

Der Apparat hat sich im Laboratorium des Herrn Geh.-Regierungsrath Prof. Landolt bei vielen Arbeiten bestens bewährt und wird von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., hergestellt.

Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner.

Von

Dr. E. Prost u. V. Hassreidter.

Die zwischen verschiedenen Chemikern noch ziemlich häufig vorkommenden Differenzen in den Resultaten der volumetrischen Zinkbestimmung nach der Schaffner'schen Methode hat uns veranlasst, diese Methode in ihren Einzelheiten zu prüfen. Hierbei haben wir unser besonderes Augenmerk auf die das Zink in seinen Erzen und Hüttenproducten begleitenden fremden Elemente gerichtet.

Obwohl dieser Gegenstand zum Theile bereits von anderen Chemikern studirt worden ist, hat es uns nicht uninteressant erschienen, denselben auf's Neue in seinen Einzelheiten zu prüfen, um womöglich neues Beobachtungsmaterial zu gewinnen, umso mehr als gerade nach der Schaffner'schen Methode jährlich viele Tausende von Tonnen Erze analysirt werden und dieselbe in Belgien sowohl als auch im Rheinland, Frankreich, Sardinien u. s. w. sozusagen als Normalmethode geltig ist.

Wir haben den Einfluss des Eisens, der Thonerde, der Kieselsäure, des Bleies, des Kalks und des Mangans auf die titrimetrische Zinkbestimmung mittels Schwefelnatrium in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, und schicken den erhaltenen Resultaten eine kurze Beschreibung der Schaffner'schen Methode mit den üblichen Abänderungen voraus.

A. 2,5 g feingepulverter und bei 100° getrockneter Blende werden mit 10 bis 12 cc rauchender Salpetersäure zuerst kalt, dann in der Wärme behandelt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen; hierauf wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird mit 5 cc Salzsäure befeuchtet und mit etwa 50 bis 60 cc warmem Wasser aufgenommen, erwärmt, bis alles bis auf ausgeschiedenen Schwefel und Gangart gelöst ist; in diese Lösung wird unter allmählichem Zusatz von kaltem Wasser Schwefelwasserstoff eingeleitet. Übermässiges Verdünnen und allzulange fortgesetztes Einleiten ist zu vermeiden. Man filtrirt die Schwefelmetalle

und wäscht sie mit etwa 100 cc Schwefelwasserstoffwasser, dem vorher 5 cc Salzsäure zugesetzt wurden. Filtrat und Waschwässer (zusammen etwa 250 cc betragend) werden bis zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und mit 10 cc Salzsäure + 5 cc Salpetersäure (letztere zur Oxydation des Eisens) versetzt. Nach theilweisem Erkalten wird die erhaltene Erzlösung unter Nachspülen in einen Halbliterkolben übergeführt, mit 100 cc Ammoniak (0,910 bis 0,920) und 10 cc einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, tüchtig umgeschwenkt und stehen gelassen.

Mittlerweile bereitet man in einem Halbliterkolben eine ammoniakalische Zinklösung, gewöhnlich „Titer“ genannt, durch Auflösen einer dem Gehalt des Erzes annähernd entsprechenden Menge chemisch reinen Zinks in 5 cc Salpetersäure + 20 cc Salzsäure und Übersättigen mit 100 cc Ammoniak + 10 cc kohlensaures Ammon dieser vorher mit etwa 300 cc Wasser verdünnten Lösung.

Man lässt gewöhnlich über Nacht stehen, füllt dann beide Halbliterkolben bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt gehörig und filtrirt die Erzlösung durch ein trockenes Faltenfilter.

Je 100 cc des „Titers“ und der Erzlösung (= 0,5 g Erz) werden in Batteriegläser gebracht, mit 150 cc Wasser verdünnt und unter zwei nebeneinander befindliche, in $\frac{1}{10}$ cc getheilte 50 cc - Büretten gestellt. Letztere sind bis an ihren Nullpunkt mit einer Lösung von Schwefelnatrium gefüllt, von welcher 1 cc 0,010 bis 0,005 g Zink anzeigt. Diese Lösung erhält man durch Verdünnen einer concentrirten Lösung des käuflichen Salzes auf das 10- bez. 20fache.

Man lässt nun in beide Batteriegläser ungefähr 2 cc weniger von der Schwefelnatriumlösung fliessen als zur Erzielung der Endreaction voraussichtlich erforderlich sind, und fährt mit dem Zusatz von Schwefelnatrium fort, bis zwei mit einem dünnen Glasstab auf einen Streifen empfindlichen Bleipapieres gleichzeitig aufgesetzte Tropfen eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Bräunung hervorbringen. Nach jedem erneuerten Zusatz von Schwefelnatriumlösung muss gut umgerührt werden.

Wenn man durch zu häufiges Tüpfeln zuviel Flüssigkeit verloren hat oder wenn die Endreaction zu ungleichmässig erschien ist, so müsste ein neuer Versuch angestellt werden. — Um etwaige Fehler in den Büretten auszugleichen, kann man z. B. bei zwei Parallelversuchen die liuks stehende einmal zur Titrirung der Erzlösung, das zweitemal zur Titrirung des „Titers“ benützen. — Die Ablesungen müssen auf 0,5 cc genau erfolgen. Der Zinkgehalt des Erzes berechnet sich mit Hülfe einer einfachen Proportion.

B. Diese hauptsächlich in Belgien übliche Modification weicht von der unter A. beschriebenen nur darin ab, dass man statt 2,5 nur 1,5 g Erz einwägt. Die von den Metallen der 5. und 6. Gruppe befreite Lösung wird mit 5 cc HCl + 5 cc HNO₃ behandelt, in einen 600 cc-Kolben übergeführt und mit 60 cc Ammoniak + 5 cc kohlensaurem Ammon gefällt. Zur Titrirung verwendet man 200 cc der filtrirten Lösung (= 0,5 g Erz).

Zu den nachstehenden Versuchen wurden verwendet:

Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht, Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht, Ammoniak von 0,92 spec. Gewicht, Kalt gesättigte Lösung von kohlens. Ammon, Schwefelnatriumlösung, von welcher 1 cc ungefähr 0,005 bis 0,01 g Zink anzeigen.

Als Indicator diente empfindliches Bleipapier.

1. Einfluss des Eisens. Wie allbekannt, hält das hydratische Eisenoxyd bei gleichzeitiger Gegenwart von Zink stets gewisse Anteile des letzteren mit Hartnäckigkeit zurück. Zur Feststellung der hierdurch eintretenden Verluste wurden künstliche Erzlösungen von bekanntem Gehalt dargestellt, entsprechend 25 bis 55 Proc. Zink und 5 bis 30 Proc. Eisen, durch:

A. Auflösen von gewogenen Mengen chemisch reinen Zinks in 20 cc Salzsäure + 5 cc Salpetersäure, Zusatz einer gemessenen Menge neutraler Eisenchloridlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch festgestellt war, Verdünnen mit etwa 300 cc Wasser, Erwärmung auf etwa 60°, Füllen mit 100 cc Ammon, Zusatz von 10 cc kohlensaurem Ammon, Stehenlassen während 18 bis 20 Stunden, Auffüllen, Mischen, Filtrieren und Titrieren von 100 cc (= 0,5 g Erz) im Vergleiche mit entsprechenden ammoniakalischen Zinklösungen ohne Eisen. Jede Titration wurde doppelt ausgeführt. — Wie zu ersehen, sind die Verhältnisse so gewählt, wie dieselben bei der unter A. beschriebenen Modification einer Erzanalyse resultieren. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Prozentische Zinkgehalte eines Erzes.					
mit Proc. Fe	30	35	40	45	50
5	30	35	40	45	50
10	29,95	34,90	39,9	44,9	49,85
15	29,75	34,67	39,65	44,60	49,55
20	29,55	34,45	39,45	44,40	49,40
25	29,40	34,35	39,32	44,30	49,30
30	29,15	34,15	39,20	44,20	49,00

Wiedergefundene Proc. Zink.

B. Auflösen der gewogenen Menge Zink in 20 cc HCl, Verdünnen mit Wasser, Zusatz der gemessenen Eisenchloridlösung, kalte Fällung mit 60 cc Ammon, Zusatz von 5 cc kohlensaurem Ammon, Auffüllen auf 600 cc, Filtrieren und Titrieren von 200 cc (= 0,5 g Erz) mit ammoniakalischen Zinklösungen als Titer.

Hierbei wurde erhalten:

Prozentischer Zinkgehalt eines Erzes					
mit Proc. Fe	25	30	35	40	45
5	24,72	29,60	34,54	39,56	44,54
10	24,46	29,40	34,14	39,28	43,83
15	24,08	29,14	33,62	38,70	43,44
20	23,74	28,75	32,98	38,18	42,84
25	23,48	28,30	32,76	37,66	42,10

Wiedergefundene Proc. Zink.

Hampe und Fraatz haben gefunden, dass der erlittene Zinkverlust gleich ist $\frac{1}{5}$ des im Eisenniederschlage enthaltenen Eisens, und dass die Menge des mitgerissenen Zinks durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Zu einem ähnlichen Resultate ge-

langte auch Delfo Coda (Z. anal. 29, 266). Diese Art und Weise der Bestimmung des Zinkverlustes hat aber gar keine praktische Tragweite, da es keinem Chemiker je einfallen wird, eine Zinkbestimmung in dem durch einmalige Fällung und Auswaschen des Eisenhydroxyds erzielten Filtrate zu machen. — Tobler sieht daher auch von diesem Auswaschen gänzlich ab und bestimmt das Zink in einem abgemessenen Theil der durch ein trockenes Filter filtrirten ammoniakalischen Lösung. — Trotzdem erleidet man noch, wenn auch geringere Verluste, wie dies aus Hampe's Untersuchung (Z. Bergh. 29) übereinstimmend mit Coda (s. oben) und unseren Beobachtungen hervorgeht.

Diese Verluste steigern sich im Verhältniss der anwesenden Mengen Zink und Eisen, und sind um so grösser, je grösser das Volumen ist, in welchem die Menge eines gegebenen Erzes gelöst ist. Die Modification B., bei welcher 0,5 g Erz in 200 cc vertheilt sind, gibt daher, bei gleichen prozentischen Gehalten an Zink und Eisen, niedrigere Resultate als die unter A. beschriebene Modification, wo dieselbe Menge des Erzes in nur 100 cc vertheilt ist. Diese Differenzen sind der lösenden Wirkung des Ammoniaks zuzuschreiben, welche in grösserer Verdünnung eine geringere ist.

Fällung der auf etwa 60° erwärmten Erzlösung, Zusatz von kohlensaurem Ammon, kräftiges Umschwenken zur möglichsten Zertheilung des Niederschlags von hydratischem Eisenoxyd, etwa 18 Stunden Stehenlassen (s. oben Coda's Versuche), sind außerdem Factoren, welche den Zinkverlust auf ein Minimum bringen. In allen Fällen, wo man sich überhaupt mit einer volumetrischen Bestimmung des Zinks begnügen kann (also für alle industriellen Zwecke), wird daher das unter A. beschriebene Verfahren vollständig ausreichen. Bei sehr genauen Analysen soll aber dem „Titer“ eine entsprechende Menge Eisen zugesetzt werden, um die entstehenden Differenzen auszugleichen.

Dieses Verfahren ist jedenfalls der doppelten Fällung des Eisens vorzuziehen, weil es bedeutend rascher zum Ziele führt; außerdem gewährt es den bei einer Tüpfelanalyse gewiss nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man bei einer einmaligen Einwage 4 Einzeltitrationen vornehmen kann.

Es braucht wohl keiner besonderen Erwähnung, dass wir den in den oben angeführten 2 Tabellen enthaltenen Resultaten nur einen relativen Werth beimessen, wie solche von einer Tüpfelanalyse nicht anders zu erwarten sind.

Coda (s. oben) berichtet, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure statt Salzsäure eine Mitfällung des Zinks nicht stattfindet, doch konnten wir durch einige Versuche diese Beobachtung nicht bestätigen.

Es sei schliesslich bemerkt, dass es gleichgültig ist, in welcher Mineralsäure man das als „Titer“ dienende chemisch reine Zink auflöst. Verschiedene Versuche mit „Titern“, enthaltend 40 und 50 Proc. Zink, welches a) in 20 cc HCl, b) in 15 cc HCl + 5 HNO₃, c) in 10 cc HCl + 10 cc HNO₃ gelöst wurde, haben identische Resultate ergeben. Es kommt eben nur darauf an, dass die Lösungen eine ziemliche gleichbleibende Menge freien Ammoniaks enthalten.

2. Einfluss der Thonerde. Der bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak entstehende Niederschlag von Aluminiumhydrat ist bekanntlich von sehr gelatinöser Beschaffenheit und geeignet, bei Gegenwart von Zink eine dem Eisenhydroxyd ähnliche Rolle zu spielen. Obwohl der Thonerdegehalt der Zinkerze 2 Proc. meist nicht übersteigt, hielten wir es von einigem Interesse, Versuche über die nachtheilige Wirkung der Thonerde anzustellen, welche in analoger Weise ausgeführt wurden wie die beim Eisen beschriebenen. Als Aluminiumsalz diente eine aus reinem Aluminium dargestellte Lösung von Al₂Cl₆. — Folgendes sind die nach Verfahren B. erhaltenen Resultate:

Procentischer Zinkgehalt eines Erzes

mit Proc.	40	50	
Al ₂ O ₃			
2	40	49,92	
5	39,80	49,68	
8	39,44	49,52	
10	39,28	49,28	

Wiedergefundene Proc. Zink

aus welchen hervorgeht, dass die Thonerde im nämlichen Sinne wirkt wie das Eisen.

3. Einfluss der Kieselsäure. Wenn ein Erz durch Säuren zersetzbare Silicate enthält, so scheidet sich beim Behandeln mit Säuren die Kieselsäure in ihrer gelatinösen Abart ab, die, wie bekannt, in Alkalien löslich ist, selbst in dem Falle, dass sie durch wiederholtes Abdampfen zur Trockene so weit als möglich deshydratisirt worden ist. Ammoniak löst trockenes Kieselsäurehydrat in sehr merklicher Menge. Diesem Umstände ist es zuzuschreiben, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Zink ein Theil des letzteren zurückgehalten wird und folglich der nachfolgenden Titration entgeht. (Rückbildung von Zinksilicat?) Der hierdurch entstehende Fehler ist keineswegs zu vernachlässigen, wie die nachstehenden Versuchsresultate zeigen.

In diesen Versuchen wurden die abgewogenen

Mengen chemisch reinen Zinks (40 und 50 Proc. eines Erzes entsprechend) in Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung mit bestimmten Volumen einer Natriumsilicatlösung (deren SiO₂-Gehalt vorher gewichtsanalytisch festgestellt war) versetzt, das Ganze wurde ein- bez. zweimal zur Trockene verdampft, der erhaltene Rückstand in einer gewissen Menge Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, gekocht und unter Nachspülen in den 500 bez. 600 cc-Kolben übergeführt, mit Ammoniak übersättigt, erkalten gelassen, filtrirt und titriert.

Hierbei wurde erhalten:

A. (1 mal zur Trockene verdampft.)

Procentischer Zinkgehalt eines Erzes mit Proc.

SiO ₂	40	50	
5	39,56		
10	38,85		
15	37,75		
20	37,12		

Wiedergefundene Proc. Zink

B. Procentischer Zinkgehalt eines Erzes.

mit Proc. 40 50

SiO ₂	40	50	
5	39,40	49,35	
10	38,82	48,72	
15	37,94	48,06	
20	37,34	47,11	

Wiedergefundene Proc. Zink

Procentischer Zinkgehalt eines Erzes

b) zweimal zur Trockene verdampft

mit Proc. 40 50

SiO ₂	40	50	
10	38,82	48,63	
15	38,08	47,84	
20	37,34	—	

Wiedergefundene Proc. Zink

Man sieht, wie nothwendig es ist, bei Analysen von Kieselgalmei und gerösteter Blende (deren eventueller Quarzgehalt stets beim Rösten theilweise silicatbildend wirkt, namentlich bei Anwesenheit von Blei) die erhaltene Lösung vor Zusatz des Ammoniaks zu filtriren.

4. Einfluss des Bleies. Wenn Zinkerze oder Hüttenprodukte ausser Blei keine anderen, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle enthält, so unterlässt man — für den inneren Dienst der Hütte — häufig das Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Blei wird dann beim Zusatz des Ammoniaks und kohlensauren Ammons als basisch kohlensaures Blei gefällt. Obgleich dieser feinkörnige Niederschlag wenig geeignet erscheint, Zink mit niederzu-reissen, haben wir dennoch einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, einerseits um zu sehen, inwieweit unsere Voraussetzung berechtigt war, anderseits um zu controliren, ob die Fällung des Bleies mit den obengenannten Reagentien genügend vollständig ist. Es wurden (nach Modification B.) Lösungen von chemisch reinem Zink bereitet, Erze von 40 Proc. darstellend, und diese

Lösungen wurden mit so viel neutralem Bleinitrat versetzt, dass der Gehalt an Blei 5, 10, 15 und 20 Proc. eines Erzes entsprach. — Beim Titriren wurde weder ein Plus noch ein Minus an Zink gefunden, und das erhaltene Schwefelzink war rein weiss, ohne einen Stich in's Bräunliche.

5. Einfluss des Kalks. Beim Gang einer Zinkerzanalyse wird der Kalk durch Ammoniak und kohlensaures Ammon zusammen mit dem Eisen ausgefällt. Es war aus den oben bei Blei angeführten Gründen

säure, und fügten zu diesen Lösungen titrirt Chamaeleonflüssigkeit in solcher Menge, dass der erhaltene Mangangehalt 1, 2, 3, 5 und 8 Proc. eines Erzes betrug. Die Übermangansäure wurde durch längere Digestion mit der salzauren Lösung zerstört. Ein Theil dieser Versuche wurden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen angestellt. Vor Zusatz des Ammoniaks wurde die — in diesem Falle kalte — Zinklösung mit 10 und 20 cc Bromwasser versetzt.

Die ammoniakalischen Lösungen blieben 18 bis 20 Stunden der Ruhe überlassen.

Nach Modification A. ausgeführte Versuche:

$$1 \text{ g} = 40 \text{ Proc. Zink} + 1 \text{ Proc. Mn} +$$

$$- + 2 - +$$

$$- + 3 - + 5 \text{ Proc. Fe} + 10 -$$

$$- + 5 - + 5 \text{ Proc. Fe} + 20 -$$

$$10 \text{ cc Bromwasser} \left| \begin{array}{l} \text{10 Proc. Zink} \\ \text{10 Proc. Fe} \\ \text{5 Proc. Fe} + 10 \text{ Proc. Mn} \\ \text{5 Proc. Fe} + 20 \text{ Proc. Mn} \end{array} \right. \right| \begin{array}{l} \text{wieder-} \\ \text{gefunden.} \end{array}$$

*) Das Filtrat nahm nach längerem Stehen einen Stich in's Bräunliche an.

Nach Modification B. ausgeführte Versuche:

$0,6 \text{ g} = 40 \text{ Proc. Zink} + 1 \text{ Proc. Mn}$	ohne	Bromwasser	wiedergefundene Zink	40	Proc.
-	+ 1	- mit 10 cc	-	40	-
-	+ 2	- ohne	-	40	-
-	+ 2	- mit 10 cc	-	40	-
-	+ 3	- ohne	-	40	-
-	+ 3	- mit 10 cc	-	40	-
-	+ 5	- mit 10 cc	-	40,08	**)
-	+ 8	- mit 10 cc	-	40,24	**)

**) Bei diesen beiden Versuchen nahm das Filtrat nach längerem Stehen im offenen Batterieglas einen bräunlichen Ton von seinem ausgeschiedenen Manganhyperoxhydrat an.

fast mit Gewissheit vorauszusehen, dass der kohlensaure Kalk kein Zink mit nieder reissen werde. Einige nach Modification A. ausgeführte Versuche durch Titration von künstlich hergestellten Erzlösungen, enthaltend 40 Proc. Zink mit 5, 10 und 15 Proc. Ca CO_3 bestätigten diese Voraussetzung.

6. Einfluss des Mangans. Zur Fällung des Mangans in ammoniakalischer Lösung sind bisher vorgeschlagen worden a) $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$, b) Br , c) $\text{H}_2 \text{O}_2$.

a) Das $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$ ist für den vorliegenden Fall nicht brauchbar, wie dies Versuche ergeben haben, die von einem von uns vor einigen Jahren angestellt worden sind, da hierdurch allzu leicht Zinkammoniumphosphat mitgefällt wird. Blum (Z. anal. 1892, 60) hat auf diesen Übelstand bereits aufmerksam gemacht.

b) Gegen das Bromwasser sind von mehreren Seiten Bedenken laut geworden, als ob dasselbe die Richtigkeit der Titrationsersuche, in Folge Bildung von Ammoniumbromid, beeinflusse; wir stellten daher Vorversuche an durch vergleichendes Titriren von ammoniakalischen Zinklösungen, enthaltend 10, 20 und 30 cc gesättigtes Bromwasser mit entsprechenden „Titern“ ohne Brom; doch konnten hierbei nicht die geringsten Unterschiede wahrgenommen werden.

Von diesem Ergebniss geleitet, bereiteten wir Zinklösungen, durch Auflösen von Zink in Salz-

Aus diesen Versuchen glauben wir schliessen zu können, dass ein Zusatz von 10 bis 20 cc gesättigtem Bromwasser zu der erkalteten Erzlösung genügend ist, um in allen practischen Fällen eine vollständige Ausfällung des Mangans zu erzielen. (Vgl. S. 47 d. Z.)

c) Wasserstoffsuperoxyd fällt Mangan in ammoniakalischer Lösung, sowohl in der Kälte als in der Wärme fast augenblicklich als Mangansuperoxydhydrat, ein Niederschlag von braunschwarzer Farbe und voluminöser Beschaffenheit. Das durch Bromwasser gefällte Mangansuperoxydhydrat fällt hingegen in Gestalt eines feinkörnigen Niederschlages, der häufig an den Glaswandungen festhaftet. Der durch $\text{H}_2 \text{O}_2$ in ammoniakalischer Lösung erhaltene Niederschlag hat nach Carnot (Bull. chim. III. 1, 277) die constante Zusammensetzung $5 \text{ Mn O}_2 \cdot \text{Mn O}$. Um zu erfahren, inwiefern das Wasserstoffsuperoxyd sich für den vorliegenden Fall eignet, wurden umstehende Versuche ausgeführt.

Obwohl also die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd eine raschere Fällung des Mangans bewirkt, müssen wir doch dem Bromwasser den Vorzug einräumen, weil letzteres keinerlei Verluste an Zink mit sich bringt, wie dies bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd der Fall ist.

Auf diese Mitfällung gleichzeitig anwesender Basen macht schon Carnot (a. a. O.) aufmerksam. Jannasch und Mc. Gregory

Nach Modification A. NB. Das Wasserstoffsuperoxyd hatte einen Gehalt von 3 Proc. H ₂ O ₂ .	
1 g = 40 Proc. Zink +	2 Proc. Mn + 10 cc H ₂ O ₂ wiedergefunden Zink 40,00 Proc.
- +	3 - + 10 - - 39,80 -
- +	5 - + 10 - - 39,77 -
- + 5 Proc. Fe + 2	- + 10 - - 40,00 -
- + 5 Proc. Fe + 3	- + 10 - - 39,70 -
- + 5 Proc. Fe + 5	- + 10 - - 39,40 -

Nach Modification B.

0,6 g = 40 Proc. Zink + 2 Proc. Mn + 10 cc H ₂ O ₂ wiedergefunden Zink 39,68 Proc.
- + 3 - + 10 - - 39,68 -
- + 5 - + 10 - - 39,52 -

(J. pract. Chem. 43, 402) benutzen das Wasserstoffsuperoxyd zur quantitativen Trennung des Mangans vom Zink in ammoniakalischer Lösung, bemerken aber hierbei, dass stets beträchtliche Mengen von Zinkoxyd in den Manganniederschlag übergehen, und dass nur ein grosser Überschuss von Chlorammonium und Ammoniak eine solche Mitfällung verhindert.

Obwohl man nun, wie dies die vorliegenden Versuchsergebnisse beweisen, bei der volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner verschiedenen Factoren Rechnung tragen muss, um gute Resultate zu erzielen, so erscheint sie uns doch geeignet — in der unter A. beschriebenen Abart — als Normalmethode für industrielle Zinkbestimmungen in Erzen und Hüttenproducten dienen zu können. Der hauptsächlichste Einwand, der stets gegen diese Methode erhoben wird, ist der nachtheilige Einfluss des Eisens, doch kann man auch diesem leicht begegnen, wenn man dem „Titer“ ebenso viel Eisen zusetzt als das betreffende Erz enthält, wodurch die Fehler sich ausgleichen müssen.

Es wäre zu wünschen, dass unter allen Chemikern welche sich an dieser Frage interessiren, eine Einigung betreffs endgültiger Annahme einer Untersuchungsmethode für Zinkerze zu Stande käme, ein Bestreben, welches sich ja auf den Gebieten der chemischen Grossindustrie, der Metallurgie des Eisens, der Agricultur u. s. w. allgemein geltend gemacht hat und mit Erfolg durchgeführt worden ist.

Lüttich, Februar 1892.

Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen.

Von

A. Grittner.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach der Sauer'schen (Z. anal. 12 S. 32) Methode erfordert viel Zeit, da jede Analyse, wie die organische Verbrennung

der Steinkohlen, doppelt ausgeführt werden muss. Es wurden einige Versuche angestellt, ob sich die Methode nicht vereinfachen liesse. Dammer empfiehlt den Apparat, welchen Sauer für Schwefelbestimmung in Kokes angegeben hat, mit der Änderung, dass man hinter dem Schiffchen platinirten Asbest verwendet. Auf diese Art ausgeführte Bestimmungen gaben ein zu kleines Resultat, auch stimmten die Analysen untereinander nicht. Der Grund liegt darin, dass der platinirte Asbest die Destillationsprodukte nicht vollständig verbrennt und daher ein Theil der schwefelhaltigen organischen Verbindungen sich verflüchtigt, zweitens wird der Asbest von der entweichenden Schwefelsäure angegriffen. Wurde der gebrauchte platinirte Asbest mit Wasser gekocht, so konnte im Filtrate die zurückgehaltene Schwefelsäure leicht nachgewiesen werden.

Statt platinirten Asbest versuchte ich ein Platinendrahtnetz von 10 cm Länge hinter das Schiffchen zu legen, was sich aber nicht bewährte, da die flüchtigen Destillationsprodukte nicht vollständig verbrannten. Ich behielt daher die zweite Abart des Sauer'schen Apparates bei, wo die Verbrennungsrohre in der Mitte ausgezogen ist und der Sauerstoff von rückwärts zur eingegangten Stelle geführt wird. Die Verbrennung, genau nach Sauer's Vorschrift ausgeführt, erwies sich nicht zweckmässig, denn die Destillationsprodukte wurden immer nach rückwärts gedrängt, wo sie dann schwer zu verbrennen waren. Es wurde daher nach Vorschlag von R. Fresenius von vorn zugleich ein langsamer Luftstrom durchgeleitet, wodurch man erreicht, dass der Theil der Röhre vor dem Schiffchen nie mit Destillationsproducten belegt wird. Führt man gleichzeitig von beiden Enden der Röhre Sauerstoff zu, so verläuft die Verbrennung viel rascher. Dadurch erfährt der Sauer'sche Apparat eine Änderung, indem nach dem Trockenapparat eine T-Röhre eingeschaltet wird, deren Schenkel zu zwei mit Hähnen versehenen und mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen führen. Die Zuführung des Sauerstoffs muss so angeordnet sein, dass von vorn nur so-