccm = 2,5 g Zinkasche abpipettiert, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und davon 50 ccm genommen (= 0,5 g).

Diese werden mit reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft, mit ca. 250 ccm Wasser verdünnt, mit Kochsalz versetzt, damit an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure tritt, denn aus schwefelsaurer Lösung wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  zuviel Zink mit niedergeschlagen. Man kann deshalb der Flüssigkeit noch etwas Salzsäure zusetzen. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein. Die Sulfide werden auf dem Filter nach dem Waschen in nicht zu konzentrierter warmer Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure nach Zusatz von Schwefelsäure abgeraucht. Dann behandelt man den Rückstand zum zweitenmal mit Schwefelwasserstoff, nachdem man ihn mit Wasser aufgenommen und aber-

<sup>1)</sup> Siehe auch S. 40.

<sup>2)</sup> Kosmann, Chem.-Ztg. 8 (1884) 1091.

<sup>3)</sup> Marquardt, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 25.

mals mit Kochsalz und Salzsäure versetzt hat. Die abfiltrierten Sulfide werden ausgewaschen und das Filtrat durch Kochen von  $H_2S$  befreit, darauf das Eisen mit Brom oxydiert. Zur Trennung des Eisenoxydes wird nunmehr die Flüssigkeit unter Umrühren ganz allmählich in eine überschüssige Ammoniaklösung gegossen, nicht umgekehrt. Die Fällung des Eisenoxydes wird wiederholt.

Die vereinigten Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert und mit  $H_2S$  gefällt. Will man das Schwefelzink direkt zur Wägung bringen, so ist dasselbe mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen, welches man mit etwas Essigsäure und essigsauerm Ammon versetzt hat. Das Filtrat darf keine Chlorreaktion mehr zeigen.

Vorzuziehen ist es, das  $ZnS$  in wenig Salzsäure zu lösen, mit  $Na_2CO_3$  niederzuschlagen. Nach dem Wägen des  $ZnO$  wird es in Salzsäure gelöst, vom Unlöslichen, Kieselsäure, abfiltriert, diese gegülht und gewogen und vom  $ZnO$  abgezogen.

#### *D. Zinkbestimmung in Eisenerzen.*

Nach Platz<sup>1)</sup> wird die Zinkbestimmung in Eisenerzen folgendermaßen vorgenommen: 5 g Erz werden in Salzsäure gelöst, die mit 2—3 ccm Salpetersäure versetzte Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand gelöst. Nach dem Filtrieren wird angesäuert, erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn aber kein Kupfer vorhanden ist, versetzt man die Lösung gleich mit Essigsäure und Ammoniumacetat und dann allmählich mit Ammoniak, bis der Niederschlag eine graue Farbe angenommen hat. Man gibt dann tropfenweise Salzsäure bis zum Weißwerden hinzu und dann wieder Ammoniak, bis eine bleibende lichtgraue Färbung eingetreten ist. Nach weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich das Zinksulfid nur wenig mit Schwefeleisen vermengt ab. Es wird filtriert, in Schwefelsäure (1 : 6) gelöst, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Natriumkarbonat gefällt.

Kinder<sup>2)</sup> verfährt wie folgt: 5 g Substanz werden in einer bedeckten Porzellanschale mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mit Salzsäure in Lösung gebracht, der 20—25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) zugesetzt werden, um vorhandenes Blei auszuscheiden. Die Schwefelsäure wird abgeraucht, mit Wasser verdünnt, das Bleisulfat abfiltriert und in diese Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sätti-

<sup>1)</sup> Platz, Stahl u. Eisen 9 (1889) 494.

<sup>2)</sup> Kinder, Stahl u. Eisen 16 (1896) 675.

gung eingeleitet. Zum Filtrat gibt man 25 ccm Ameisensaure Ammoniumlösung und 15 ccm Ameisensäure. Zinksulfid fällt weiß nieder. Erscheint das Zinksulfid dunkel gefärbt, so löst man die Sulfide in Salzsäure, neutralisiert mit Ammoniak, säuert mit Ameisensäure an und fällt wieder mit Schwefelwasserstoff. Man wägt das Zinksulfid als solches oder löst es nochmals und fällt es mit Natriumkarbonat.

Flath<sup>1)</sup> trennt zunächst das Zink mit Blei, Kupfer u. a. von der Hauptmenge des Eisens, indem er zunächst aus essigsaurer Lösung mit  $H_2S$  fällt, den Niederschlag löst und dann wie gewöhnlich verfährt. 3—5 g werden unter Erwärmen in Salzsäure gelöst, mit Wasser ca. 200 ccm verdünnt und Ammoniak im geringen Ueberschuß zugegeben. Der Niederschlag wird ohne zu filtrieren mit 15 ccm 96%iger Essigsäure gelöst und  $H_2S$  eingeleitet, wobei Pb, Cu und Zink ganz und nur ein kleiner Teil des Eisens ausfallen. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in Königswasser gelöst und mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:1) eingedampft, mit Wasser aufgenommen und Kupfer durch  $Na_2S_2O_3$  (1:10) in der Wärme gefällt. Das Filtrat wird mit 5 ccm  $HNO_3$  versetzt, aufgeköcht, Bromwasser zugefügt und das Eisen doppelt gefällt. Im Filtrat wird das Zink mit  $Na_2S$  titriert.

L. und G. Campredon<sup>2)</sup> analysieren die Eisenerze in folgender Weise. 5 g werden in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit Salzsäure (20 ccm) aufgenommen, filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, mit 10 ccm Salzsäure versetzt, aufgeköcht, mit Natriumbisulfit reduziert, die  $SO_2$  verjagt, nach dem Abkühlen mit  $NH_3$  neutralisiert, mit  $H_2S$  gefällt, filtriert, mit  $HNO_3$  gelöst, mit  $H_2SO_4$  eingedampft, filtriert, im Filtrat  $H_2S$  eingeleitet, vom Kupfer u. a. abfiltriert, im Filtrat wie gewöhnlich nach Oxydation das noch anwesende Eisen mit  $NH_3$  entfernt und das Zink im Filtrat titriert.

v. Deros<sup>3)</sup> führt die Bestimmung elektrolytisch aus. Die salzsaure Lösung wird allmählich in einen Ueberschuß von Ammoniak eingegossen und das Gemenge nach dem Erkalten in einer Platinschale, welche als positiver Pol und unter Anwendung eines Platinspatels, welcher als negativer Pol, dient, elektrolysiert. Der Strom muß etwa 300—400 ccm in Knallgas der Stunde liefern. Nach etwa 12 Stunden ist das Zink völlig niedergeschlagen. Die negative

---

<sup>1)</sup> Flath, Chem.-Ztg. 25 (1901) 564.

<sup>2)</sup> L. u. G. Campredon, Stahl u. Eisen 25 (1905) 542.

<sup>3)</sup> v. Deros, Compt. rend. 97 (1883) 1068.

Elektrode wird nun mit destilliertem Wasser gewaschen und in eine Lösung von Kali oder Natronlauge 8—10<sup>o</sup> Bé. eingetaucht. Es löst sich nur das Zink. Die alkalische Lösung wird nochmals elektrolysiert und schließlich nach dem Waschen mit Wasser Alkohol getrocknet und gewogen.

Zu den bequemsten Methoden, um größere Mengen von Eisen zu entfernen, gehört jedenfalls noch die von Rothe<sup>1)</sup>, bei der das Eisenchlorid in salzsäurehaltigem Aether aufgenommen wird und so von anderen Metallchloriden getrennt werden kann<sup>2)</sup>.

### *E. Untersuchung von Zinklegierungen.*

Ein großer Teil der in dieser Monographie besprochenen Methoden gilt auch für die Bestimmung des Zinks in Zinklegierungen, wie auch in Handelsmetallen.

Einige spezielle Methoden seien noch hier besonders hervorgehoben.

Bobierre<sup>3)</sup> bestimmt das Zink in Legierungen durch Verflüchtigung desselben im Wasserstoffstrom. Die Methode hat nach Burstyn<sup>4)</sup> den Nachteil, daß Blei sich auch verflüchtigt.

Messing und messingähnliche Legierungen (Gelbguß, Tombak, Rotguß, Aluminiummessing) werden untersucht, indem man 1 g in 10 bis 15 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) löst, mit 5 ccm 50%iger Schwefelsäure eindampft, mit Wasser aufnimmt, das Bleisulfat abfiltriert, das Kupfer elektrolytisch fällt, die entkupferte Lösung mit Hilfe eines Streifens Kongorotpapier bis zur schwach violetten Färbung desselben nahezu neutralisiert, das Zink als Zinksulfid fällt.

Das Filtrat wird auf etwa 100 ccm eingedampft, das Eisen mit Bromwasser oxydiert, der Ueberschuß des letzteren weggekocht, die Lösung neutralisiert und Eisen und Aluminium durch Kochen mit Ammoniumacetat gefällt. Im Filtrat wird das Mangan mit Schwefelammonium gefällt. Eisen und Aluminium werden nach dem Glühen gewogen, hierauf die Oxyde mit Kaliumhydrosulfat aufgeschlossen, in heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Eisen mit Zink reduziert und titriert. Aus der Differenz ergibt sich das Aluminium.

<sup>1)</sup> Rothe, *Mittel. d. techn. Versuchsanst. Berlin* 10 (1892) 132; *Stahl u. Eisen* 12 (1892) 1052, 13 (1893) 333. Die spezielle Trennung des Eisens von Zink nach dieser Methode vergl. H. C. Babitt, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902) 1211.

<sup>2)</sup> Vergl. ferner Reinen, *Stahl u. Eisen* 25 (1906) 1359.

<sup>3)</sup> Bobierre, *Compt. rend.* 36 (1853) 224.

<sup>4)</sup> Burstyn, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 11 (1872) 175.

Bei zinnhaltigen Legierungen wird vorerst das Zinn durch Salpetersäure in Zinnsäure übergeführt, sonst verfährt man wie oben.

Hartzink oder Bodenzink enthält bis zu 6% Eisen und einige Prozente Blei. Man löst unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure, titriert in der vom Bleisulfat befreiten Lösung das Eisen mit Permanganat. Das Blei bestimmt man in einer zweiten Probe als Sulfat.

Zur Zinkbestimmung auf galvanisiertem Eisen wird nach Abfiltrieren des Bleisulfats die schwefelsaure Lösung nahezu neutralisiert und das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die hierfür von Bruce Warren<sup>1)</sup> angegebene Methode erweckt nicht besonderes Vertrauen. Nach dessen Angaben ist ein Teil des Zinks auf Eisen legiert und läßt sich mit Hg, obwohl es  $\frac{7}{11}$  seines Gewichtes an Quecksilber aufnimmt, nicht entfernen, während jedoch der andere Teil entfernt werden kann. Man führt nun die Zinkbestimmung so aus, daß man ein gewogenes Stück erst mit Schwefelsäure behandelt, dann durch 4—8 Stunden in Quecksilber taucht, hierauf abreibt und wägt. Dann erhitzt man in einer oxydierenden Flamme und wägt wieder. Die Differenz zwischen der ersten und dritten Wägung gibt dann die nicht legierte Zinkmenge und  $\frac{7}{11}$  der Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung geben die legierte Zinkmenge an.

Regelsberger<sup>2)</sup> bestimmt das Zink im Aluminium entweder nach der Methode von Lösekann und Meyer als Pyrophosphat oder maßanalytisch mit Ferrocyankalium. Nach Seligmann und Willot<sup>3)</sup> werden 0,5 g des Aluminiums in 25 g Natronlauge 25% unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit heißem Wasser stark verdünnt und nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert. Das Filtrat wird mit H<sub>2</sub>S gesättigt und der Niederschlag nach dem Filtrieren in Salzsäure gelöst. Nachdem man auf 250 ccm verdünnt und 5 g NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt hat, wird mit Ferrocyankalium titriert<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> B. Warren, Journ. Chem. Soc. Ind. 9 (1887) 161.

<sup>2)</sup> Regelsberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1891) 476.

<sup>3)</sup> Seligmann u. Willot, Journ. Chem. Soc. Ind. 27 (1905) 1278.

<sup>4)</sup> Untersuchungsmethoden für Zinklegierungen haben ferner veröffentlicht: E. Busse, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 53; T. Baylay, Phil. Mag. [5], 6 (1878) 14; Th. Moore, Chem. News 52 (1895) 20; F. Oettel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 352; Donath u. Hattensaur, Chem.-Ztg. 14 (1890) 324; A. Holland, Bull. Soc. Chim. Paris [3], 17 (1897) 886; W. Dederichs, Pharm. Ztg. 44 (1889) 198; H. E. Walters u. O. J. Affelder, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 632; G. Weiß, Inaug.-Dissert. München 1906.

### F. Untersuchung von Lithopone.

Auf Grund besonderer Erfahrungen gibt Copalle<sup>1)</sup> folgende Anweisung zur Untersuchung von *Lithopone*.

Es wird zunächst die Menge der in (heißem) Wasser löslichen Salze (2 g Einwage) und die der Feuchtigkeit (2 g Einwage) bestimmt.

Unlösliches: Man behandelt 2 g erst in der Kälte, dann in der Hitze mit starker  $\text{HNO}_3$ , gibt  $\text{HCl}$  hinzu, dampft langsam auf ein kleines Volumen ein, filtriert nach Zugabe von Wasser ab und trocknet den Rückstand, welcher aus  $\text{BaSO}_4$  besteht und dem Gesamtbaryt entspricht. (Bei einem Barytgehalt von 66—68 % muß man auf Zusatz von Kaolin prüfen.)

Gesamtzink: Das Filtrat von Baryum fällt man mit Natriumkarbonat und wägt den geglühten Niederschlag ohne Rücksicht auf Beimengungen; nur wenn große Genauigkeit erforderlich ist, bestimmt man Zink in einer besonderen Portion volumetrisch (vergl. auch Repton, loc. cit.).

Zinksulfid: Im Filtrat von Zink fällt man nach Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Baryumchlorid und berechnet aus dem gefundenen Gesamtschwefel durch Multiplikation mit 3,03 die in der Lithoponeprobe vorhandene Menge Zinksulfid.

Zinkoxyd: Man multipliziert die aus dem gefundenen Schwefel berechnete Menge  $\text{ZnS}$  mit 0,835, erhält die entsprechende Menge  $\text{ZnO}$  und zieht diese Zahl von dem Gesamtzink (als  $\text{ZnO}$  berechnet) ab.

Baryumkarbonat: 2 g werden mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelsäure gefällt; die gefundene Menge  $\text{BaSO}_4$  multipliziert mit 0,845 gibt die Menge an  $\text{BaCO}_3$  an.

Baryumsulfat: Man zieht das Gewicht des eben gefundenen  $\text{BaSO}_4$  von dem ursprünglich erhaltenen Unlöslichen ab, die Differenz entspricht dem Baryumsulfat.

### G. Bestimmungsmethoden des Zinks in organischen Verbindungen, Nahrungsmitteln etc.

Nach G. v. Ritter<sup>2)</sup> ist die Bestimmung des Zinks in *organischer Verbindung* durch Fällern als Sulfid oder Karbonat umständlich,

<sup>1)</sup> Copalle, Ann. d. Chim. anal. appl. 12 (1907) 62. Vergl. ferner F. Repton, ebenda S. 93; Konf. Ref. Chem. Zentralbl. 1907 I, 1158 u. 1515.

<sup>2)</sup> G. v. Ritter, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 311.

schwierig und in wenig geübter Hand nicht sehr genau. Auf Anregung von Huppert hat v. Ritter folgende Bestimmungsmethode ausgearbeitet: Das Salz wird mit konzentrierter Salpetersäure übergossen und bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft. Der Rückstand wird zuerst gelinde erhitzt und dann geglüht. Das Zink bleibt dabei als Oxyd zurück. Es wurden auf diese Weise untersucht, das essigsäure, milchsäure, bernsteinsäure, weinsäure, schleimsäure, benzoensäure und hippursäure Zink<sup>1)</sup>. Bei Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salpetersäure bekommt man zu hohe Resultate.

Chapuis<sup>2)</sup> zerstört die organische Substanz mit Salzsäure und chloresäurem Kali, sättigt die Lösung mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei das Zink als Schwefelzink ausfällt.

R. Otto<sup>3)</sup> ist aber der Ansicht, daß kein Grund vorhanden sei, von der alten Methode der Fällung durch Schwefelammon abzuweichen, da bei dem Verfahren von Chapuis auch andere Sulfide beim Schwefelzink beigemischt sein können.

Folgende Methoden wurden zur Bestimmung des Zinks in *Pflanzen, Organen und Nahrungsmitteln* empfohlen<sup>4)</sup>.

Nobbe, Bäßler und Will<sup>5)</sup> trocknen zuerst die *Pflanzen*, dann werden dieselben fein zerrieben und mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Zink wird mit Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gefällt, letzteres in Salzsäure gelöst und mit Natriumkarbonat als Zinkkarbonat gefällt und durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

Vitali<sup>6)</sup> hat gefunden, daß das Kaliumchlorat zinkhaltig ist, und infolgedessen empfiehlt er, das Kaliumchlorat mit Ammoniak zu versetzen, Schwefelwasserstoff einleiten, filtrieren und aus dem Filtrat das Kaliumchlorat auskristallisieren zu lassen. Die organische Substanz zerstört er dann mit dem so gereinigten Kaliumchlorat.

<sup>1)</sup> Ueber das verschiedene Verhalten der genannten Salze bei der Durchführung des Ritterschen Verfahrens vergl. die Originalarbeit. Hier sei nur erwähnt, daß man sehr vorsichtig mit dem benzoensäuren Zink operieren muß, damit der Rückstand bei Behandlung mit Säure und nachherigem Erhitzen nicht explodiert.

<sup>2)</sup> Chapuis, Journ. de Pharm. [4], 27 (1878) 379.

<sup>3)</sup> R. Otto, Arch. de Pharm. [3], 17 (1880) 100.

<sup>4)</sup> Die Ausarbeitung derselben erfolgte gelegentlich des Studiums der Frage betreffend die Giftwirkung des Zinks im pflanzlichen Organismus.

<sup>5)</sup> F. Nobbe, P. Bäßler u. H. Will, Landwirtsch. Vers. 1884, S. 381

<sup>6)</sup> Vitali, Boll. chim. Farm. 48 (1902) 257.

Lechartier und Bellamy<sup>1)</sup> bestimmen das Zink in der *menschlichen Leber*. Dieselbe wird mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlt, der Rückstand mit Salpetersäure gekocht, filtriert, das Filtrat mit Chlor oxydiert, das Eisen abfiltriert und das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. *Pflanzen* werden ohne Zusatz von Säure verkohlt und das Zink wie oben bestimmt.

Zur Bestimmung des Zinks in *Nahrungsmitteln* werden nach Janke<sup>2)</sup> 50—100 g ungefähr 3 Stunden bei 125° getrocknet, zerrieben und in einer Platinschale bei schwacher Rotglut verascht. Zweckmäßiger ist aber, wenn man die Substanz mit 25 ccm Salpetersäure von 1,31 spez. Gew. und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, abdampft und dann verascht. Die Veraschung dauert etwa 4 Stunden. Die Asche wird mit wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, filtriert und mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert, mit Natriumacetat und Essigsäure versetzt, filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der hierbei ausfallende Niederschlag von Zinksulfid muß nochmals gelöst und die Lösung einer zweiten Fällung unterzogen werden.

L. Medicus<sup>3)</sup> bzw. Chr. Mebold<sup>4)</sup> prüfen die Methode von A. Halenke<sup>5)</sup>, nach welcher die organische Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Zusatz von Quecksilber, Quecksilberoxyd oder sonstigen Sauerstoffüberträgern behandelt bzw. zerstört wird. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd geht die Oxydation glatter. Mebold wendet keinen Sauerstoffüberträger, sondern die 7—8fache Menge Säure an und in etwa 24 Stunden ist die Zerstörung vollendet. Er kocht so lange, bis er eine farblose Lösung bekommt. Laband<sup>6)</sup> hat die Kjeldahl-Halenkesche Methode zur Trennung des Zinks von Quecksilber angewandt, indem er das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Zink aus essigsaurer Lösung fällt, das Schwefelzink wird in Schwefelsäure gelöst und mit Aetzkali alkalisch gemacht und die Lösung mit Dinatriumphosphat versetzt und elektrolysiert, auch die Zinkcyanalkaliummethode lieferte gute Resultate. Mebold,

---

<sup>1)</sup> Lechartier u. Bellamy, Compt. rend. 84 (1877) 687.

<sup>2)</sup> Janke, Vers. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte, Frankfurt a. M. Zeitschrift f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenkunde 11 (1897) 25.

<sup>3)</sup> L. Medicus, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 690.

<sup>4)</sup> Chr. Mebold, Inaug.-Dissert. Würzburg 1901.

<sup>5)</sup> A. Halenke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2 (1899) 128.

<sup>6)</sup> L. Laband, Inaug.-Dissert. München 1899; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 489.

welcher ohne Quecksilberzusatz arbeitete, versetzte direkt die Schwefelsäurelösung mit Natronlauge bei schwach alkalischer Reaktion und nach Vortmanns Angaben mit so viel Cyankalium, bis die Metalle sich lösen, das Eisen in Ferrocyanatrium übergeführt auf 150 ccm mit Wasser verdünnt und mit einer Stromdichte von 0,3—0,6 Amp. und 5,8—6 Volt elektrolysiert, das Eisen bleibt in Lösung und das Zink in ca. 2 $\frac{1}{2}$  Stunden ausgeschieden.

Eine große Anzahl von Chemikern besprechen die Methoden zur Bestimmung des Zinks in *Aepfeln* bzw. *Obst*.

Hefelmann<sup>1)</sup> übergießt 200 g Ringäpfel mit 25 ccm Salzsäure und erwärmt 3 Stunden unter Umschütteln auf 40—60°, dann wird stark verdünnt und 24 Stunden unter häufigem Umschütteln an einem warmen Ort stehen gelassen. Durch Absaugen und mit heißem Wasser, welches 1% Salzsäure enthält, wird der Rückstand gereinigt. Das Filtrat wird unter Zusatz von chloresurem Kali verdampft, filtriert und mit Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, mit Ammoniak und Essigsäure versetzt und das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Ammoniumnitrat versetzt, damit das Schwefelzink besser filtriert, mit ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, filtriert und unter Zusatz von Ammoniumnitrat zu Zinkoxyd geglüht.

F. Filsinger<sup>2)</sup> behandelt die Aepfel mit Salzsäure, stumpft die Säure mit Natriumkarbonat ab und säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, oder behandelt 50 g Aepfel mit Salzsäure und chloresurem Kali, verjagt das Chlor durch Erwärmen, neutralisiert mit Natriumkarbonat, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst und mit Natriumkarbonat das Zink gefällt.

R. Hefelmann<sup>3)</sup> bespricht das Verfahren von Filsinger und kann sich nicht einverstanden erklären mit der Vereinfachung des Verfahrens, worauf Filsinger<sup>4)</sup> erwidert.

L. Legler<sup>5)</sup> verwendet 50 g getrocknete Aepfel, welche vorsichtig verkohlt werden. Die Kohle wird mit konzentrierter Salzsäure heiß behandelt, nach dem Verdünnen filtriert, mit Ammoniak auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein abgemessener Teil mit

<sup>1)</sup> Hefelmann, Pharm. Zentralh., N. F. 35 (1894) 77.

<sup>2)</sup> F. Filsinger, Chem.-Ztg. 18 (1894) 1239 u. 1378.

<sup>3)</sup> Hefelmann, Chem.-Ztg. 18 (1894) 1320.

<sup>4)</sup> Filsinger, Chem.-Ztg. 18 (1894) 1378.

<sup>5)</sup> L. Legler, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1763.

Essigsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

Soltsien<sup>1)</sup> verascht ein großes Quantum Aepfel in einem bauchigen Platinrohr im Sauerstoffstrome; die flüchtigen Bestandteile werden in einem Kölbchen, in welchem sich verdünnte Salpetersäure befindet, aufgefangen. Der Inhalt des Kölbchens wird in eine Platinschale gebracht, größtenteils abgedampft mit Ammoniak übersättigt, verdampft und geglüht. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, das Platinrohr wird ebenfalls mit Salzsäure ausgespült, die beiden Lösungen vereinigt und das Zink wie gewöhnlich bestimmt.

Kulisch<sup>2)</sup> bestimmt das Zink im Dörrobst, indem er die Substanz in einer Platinschale vorsichtig verkohlt, mit Salpetersäure auslaugt und die Kohle verascht; die Asche wird ebenfalls mit Salpetersäure behandelt und die vereinigten Filtrate eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, Eisen, Tonerde, Phosphorsäure gefällt, filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

L. Liebermann<sup>3)</sup> weist das Zink im *Wein* nach, indem er die Lösung zur Hälfte verdampft, mit Ammoniak alkalisch macht, mit Essigsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser auf das ursprüngliche Volumen bringt. Der entstandene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst. Die Lösung aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit einem Ueberschuß von Aetzkali versetzt, filtriert, stark mit Wasser verdünnt und Chlorammonium zugegeben; bei Gegenwart von Zink entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuß löst.

Nach J. Brand<sup>4)</sup> wird das Zink in Würze, Bier, Wein u. s. w. bestimmt, indem er die untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure und einigen Tropfen Ferrocyaniumlösung versetzt, es bilden sich Flocken, wenn der Zinkgehalt im Verhältnis von 1:500 000, filtriert und geglüht, der Rückstand in Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt.

<sup>1)</sup> Soltsien, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3 (1897) 103.

<sup>2)</sup> Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 1015.

<sup>3)</sup> L. Liebermann, Chem.-Ztg. 14 (1890) 635.

<sup>4)</sup> J. Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 28 (1905) 440. Vergl. ferner R. Bodner, Analyst 30 (1905) 264; A. Hubert u. F. Alba, Monit. scientif. [4], 20 II (1906) 799.

Schließlich sei hier noch der Vorschlag von A. Grittner<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Zinks in *imprägnierten Eisenbahnschwellen* erwähnt. Es werden 10 g der feingeriebenen Substanz mit 5 g Natriumkarbonat und 2—3 g Salpeter in einer Platinschale verkohlt, mit Essigsäure ausgelaugt und die Kohle vollständig verascht, die Asche in Essigsäure gelöst, filtriert und mit der ersten Lösung vereinigt, dann mit einigen Tropfen Natriumacetatlösung versetzt und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Zinksulfid wird als solches oder als Oxyd gewogen.

### Schlußwort.

Im vorstehenden dürfte wohl das wichtigste bezüglich der Bestimmungsmethoden des Zinks Erwähnung gefunden haben, soweit es bis zu diesem Jahr veröffentlicht ist. Die große Anzahl von Untersuchungsmethoden, die für die Analyse von Zinkerzen vorgeschlagen wurde, spricht wohl am deutlichsten dafür, wie groß das Bedürfnis des in der Praxis stehenden Chemikers ist, eine noch weit größere Zuverlässigkeit der Analysen zu erreichen, als diese durch die bestehenden Methoden gegeben ist. Bei durchgeführter Prüfung aller für die Praxis überhaupt in Betracht kommenden Vorschläge haben sich doch vier Arbeitsmethoden, auf die bereits im Vorwort hingewiesen wurde, als die besten bewährt, und zwar die Schaffnersche, die Ferrocyanmethode, die gewichtsanalytische Schwefelwasserstoffmethode und die der Elektrolyse, und geben diese, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, gut übereinstimmende Resultate<sup>2)</sup>.

Gegenstand der Analyse	Zinkgehalt in Prozenten nach:			
	Gewichts- analytischer H <sub>2</sub> S-Methode	Elektrolyti- scher Methode	Schaffner- scher Methode	Ferrocyan- methode
ZnSO <sub>4</sub> -Lösung . . . {	24,58	24,60	24,58	—
	24,59	24,59	24,58	—
Blende A; Sorte I . .	48,93	49,00	48,94	48,85
" " " II . .	53,35	53,30	53,25	53,29
" " " III . .	55,07	55,04	55,06	54,96

<sup>1)</sup> A. Grittner, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 386.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Nissenon u. Kettenteil, Chem.-Ztg. 29 (1905) 955.

Gegenstand der Analyse	Zinkgehalt in Prozenten nach:			
	Gewichts- analytischer H <sub>2</sub> S-Methode	Elektrolyti- scher Methode	Schaffner- scher Methode	Ferrocyan- methode
Blende B (kupferhaltig) {	51,31	51,30	51,26	51,21
Sorte I . . . . . {	51,24	51,28	51,26	51,21
" II . . . . . {	51,42	51,50	51,48	51,40
Blende C; Sorte I . . . . . {	48,86	48,92	48,94	48,60
As-, Cu-, Cd-halt., S. II {	48,28	48,36	48,31	48,25
" . . . . . {	42,58	42,60	42,54	42,75
Blende D; As-, Cu-, Cd- haltig . . . . . {	43,56	43,50	43,62	43,65
" . . . . . {	43,58	43,56	43,62	43,50
Calciniertes Galmei A . . . . .	31,45	31,40	31,37	31,20
" " B . . . . .	58,94	58,90	58,97	59,01
" " C . . . . .	43,18	43,16	43,12	43,10
" " D . . . . .	33,42	33,40	33,42	33,19
" " E . . . . .	40,51	40,60	40,53	40,50
Zinkasche . . . . .	70,72	70,68	70,72	70,63
Zinkstaub . . . . .	92,89	93,01	93,05	92,93

Hinsichtlich der Genauigkeit können also nach den mitgeteilten Ergebnissen diese vier Methoden als gleichwertig gelten. Der Vorzug der maßanalytischen Methoden liegt in ihrer raschen Ausführbarkeit. Die gewichtsanalytische und ebenso die elektrolytische Methode dürfte bei Schiedsanalysen wohl angebracht sein, da bei ihnen jede subjektive Beurteilung, wie es bei den maßanalytischen die der Farbennüance ist, fortfällt. Ob die elektrolytische Abscheidung durch Einführung praktischer Rührvorrichtungen als allgemeine Betriebsanalyse sich Eingang verschaffen wird, muß vorläufig als unentschieden betrachtet werden, gewinnt aber doch an Wahrscheinlichkeit. Heute sind allerdings die Zinkhüttenlaboratorien noch wenig mit elektrolytischen Anlagen versehen.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

## Sachregister.

- Alkalien** siehe Trennungsmethoden.  
**Alkalische Erden** siehe Trennungsmethoden.  
**Allgemeines** 9.  
**Aluminium** siehe Trennungsmethoden.  
**Antimon** siehe Trennungsmethoden.  
**Arsen** siehe Trennungsmethoden.  
**Aufschließen der Zinkerze** siehe Zinkerze.
- Baryum** siehe Trennungsmethoden.  
**Beryllium** siehe Trennungsmethoden.  
**Bestimmungsmethoden des Zinks** 28.  
— in Aepfeln 129.  
— im Bier 130.  
— in Eisenbahnschwellen (imprägnierten) 131.  
— in Eisenerzen 122. 123. 124.  
— in der Flugasche 121.  
— in Kiesabbränden 121.  
— im Lithopone 126.  
— in Nahrungsmitteln 128.  
— in Pflanzen 127.  
— in Salzen (organischen) 126. 127.  
— in Substanzen (organischen) 127. 128.  
— im Wein 130.  
— in der Würze 130.  
— in Zinkerzen siehe elektroanalytische, gewichtsanalytische, maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinks.  
— in Zinklegierungen 124.  
**Blei** siehe Trennungsmethoden.  
**Blende** siehe Zinkblende.
- Calcium** siehe Trennungsmethoden.  
**Cer** siehe Trennungsmethoden.  
**Chrom** siehe Trennungsmethoden.
- Eisen** siehe Trennungsmethoden.  
**Elektroanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinks** 55.  
— von Amberg 65.  
— von Beilstein u. Jawein 59.  
— von Brand 65.  
— von Classen u. v. Reis 61.  
— von v. Foregger 65.
- Elektroanalytische Methoden von Jene** 67.  
— — von Jordis 61. 62. 63.  
— — von Luckow 58. 59. 60. 63.  
— — von Millot 60. 65.  
— — von Moore 64. 65.  
— — von Neumann 60.  
— — von Nissenson 67. 68.  
— — von Parodi u. Mascazzini 59.  
— — von Riche 59.  
— — von Rüdorff 59.  
— — von Spitzer 65. 66. 67.  
— — von Vortmann 60. 63.  
— — von Whrightson 59.  
— — Theoretisches 56. 57. 58.  
— Schnellmethoden 69. 70. 71.  
**Elektrolytische Zinkgewinnung** 15. 16. 17. 18.  
**Elektromagnetische Scheidung** 13.  
**Elektrothermische Zinkgewinnung** 19. 20. 21.  
**Erden, alkalische** siehe Trennungsmethoden.  
— seltene siehe Trennungsmethoden.  
**Erze** siehe Zinkerze.
- Franklinit** 10. 11. 13. 38.  
**Fundorte des Zinks** siehe Zinkerze.
- Gallium** siehe Trennungsmethoden.  
**Galmei** 12. 13.  
— (edler) 10. 37.  
**Gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinks** 71.  
— Bestimmung als Oxyd 78. 79. 80. 81.  
— — als Phosphat 81. 82. 83.  
— — als Sulfat 84.  
— — als Sulfid 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78.  
**Gewinnung des Zinks** siehe Zinkgewinnung.  
**Gold** siehe Trennungsmethoden.
- Handelszink** 21.  
— Untersuchung 92. 108. 109. 110. 111.  
— Zusammensetzung 111.

- Indium** siehe Trennungsmethoden.
- Kadmium** siehe Trennungsmethoden.  
**Kaliumzinkferrocyanid** 24. 43. 44.  
**Kieselgalmei** 10.  
**Kieselsäure** siehe Trennungsmethoden.  
**Kieselzinkerz** 10. 13. 37.  
**Kobalt** siehe Trennungsmethoden.  
**Kohlenstoff** siehe Trennungsmethoden.  
**Kupfer** siehe Trennungsmethoden.
- Lanthan** siehe Trennungsmethoden.  
**Legierungen** siehe Zinklegierungen.  
**Lithopone**, Untersuchung 126.
- Magnesium** siehe Trennungsmethoden.  
**Mangan** siehe Trennungsmethoden.  
**Maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinks** 28.  
 — — von Balling 50. 51.  
 — — von Benedikt u. Cantor 52.  
 — — von v. Berg und Modifikationen derselben 51. 52.  
 — — von Brunquell 54.  
 — — von Clenell 53.  
 — — von Cohn, R. 55.  
 — — von Dementjew 52.  
 — — von Galetti (Ferrocyanmethode) und Modifikationen derselben 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50.  
 — — von Gellhorn 55.  
 — — von Küster u. Abegg, Fr. 54.  
 — — von Mann 50.  
 — — von Meade 52.  
 — — von Rupp 53.  
 — — von Schaffner (Schwefelnatrium-methode) und Modifikationen derselben 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41.  
 — — von Schober 51.  
 — — von Schwarz 51.  
 — — von Walker 53.  
**Messing** siehe Zinklegierungen.  
**Molybdän** siehe Trennungsmethoden.
- Nachweis von Zink** siehe Zink.  
**Nickel** siehe Trennungsmethoden.
- Platin** siehe Trennungsmethoden.
- Quecksilber** siehe Trennungsmethoden.
- Rohzink** 13.  
 — Darstellung des 13.  
 — Produktion von 9. 10.  
**Rotzinkerz** 10. 11.
- Schwefel** siehe Trennungsmethoden.  
**Silber** siehe Trennungsmethoden.
- Silizium** siehe Trennungsmethoden.  
**Sphalerit** 10.
- Thallium** siehe Trennungsmethoden.  
**Thor** siehe Trennungsmethoden.  
**Titan** siehe Trennungsmethoden.  
**Trennungsmethoden des Zinks von den Alkalien** 72. 107.  
 — von den alkalischen Erden 107.  
 — vom Aluminium 33. 35. 36. 37. 38. 45. 68. 73. 74. 95. 98. 124. 125. 130.  
 — vom Antimon 77. 94. 109. 110.  
 — vom Arsen 77. 94. 109. 110.  
 — vom Baryum 107. 126.  
 — vom Beryllium 105.  
 — vom Blei 33. 35. 36. 91. 92. 108. 122. 123. 124. 125.  
 — vom Calcium 33. 35. 45. 82.  
 — vom Cer 106.  
 — vom Chrom 104. 105.  
 — vom Eisen 28. 29. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 46. 48. 49. 60. 61. 63. 68. 71. 73. 74. 75. 76. 81. 95. 96. 97. 98. 109. 123. 124. 125. 129. 130.  
 — von den Erden, alkalischen 107.  
 — von den Erden, seltenen 106.  
 — vom Gallium 106. 107.  
 — vom Gold 95.  
 — vom Indium 106.  
 — vom Kadmium 37. 39. 45. 46. 48. 54. 84. 85. 88. 90. 91. 108.  
 — von der Kieselsäure 33. 35. 107.  
 — vom Kobalt 60. 71. 74. 75. 76. 82. 103. 104.  
 — vom Kohlenstoff 111.  
 — vom Kupfer 32. 36. 37. 39. 46. 49. 77. 84. 85. 86. 87. 88. 108. 122. 123. 124.  
 — vom Lanthan 106.  
 — vom Magnesium 72. 81. 82. 107.  
 — vom Mangan 32. 33. 35. 36. 37. 38. 39. 42. 46. 47. 48. 49. 68. 71. 73. 74. 76. 81. 82. 95. 98. 99. 100. 124.  
 — von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 77. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95.  
 — von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe 74. 75. 76. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107.  
 — vom Molybdän 94.  
 — vom Nickel 60. 71. 74. 75. 76. 82. 100. 101. 102. 103. 104.  
 — vom Platin 95.  
 — vom Quecksilber 93. 128.  
 — vom Schwefel 107. 109. 110. 111.  
 — von den seltenen Erden 106.  
 — vom Silber 93. 108.  
 — vom Silizium 111.

- Trennungsmethoden vom Thallium 106.  
 — vom Thor 106.  
 — vom Titan 105.  
 — vom Uran 97. 105.  
 — vom Vanadium 94.  
 — vom Wismut 92. 93. 108.  
 — vom Wolfram 95.  
 — vom Zinn 95. 124.  
 — vom Zirkon 105.
- Untersuchung des Zinks** siehe Zink.  
 — der Zinkerze siehe Zinkerze.  
 Uran siehe Trennungsmethoden.
- Vanadium** siehe Trennungsmethoden.
- Willemit** 10. 37. 38.  
 Wismut siehe Trennungsmethoden.  
 Wolfram siehe Trennungsmethoden.  
 Wurtzit 10.
- Zink** 10.  
 — chemisch reines 108. 111. 112.  
 — Eigenschaften 22. 25.  
 — mikrochemischer Nachweis des 26.  
 27. 28.  
 — qualitativer Nachweis des 24. 25. 26.  
 — quantitative Bestimmungsmethoden  
 28 (siehe auch Bestimmungsmethoden  
 des Zinks).  
 — Untersuchung 108. 109. 110. 111.  
 Zinkammoniumphosphat, Eigenschaften  
 24. 81.  
 Zinkblende 10. 11. 12.
- Zinkcyanid, Eigenschaften 25.  
 Zinkdarstellung 13.  
 — Geschichtliches 10.  
 Zinkerze, Aufschließen der 33. 37. 38.  
 39. 48. 49. 50. 73. 76. 77.  
 — Fundorte der 11.  
 — Röstung der 13. 14.  
 — Untersuchung der — siehe Bestim-  
 mungsmethoden des Zinks in Zink-  
 erzen.  
 — Zusammensetzung der 10. 11. 12. 13.  
 Zinkgewinnung 13. 14. 15. 16. 17. 18.  
 19. 20. 21.  
 Zinkhydroxyd, Eigenschaften 22. 25.  
 Zinkit 11.  
 Zinkkarbonat, Eigenschaften 25. 80.  
 Zinklegierungen 9.  
 — Geschichtliches 9.  
 — Untersuchung von 124.  
 Zinkoxalat, Eigenschaften 25. 80.  
 Zinkoxyd, Eigenschaften 25. 79. 80.  
 Zinkperjodat, Eigenschaften 25.  
 Zinkpyrophosphat, Eigenschaften 24. 82.  
 Zinksalze, Eigenschaften 22.  
 — Untersuchung organischer 126. 127.  
 Zinkspat 10.  
 Zinkspinell 11.  
 Zinkstaub, Wertbestimmung 112. 113.  
 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120.  
 — Zusammensetzung 120.  
 Zinksulfat, Bestimmung des Zinks als 84.  
 Zinksulfid, Eigenschaften 23. 24. 26.  
 Zinkvitriol 11.  
 Zinn siehe Trennungsmethoden.  
 Zirkon siehe Trennungsmethoden.

## Autorenregister.

- Aarland 39.  
Abegg, Fr. siehe Küster.  
— R. 20.  
— R. u. Herz, W. 25.  
Affelder siehe Walters.  
Alba, F. siehe Hubert.  
Alexandrowicz 84.  
Alt u. Schulze 102.  
Amberg 65. 67.  
Arbuckle, H. B. siehe Morse.  
Ashcroft 17.  
— u. Swinburne 18.  
Asherbook siehe Ingham.  
Aston, A. u. Newton, L. 79.  
Aubel u. Ramdohr 89.  
Austin, M. 82.  
Autenrieth, W. 25.  
Avery siehe Nicholson, H.
- B**abinet 22.  
Babitt, H. C. 124.  
Bach 117.  
Bäßler, P. siehe Nobbe.  
Ballard, E. G. 31.  
Balling 50. 51.  
Barlow, J. J. 36.  
Barmvater 120.  
Barnes 114. 115. 117.  
Barreswill 30. 32.  
Barthe 52.  
Baubigny 71. 104.  
Bayer, K. J. 106.  
Baylay, T. 125.  
Bayley, B. G. H. 84.  
Behn 21.  
Behrens, H. 26. 27.  
Beilstein 73. 74. 102. 104.  
— u. Jawein 95. 114. 115.  
Bein, S. 96.  
Bellamy siehe Lechartier.  
Benedict, R. St. 25.  
Benedikt, R. u. Cantor 52.  
Berg, v. 50. 51. 52. 73. 75. 102.  
Berglund 85.  
Bertani siehe Casaretti.  
Berthelot 20. 23.  
Bertiaux siehe Hollard.  
Bertrand, G. 26.  
— u. Javillier, M. 26.  
Berzelius 100. 101. 102.  
Bettges siehe Jannasch.  
Biedermann, K. siehe Jannasch.  
Biewend 89.  
Biltz, H. 21. 25.  
Bisbee siehe Richards.  
Blas u. Miest 15.  
Blount 79.  
Blum 35. 47.  
Bobierre 124.  
Boddaert siehe Fischer, A.  
Bodländer 117. 118.  
Bodner 130.  
Böttger, W. 25.  
Bonsdorf 22.  
Boyd, A. C. 84.  
Bradley, H. C. 28.  
Bragard 31. 44. 46. 73. 74. 75. 82. 99.  
Brand 65. 90. 100.  
— J. 130.  
Brandhorst 14. 15.  
Braun 42.  
Brauner 20.  
Brearley, H. 96.  
Brunck, O. 37. 86. 96.  
Bruni, G. u. Padoa, M. 71.  
Brunlechner 39.  
Brunner 101.  
— siehe Smith.  
— E. 22.  
Brunquell 54.  
Buchka, v., K. 25.  
Bunsen, R. 18.  
Burstyn 124.  
Burton, W. siehe Morse, H. N.  
Busse, E. 125.
- C**ampredon, G. siehe Campredon, L.  
— L. u. Campredon, G. 123.  
Cantor siehe Benedikt, R.  
Carnot, A. 36. 39. 89. 98.

- Carter 104.  
 Casaretti u. Bertani 19.  
 Cassel, G. E. u. Kjellin, F. A. 16.  
 Chapis 127.  
 Clark, J. 82.  
 Classen, A. 25. 31. 62. 66. 70. 72. 79.  
 80. 81. 87. 88. 90. 91. 99. 100. 112.  
 — u. Reis, v., M. A. 61.  
 Clenell 53.  
 Cloedt, v., E. siehe Jannasch.  
 Cloeren 31.  
 Coda, D. 30. 33. 41.  
 Cohen, W. s. Jannasch.  
 Cohn, R. 55.  
 Copalle 36. 126.  
 Cowles 19.  
 Crobaugh 112.  
 Crookes 92.  
 Cruikshank 55.  
 Currie 97.  
  
**D**akin 53. 82. 83.  
 Danneel 16. 58.  
 Danziger, J. L. siehe Miller, E. H.  
 Darmstädter 20.  
 Davy 56.  
 Day siehe Holborn.  
 Deckers, A. 41.  
 Dederichs, W. 125.  
 Delffs 74.  
 Delluc, G. siehe Roman, Th.  
 Dementjew, K. 52.  
 Denso 55. 87.  
 Deros, v. 123.  
 Deus, A. 30.  
 — siehe Klaye.  
 Deville u. Troost 10. 24.  
 Dietz 18.  
 Ditte 24.  
 Döhler 102.  
 Döltz u. Graumann 24.  
 Donath, E. 36. 98.  
 — u. Hattensaur 30. 46. 47. 125.  
 — u. Jeller, J. 36.  
 — u. Mayrhofer, J. 37.  
 Dougherty 50.  
 Drewsen 113. 115. 116.  
 Drucker, K. 20. 22. 23. 24.  
 Dupré, jr. u. Bialas, J. 23.  
 Durocher 108.  
  
**E**akins, L. G. 49.  
 Edelman siehe Rößler.  
 Eilers 49.  
 Eliasberg 91.  
 Erdmann, H. u. Makowka, O. 88.  
 Ericson-Aurén 22.  
 — siehe Palmaer.  
 Euler 22.  
  
 Euler, W. 84.  
 Exner, F. 70.  
  
**F**ahlberg, C. 43.  
 Falk, W. J. siehe Miller, E. H.  
 Ferraris 20.  
 Filhol u. Melliès, J. 92.  
 Filsinger, F. 129.  
 Finkener 71. 73. 77.  
 Firket 14.  
 Fischer, A. 71.  
 — u. Boddaert 70.  
 — E. 94. 110.  
 Flath 37. 123.  
 Förster, F. 58. 67.  
 — u. Günther, O. 16.  
 Ford 99.  
 Foregger, v. 65. 103.  
 Fraatz siehe Hampe.  
 Fraenkel 116.  
 Frankel siehe Smith.  
 Frankfurter, G. u. Frary, C. F. 120.  
 Frary siehe Frankfurter.  
 Fresenius, R. 25. 30. 33. 50. 84. 89. 99.  
 112. 115. 116.  
 Freudenberg 90.  
 Friedheim, C. 20. 25. 36. 98.  
 Friedrich, K. 108.  
 Fromm siehe Mylius.  
 Funk, R. 110. 111.  
 — W. 96. 103.  
  
**G**aletti 41. 42. 43. 44. 83.  
 Gellhorn, v., O. 55.  
 Gibbs 63.  
 Giudice 46.  
 Gmelin 20.  
 Gooch u. Medway 68.  
 Grandry, N. siehe Koninck, de.  
 Graumann siehe Döltz.  
 Grittner, A. 131.  
 Groll, C. 30. 32.  
 Großmann, H. u. Schück, B. 81. 104.  
 Grünauer 18.  
 Günther 110.  
 — E. 15.  
 — O. siehe Förster.  
 Guérin 26.  
  
**H**ager 78.  
 Hahn 49.  
 Halberstadt 94.  
 Halenke, A. 128.  
 Hall siehe Miller, E. H.  
 Hampe 32. 73. 74. 75. 94. 102.  
 — u. Fraatz 32. 33. 40.  
 Handkins 49.  
 Hanowsky 36.  
 Hantzsch 23.  
 Haßreidter siehe Prost.

- Hattensaur 79.  
 — siehe Donath.  
 Hefelmann, R. 129.  
 Henninger 31.  
 Herrmann 15. 16.  
 Herz, W. 81. 95.  
 — siehe Abegg, R.  
 Heycock u. Neville 21.  
 Heydenreich 88. 93.  
 Heyl siehe Smith.  
 Hinmann 50.  
 Höpfner 87.  
 Hofer 61.  
 Hofmann, A. W. 86.  
 Holborn u. Day 20.  
 Hollard 56. 61. 90. 103. 125.  
 — u. Bertiaux 97. 103.  
 Horsin-Déon 114.  
 Hubert, A. u. Alba, F. 130.  
 Huldshinsky siehe Rosenheim.  
 Huppert 127.  
 Hutchison 84.  
  
**M**hle siehe Reinhardt.  
 Ilmski siehe Knorre, v.  
 Immerwahr 23.  
 Ingen, van, D. A. siehe Stone, G. C.  
 Ingham, L. H. 70.  
 — u. Asherbook 70.  
  
**J**akob 80.  
 Janke 128.  
 Jannasch, P. 36. 39. 92. 93. 98.  
 — u. Bettges 95.  
 — u. Biedermann, K. 88.  
 — u. Cloedt, v., E. 36. 98.  
 — u. Cohen, W. 97.  
 — u. Kammerer 97.  
 — u. Lessinsky 92.  
 — u. Mc Gregory 36.  
 — u. Niederhofheim, B. 36. 99.  
 — u. Rose, E. 93.  
 — u. Rühl 105.  
 — u. Stephan 95.  
 Jawein 82.  
 — siehe Beilstein.  
 Jaje, M. 49.  
 Jeller, J. siehe Donath.  
 Jene, K. 67.  
 Jensch 14. 29. 36. 37. 38.  
 Jones, W. 49.  
 Jordis, E. 61. 62. 63.  
 Judge, G. H. P. siehe Price.  
  
**K**ahlbaum, Roth u. Siedler 21.  
 Kammerer 93.  
 — siehe Jannasch.  
 Karsten 108.  
 Kerl 108.  
 Kettembeil siehe Nissenon.  
  
 Kieser siehe Thiel, A.  
 Kiliani, H. 15. 65.  
 — siehe Miller, v., W..  
 Kinder 122.  
 Kjeldahl 128.  
 Kjellin, F. A. siehe Cassel.  
 Klaye u. Deus 100.  
 Klein 78.  
 Klemp 115. 116.  
 Klobukow 68.  
 Knaps, P. 52.  
 Knerr siehe Smith.  
 Knight 49.  
 Knorre, v. 86.  
 — u. Ilmski 86.  
 Köhler, W. 17.  
 Kohn, C. A. u. Woodgate, J. 67.  
 Kollock, L. G. u. Smith, E. F. 71.  
 Koninck, de, L. L. 53. 78. 113. 120.  
 — u. Grandry, M. 55. 120.  
 — u. Meineke 25. 107. 113.  
 — u. Prost, E. 42. 44. 45. 48. 54.  
 Kosmann 114. 121.  
 Kraut, K. 25.  
 Künzel 30.  
 Küster, F. W. 64.  
 — u. Abegg, Fr. 52. 54.  
 Kulisch 130.  
 Kupferschläger 91. 116.  
  
**L**aband, L. 128.  
 Langguth 13.  
 Langmuir 103.  
 Larsen 85.  
 Laur 32.  
 Laval 20.  
 Lechartier u. Bellamy 128.  
 Lecoq de Boisbaudran 106.  
 Legler, L. 129.  
 Lemaire siehe Lescoeur.  
 Lescoeur 53.  
 — u. Lemaire 53.  
 Lessinsky siehe Jannasch.  
 Létrange 15.  
 Lewis 50. 102.  
 Liebermann, L. 130.  
 Liebschütz, M. 114.  
 Lodin 24.  
 Lösekann u. Meyer 82. 125.  
 Lohr 79.  
 Lorenz, R. 18.  
 — u. Schultze 18.  
 Lottermoser 24.  
 Low, A. H. 28. 50.  
 — siehe Schulz.  
 Lowe, W. F. 72.  
 Luckow, C. 15. 16. 58. 60. 63. 92.  
 Lunge, G. 77. 110. 120.  
 — u. Stierlin, R. 107.  
 Lyte 50.

**Mac Arthur**, R. 72.  
**Mac Culloch**, N. 36.  
**Mac Gregory**, N. siehe Jannasch.  
**Mac Johnson**, A. 13.  
**Mahon**, R. W. 43.  
**Makowka**, O. siehe Erdmann, H.  
**Malaguti** 108.  
**Mann**, C. 50.  
**Marchese** 16.  
**Marquardt** 79. 80. 121.  
**Mascazzini** siehe Parodi.  
**Matthews**, J. A. siehe Miller, E. H.  
**Mawron** u. Muthmann 86.  
**Mayer**, F. 96.  
**Mayrhofer** siehe Donath, E.  
**Mazotto** 21.  
**Meade** 52.  
**Mebold**, Chr. 128.  
**Medicus**, L. 128.  
**Medway** 69.  
 — siehe Gooch.  
**Mellies** siehe Filhol.  
**Meineke** siehe de Koninck.  
**Mensching** siehe Meyer, V.  
**Mentzel** 49.  
**Meunier** 73.  
**Meyer** siehe Lösekann.  
 — Fr. 37. 117.  
 — V. u. Mensching, J. 21.  
 — u. Riddle 20.  
**Miest** siehe Blas.  
**Miller**, E. H. 50.  
 — u. Danziger, J. L. 50.  
 — u. Falk, W. J. 50.  
 — u. Hall 45.  
 — u. Matthews, J. A. 50.  
**Miller**, v., K. u. Kiliani, H. 25. 61.  
**Millot** 60. 65.  
**Minor** 30. 38. 113.  
**Mittasch**, A. 96.  
**Mohr**, C. 54.  
 — Fr. 31. 51.  
**Moldenhauer** 47.  
**Moore**, Th. 64. 102. 125.  
**Morse**, H. N. 114. 115. 117.  
 — u. Arbuckle, H. B. 21.  
 — u. Burton, W. 108.  
**Mosander** 43.  
**Mourlot** 10.  
**Müller**, J. A. 51. 52.  
**Muhr**, F. siehe Smith, E. F.  
**Murmann** 48. 72.  
**Muthmann** siehe Mawrow.  
**Mylius**, F. u. Fromm 21. 108.  
  
**Nahnsen** 16. 17.  
**Nass** 81.  
**Nernst** 58.  
 — u. Tammann 22.  
**Neumann**, B. 9. 60. 63. 67. 88. 90. 99. 100.

**Neumann** siehe Nissenson.  
**Neville** siehe Heycock.  
**Newton**, L. siehe Aston, A.  
**Nicholson**, H. u. Avery, S. 67.  
**Niederhofheim** siehe Jannasch.  
**Nies** u. Winkelmann 21.  
**Nissenson**, H. 41. 62. 67. 109.  
 — u. Kettembeil 39. 48. 131.  
 — u. Neumann, B. 37. 39. 40.  
**Nobbe**, F., Bäßler, P. u. Will, H. 127.  
**Nothmann** 17.  
  
**Oettel**, F. 125.  
**Osborne**, v., B. 102.  
**Ost**, H. 14.  
**Ostwald**, W. 21. 23. 75.  
**Otto**, R. 127.  
  
**Padoa**, M. siehe Bruni, G.  
**Palmaer** u. Ericson-Aurén 22.  
**Parodi** u. Mascazzini 59.  
**Pattinson**, H. S. u. Redspath, G. C. 50.  
**Paweck**, H. 63. 64. 69.  
**Percy** 24.  
**Perkin**, F. M. 68.  
**Person** 21.  
**Piloty**, O. 67.  
 — u. Stock, A. 94.  
**Platz** 122.  
**Pouget** 51. 52.  
**Price**, J. S. u. Judge, G. H. B. 71.  
**Prost**, E. u. Haßreidter, V. 33. 34. 39. 41.  
 — siehe Koninck, de, L.  
**Prothière** 31.  
**Pufahl**, O. 77. 108.  
  
**Ramsay**, W. siehe Reynolds.  
**Raikow** 86.  
**Redspath**, G. C. siehe Pattinson, H. S.  
**Regelsberger** 125.  
**Reindel** 45.  
**Reinen** 124.  
**Reinhardt** u. Ihle 61.  
**Reis**, v., M. A. siehe Classen.  
**Renard** 45. 47.  
**Repiton** 126.  
**Reynolds**, H. C. u. Ramsay, W. 108.  
**Riban** 78. 97.  
**Richards**, Th. W. 21.  
 — u. Bisbee 87.  
**Riche** 59.  
**Riddle** siehe Meyer, V.  
**Riederer** 100.  
**Ritter**, C. 15.  
 — v., G. 79. 126. 127.  
**Röse** 117.  
**Rößler** u. Edelmann 19.  
**Roman**, Th. u. Delluc, G. 26.  
**Rontschewsky** 16.  
**Root** 55.

- Rose, E. siehe Jannasch.  
 — H. 71. 79. 94. 101.  
 Rosenheim u. Huldshinsky 104.  
 Rosenthal, G. 36.  
 Roth siehe Kahlbaum.  
 — W. 20.  
 Rothe 124.  
 Rüdorff 59.  
 Rühl siehe Jannasch.  
 Rupp, E. 53.
- S**algués 20.  
 Sand, J. S. 67.  
 Schaffner 28. 29. 71.  
 Schmidt 79.  
 — J. 88. 95.  
 Schmieder, P. 15.  
 Schneider 71. 73. 76. 77.  
 Schober 51.  
 Scholl, G. 100.  
 Schott, O. 31.  
 Schreiber, H. siehe Walker, P. H.  
 Schröder 31.  
 Schucht, L. 67.  
 Schück, B. siehe Großmann, H.  
 Schultze siehe Lorenz.  
 Schulz u. Low 48. 49. 50.  
 Schulze siehe Alt.  
 Schwarz 51.  
 Seamann, W. H. 50.  
 Seligmann u. Willot 125.  
 Sell, W. J. 105.  
 Shepherd 69.  
 Shimer, F. W. 99.  
 Sidot 24.  
 Siedler siehe Kahlbaum.  
 Siemens u. Halske 16.  
 Smith, E. 59. 70. 88. 90. 93. 95.  
 — u. Brunner 101.  
 — u. Frankel 90. 93.  
 — u. Heyl 80.  
 — u. Knerr 91.  
 — u. Muhr, F. 95.  
 — u. Wallace 93.  
 — siehe Kollock.  
 Snyders 23.  
 Söderbaum 88.  
 Soltsien 130.  
 Spitzer 65. 67.  
 Stadler 35.  
 Stähler, A. 71.  
 Stahl, W. 36.  
 Stephan siehe Jannasch.  
 Stierin, R. siehe Lunge, G.  
 Stock siehe Piloty.  
 Stone 45. 82.  
 — G. C. u. Ingen, van, D. A. 50.
- Stone u. Waring 50.  
 Streng 27. 30.  
 Swinburne 18.  
 — siehe Ashcroft.
- T**albot, J. H. 72. 79.  
 Tamm, H. 81. 82. 83. 99.  
 Tammann siehe Nernst.  
 Thiel, A. 72.  
 — u. Kieser 72. 73.  
 Thomsen 23.  
 Thum 30.  
 Topf 114. 115. 116.  
 Treadwell, P. 25. 44. 103.  
 Troost siehe Deville.
- U**llgren 101.
- V**itali 127.  
 Voigt 47.  
 Volhard 50. 55. 80.  
 Vortmann 37. 60. 61. 63. 66. 97. 102. 129.
- W**agner 88.  
 Wagner, E. 61.  
 Wahl 113.  
 Walker, P. H. 53. 97.  
 — u. Schreiber, H. 39.  
 Wallace siehe Smith.  
 Waller 91.  
 Walters, H. E. u. Affelder, O. J. 125.  
 Waring 38. 45.  
 — siehe Stone.  
 Warren 86.  
 — B. 125.  
 Warwick 88.  
 Weigel, O. 23.  
 Weiß, G. 77. 79. 80. 103. 125.  
 Whrightson 59.  
 Wilmore 58.  
 Will, H. siehe Nobbe.  
 Willot siehe Seligmann.  
 Wimmenauer 70.  
 Winkelmann siehe Nies.  
 Winkler, Cl. 37. 65. 67.  
 Winssinger 24.  
 Wittstein 86.  
 Wöhler 73. 94. 101.  
 Wohl, A. 118.  
 Woodgate, J. siehe Kohn, C. A.  
 Wyruboff 43.
- Y**ver 91.
- Z**immermann 97. 105.  
 Zotta, v. 23.  
 Zulkowsky 43.

Anregungen desselben zur Weiterbearbeitung von Methoden werden auch verzeichnet werden.

Das didaktische Moment soll ebenfalls entsprechende Berücksichtigung finden und somit das im speziellen Falle vorliegende Material auch in knapper, leicht verständlicher und übersichtlicher Form wiedergegeben werden, so daß nicht nur der praktische Chemiker und der forschende Analytiker, für den die Sammlung in erster Linie bestimmt ist, sondern auch der fortgeschrittene Studierende der Chemie von der Sammlung Nutzen ziehen könne.

**Die Einzeldarstellungen der Sammlung „Die chemische Analyse“** sollen somit **verlässliche Nachschlagewerke** für die betreffenden Themata, die sie behandeln, bilden, und der Herausgeber hofft, daß es ihm gelingen werde, im Verein mit den hervorragenden Fachgenossen, die ihre bewährten Kenntnisse und Erfahrungen in den Dienst der Sammlung zu stellen bereit sind, das erstrebte Ziel zu erreichen.

**Die einzelnen Bände der Sammlung „Die chemische Analyse“ werden in zwangloser Reihenfolge zur Ausgabe gelangen und einzeln käuflich sein.**

Ein Bild über die Vielseitigkeit der Sammlung und über die Art, in welcher dieselbe ihre Aufgabe zu erfüllen sucht, wird wohl am besten geliefert durch ein in der Folge wiedergegebenes Verzeichnis der **bisher** in Aussicht genommenen Einzeldarstellungen.

- Privatdozent Dr. W. Herz**, Universität Breslau: „Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie“.
- Professor Dr. F. W. Küster**, Charlottenburg: „Die Rechnungen in der analytischen Chemie“.
- Professor Dr. G. Bredig**, Universität Heidelberg: „Ueber die Analyse von ‚Spuren‘ durch Katalyse etc.“.
- Privatdozent Dr. A. Gutbier**, Universität Erlangen: „Das Gebiet der Kolloide vom Standpunkte des Analytikers“.
- Privatdozent Dr. W. Böttger**, Universität Leipzig: „Die Bedeutung der Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung für die Analyse“.
- Dr. W. Pohl**, Stolberg: „Messungen von Gleichgewichten bei Gasreaktionen“.
- Dr. A. Stähler**, Universität Berlin: „Analytische Methoden, die zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente angewendet wurden“.
- Privatdozent Dr. E. Ebler**, Universität Heidelberg: „Mikrochemische Methoden in der anorganischen Analyse“.
- Professor Dr. J. Schmidt**, Techn. Hochschule Stuttgart: „Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie“. (Soeben erschienen.)
- Professor Dr. P. Jannasch**, Universität Heidelberg: „Reduktions- und Oxydationsprozesse in der Gewichtsanalyse“ (unter Ausschluß der Anwendung der Hydrazine).
- I. Teil gem. mit **Dr. W. Gottschalk**: „Die Wasserstoffsuperoxyd-, Persulfat- und Ozonmethode“.
- II. Teil: „Die Anwendung des Hydroxylamins“ und
- III. Teil gem. mit **Dr. E. Heimann**: „Die Anwendung des Brom-, Chlor-, Salzsäure- und schweflige Säure-Stromes“.
- Privatdozent Dr. W. Böttger**, Leipzig: „Normalsubstanzen für die Maßanalyse“.
- Professor Dr. R. Wegscheider**, Universität Wien: „Die Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie“.
- Privatdozent Dr. H. Ditz** u. **B. M. Margosches**, Techn. Hochschule Brünn: „Die Jodometrie“.
- Privatdozent Dr. H. Ditz**, Brünn: „Die Untersuchung der Sauerstoffverbindungen des Chlors“.
- Privatdozent Dr. A. Gutbier**, Erlangen: „Die Untersuchung von Selen und Tellur und ihrer wichtigsten Verbindungen“.



III-306668

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

- Privatdozent Dr. A. Gutbier, Erlangen: „Untersuchungen über die Nitrate“.
- Privatdozent Dr. F. Ephraim, Universität Bern: „Phosphorsäurebestimmung“.
- Privatdozent Dr. A. Gutbier, Erlangen: „Nachweise und ihrer wichtigsten Verbindungen“.
- Dr.-Ing. A. Fischer, Techn. Hochschule Aachen: (die Elektrolyse der Metalle unter lebhafter Wirkung der Elektrode)“.
- Direktor H. Nissenson, Zentral-Laboratorium der Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg: „Die Untersuchungsmethoden des Zinks, unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze“. (Soeben erschienen.)
- Privatdozent Dr. R. J. Meyer, Universität Berlin: „Die Untersuchung der seltenen Erden“.
- Dr. W. Roth, Cöthen: „Bestimmung des Kobalts und Nickels“.
- Professor Dr. O. Brunck, Bergakademie Freiberg: „Die Untersuchung der Platinmetalle“.
- Dr. L. Birckenbach, Universität Erlangen: „Die Untersuchung der Peroxyde, Persäuren und Persalze“.
- Privatdozent Dr. E. Jördis, Universität Erlangen: „Studien über die Silikatanalyse“.
- Privatdozent Dr. B. M. Margosches, Brünn: „Die quantitative Analyse von Tonen und qualitativ ähnlich zusammengesetzten Silikaten, Erzen etc.“.
- Professor Ed. Donath, Techn. Hochschule Brünn: „Die Untersuchung von Brennstoffen und die Kontrolle von Feuerungsanlagen“.
- Dr. M. Stoecker, Chem. Fabrik Ammonia, Hildesheim: „Kalorimetrische Untersuchungsmethoden“.
- Professor Dr. J. Schmidt, Techn. Hochschule Stuttgart: „Farbenreaktionen wichtiger Gruppen organischer Verbindungen“.
- Privatdozent Dr. B. M. Margosches, Brünn: „Die Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl und ihre Modifikationen“.
- Privatdozent Dr. W. Herz, Universität Breslau: „Physikalische und chemische Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen“.
- Privatdozent Dr. E. Abderhalden, Universität Berlin: „Isolierung der Spaltprodukte der Proteine“.
- Professor Dr. E. Rupp, Universität Marburg: „Die quantitative Ermittelung von Alkaloiden, Glukosiden und ähnlichen Pflanzenstoffen“.
- Privatdozent Dr. B. M. Margosches, Brünn: „Die Fehlingsche Lösung und ihre analytischen Anwendungen“.
- Professor Dr. W. Herbig, Technische Staatslehranstalten Chemnitz: „Die Bestimmungsmethoden des Glycerins“.
- Privatdozent Dr. H. Ditz, Techn. Hochschule Brünn: „Die Untersuchung der Phenole und Phenolprodukte“.
- Professor G. Ulrich, Techn. Hochschule Brünn: „Die Analyse von Azofarbstoffen“.
- Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. K. v. Buchka, Universität und Techn. Hochschule Berlin: „Die Untersuchung von Branntweinen“.
- Dr. R. Ditmar, Chem.-techn. Laboratorium für die Kautschuk- und Leimindustrie, Graz: „Die Untersuchungsmethoden des Kautschuks und der Kautschukwaren“.
- Professor Dr. H. Wislicenus, Forstakademie Tharandt: „Gerbmaterienanalyse“.
- Professor Ed. Donath u. Dr. B. M. Margosches, Brünn: „Die Untersuchung der Asphalte“.
- Dr. A. Stähler, Universität Berlin: „Die hauptsächlichsten Handgriffe in der quantitativen Analyse mit besonderer Berücksichtigung der historischen Seite“.

(Die Herren Autoren haben sich unwesentliche Änderungen des Titels vorbehalten.)

Davon soeben erschienen:

## I. Band: Schmidt, Prof. Dr. Julius, Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.

gr. 8. Geheftet M. 3.—. In Leinwand gebunden M. 3.60.

Druck der Union De

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298776