

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 20.

Zur Bestimmung des Zinks in thonerdehaltigen Erzen. Von Edmund Jensch.

Bei der Untersuchung von Zinkerzen hat man oftmals Gelegenheit zu beobachten, dass der Eisenthonerdeniederschlag nicht unerhebliche Mengen an Zink zurückhält, welche erst durch mehrfach wiederholtes Lösen und Wiederausfällen des Niederschlages in das Filtrat geführt werden können. Sobald der Ammoniakniederschlag fast nur aus Eisenhydroxyd besteht, tritt ein Zurückbleiben des Zinks weniger in Erscheinung; dies wurde aber in höherem Maasse beobachtet bei Anwesenheit grösserer Mengen von Thonerde und Manganoxydul, und namentlich bei gleichzeitigem Vorkommen beider. Im Laufe eines längeren Zeitraumes hat der Verf. bei allen Rohmaterialien, bei denen er diese Erscheinung wahrnahm, den Ammoniakniederschlag einer eingehenden, weiteren Prüfung unterworfen, um darüber Klarheit zu gewinnen, ob das gleichzeitige Zusammenwirken dieser beiden Nebenbestandtheile das Zurückbleiben von Zinkhydroxyd im Niederschlage veranlasse oder ob dasselbe nur einer dieser Verbindungen beizumessen sei, sowie von welchem Mindestgehalt an solche Einwirkung sich äussere. Auf Grund einer grösseren Beobachtungsreihe über die mannigfachsten Rohmaterialien gelangte der Verf. dann zu dem Ergebniss, dass selbst bei Gegenwart grosser Mengen von Manganoxydul ein wesentliches Zurückhalten von Zink nicht erfolgt, sofern die Ausfällung der Manganverbindung sehr plötzlich mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt, dass dagegen bei langsamem Ausscheiden auch unter Innehaltung desselben Wärmegrades der Lösung leicht 1,5 Proc. Zink im Niederschlage zurückbleiben können, selbst wenn Thonerde fast vollkommen fehlt. Doch kann durch ein nochmaliges Lösen und Wiederausfällen des Niederschlages ein mitgerissener Zinkrest leicht aus dem zweiten Ammoniakniederschlage gewonnen werden. Anders jedoch die Thonerde, wie nachstehende Beläge bekunden. Bei allen Untersuchungen wurde unter übereinstimmenden äusseren Bedingungen gearbeitet.

Ch. 99.

Aufschliessen des Erzes, Abscheidung der Kieselsäure, Wiederaufnahme des Löslichen

erfolgten in gleicher Weise — Lösungen sowohl als auch das zum Aussüssen benutzte Waschwasser besaßen eine Temperatur von 60 bis 70°. Einwage, Menge des zur Fällung des Niederschlages und zur Lösung des Zinkhydroxydes verwendeten Ammoniaks sowie des Waschwassers waren in allen Fällen dieselben, so dass also auch das specifische Gewicht der ammoniakalischen, zinkhaltigen Lösung das gleiche sein musste, abgesehen von ganz geringen Unterschieden, welche das wechselnde Mengenverhältniss der aus der Einwage in Lösung gegangenen Stoffe bedingen musste.

Die auf diese Weise untersuchten Erze und zinkischen Rohmaterialien (Hochofenflugstaub u. s. w.) lassen sich nun in vier Gruppen zerlegen, wenn man den zuerst erhaltenen Ammoniakniederschlag — nachfolgend mit „a“ bezeichnet — als Ausgangspunkt für die Zergliederung annimmt. Dann bestehen Gruppe I aus den Erzen, welche nur Eisenoxyd, d. h. dieses nur in Spuren von Thonerde verunreinigt, enthalten, Gruppe II aus Erzen, welche neben Eisen, wie in Gruppe I, auch Mangan führen, Gruppe III aus Erzen, welche neben Eisen noch einen grösseren Gehalt an Thonerde aufweisen, Gruppe IV aus den zinkischen Materialien, in denen sich neben Eisen und Thonerde auch noch Mangan vorfindet.

Der Kürze halber sei der durch Lösen des Niederschlages a und durch Wiederausfällung neu erhaltene Niederschlag mit b bezeichnet, der durch gleiche Behandlung aus b gewonnene mit c u. s. w.

Darnach gehörten die alpinen Blenden aus Steiermark, Krain und Kärnthen in die Gruppe I.

In einer Durchschnittsprobe betrug der Zinkgehalt 42,74 Proc. Der Niederschlag a enthielt an Fe_2O_3 = 1,25 und an Al_2O_3 = 0,03

Ein Zinkgehalt war in denselben nicht nachweisbar.

In einer anderen wurden ermittelt = 48,67 Proc. Zink,
???

dazu enthielt der Niederschlag

$$\begin{array}{lcl} a \text{ an } \text{Fe}_2\text{O}_3 & = & 1,08 \\ \text{und an } \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 0,06 \end{array}$$

In „a“ wurde wiederum Zink nicht aufgefunden.

Zu den Erzen der Gruppe II sind zu rechnen solche mit folgender Zusammensetzung:

Ungarische Zinkblende mit 36,72 Proc. Zink:

In „a“ waren enthalten:

$$\begin{array}{lcl} 3,62 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 0,08 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0,55 \text{ Mn O.} \end{array}$$

Der Niederschlag „a“ wies aber

noch einen Gehalt von 0,96 Proc. Zink auf, dagegen derjenige „b“ dann nur 0,11 in „c“ war alles Zink ausgelöst = 0,00.

In der rheinischen Blende (aus der Devonformation) waren 38,63 Proc. Zink,

$$\begin{array}{lcl} „a“ enthielt & 5,86 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{sowie} & 0,12 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ \text{und} & 0,73 \text{ Mn O} \\ & 0,17 \text{ Zn.} \end{array}$$

Ein oberschlesischer zinkischer Eisen-dolomit mit 10,64 Proc. Zink ergab

$$\begin{array}{lcl} \text{in } a & = 8,42 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{und} & 0,96 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 0,42 \text{ Mn O} \\ & 1,15 \text{ Zn.} \end{array}$$

Im Niederschlag b davon waren nur noch 0,16 Proc. Zink, die durch drittes Lösen ebenfalls herausgingen.

Zur Gruppe III sind die meisten der oberschlesischen Blenden zu zählen, ebenso auch die Galmeisorten, deren Thonerdegehalt namentlich in dem eisenärmeren, weissen Galmei ganz beträchtlich steigt. So hatte eine Blende mit 36,25 Proc. Zink in

$$\begin{array}{lcl} „a“ \text{ an } \text{Fe}_2\text{O}_3 & = & 7,96 \text{ Proc.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 2,39 \\ \text{Mn O} & = & \text{Spur} \\ \text{Zn} & = & 2,61. \end{array}$$

In „b“ war der Zinkgehalt geschwunden auf 0,36 Proc., aus „c“ war alles Zn ins Filtrat gegangen.

Eine andere Blende gleicher Herkunft zeigte 39,66 Proc. Zink und

$$\begin{array}{lcl} \text{in } „a“ & = 10,25 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ & 4,63 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 2,04 \text{ Zn.} \end{array}$$

Durch 4 faches Waschen und Wiederausfällen konnte in d endlich Zink nicht mehr ermittelt werden.

Eine 3. Versuchsblende ebendaher mit 41,35 Proc. Zink hatte in

$$\begin{array}{lcl} „a“ & = 11,21 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{und} & 5,82 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ \text{sowie} & 2,17 \text{ Zn.} \end{array}$$

Durch 4 malige Ausfällung von a bis d wurde der Zinkgehalt in das Filtrat zurückgewonnen.

Bei einer 4. Versuchsblende mit 33,21 Proc. Zink bestand

$$\begin{array}{lcl} „a“ \text{ aus } 9,37 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ & 5,11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 1,92 \text{ Zn} \\ & 0,03 \text{ Mn O.} \end{array}$$

In „c“ war jede Spur von Zink ausgeschieden.

Ein oberschlesischer Lagergalmei (weiss) mit 18,95 Proc. Zink enthielt in

$$\begin{array}{lcl} „a“ & = 2,41 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3, \\ & 6,93 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ \text{und} & 2,65 \text{ Zn.} \end{array}$$

Nach 4 maligem Wiederlösen und Zurückfällen des Niederschlag a gelang es erst, das Zn aus „a“ dem Filtrat zuzuführen.

Ein anderer Galmei ebendaher enthielt 21,42 Proc. Zink, daneben in

$$\begin{array}{lcl} „a“ & = 3,56 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ & 7,12 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 1,98 \text{ Zn.} \end{array}$$

Der Niederschlag „a“ wurde durch dreimaliges Wiederfällen gereinigt.

Dolomitischer Grabengalmei in Grösse über 12 mm ergab neben 14,86 Proc. Zink in

$$\begin{array}{lcl} „a“ & = 4,45 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3, \\ \text{sowie} & 6,28 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ \text{und} & 1,86 \text{ Zink.} \end{array}$$

Der Zinkgehalt konnte erst nach 3 maligem Lösen und erneutem Fällen beseitigt werden.

Zur IV. Gruppe sind einzelne oberschlesische, vornehmlich aber die schwedischen Blenden zu rechnen.

Eine solche aus O.-S. enthielt bei 36,79 Proc. Zink in

$$\begin{array}{lcl} „a“ \text{ noch } 9,86 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3, \\ & 3,89 \text{ Al}_2\text{O}_3, \\ & 0,62 \text{ Mn O} \\ \text{und} & 1,76 \text{ Zn.} \end{array}$$

Dasselbe erforderte zur Auslaugung 4 Fällungen.

Eine schwedische Blende aus der Nähe von Örebro enthielt 38,68 Proc. Zink,

$$\begin{array}{lcl} \text{in } „a“ \text{ waren vertreten } 8,12 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ & 2,86 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 0,37 \text{ Mn O} \\ & 1,46 \text{ Zn.} \end{array}$$

Durch 4 fache Lösung von „a“ konnte das Zinkhydroxyd herausgezogen werden.

Eine andere Blende aus benachbarter Gegend führte neben 35,48 Proc. Zink

$$\begin{array}{lcl} \text{in } „a“ \text{ noch } 7,95 \text{ Proc. } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ & 3,61 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ & 0,29 \text{ Mn O} \\ & 1,39 \text{ Zn.} \end{array}$$

Auch hier bedurfte es einer 4 maligen Vornahme des Löse- und Ausfällprozesses, um den Niederschlag zinkfrei zu erhalten.

Ein Flugstaub aus den Kanalleitungen der Hochöfen einer oberschlesischen Eisenhütte enthielt neben 17,57 Proc. Zink

in „a“ noch	28,96 Proc.	F_2O_3
4,82		Al_2O_3
3,45		Mn O
und	2,52	Zn.

Auch bei diesem Material wurde das Zink durch viermaliges Lösen und Wiederausfällen entfernt aus dem Niederschlage.

Aus diesen Beispielen geht klar hervor, dass vorwiegend dem grösseren Thonerdegehalte das Verschlucken von Zink zugeschrieben ist. Durch mehrfaches Lösen und Wiederausfällen des Ammoniakniederschlages ist aber diesem Übelstande mit Leichtigkeit abzuhelpfen, da alsdann alles Zink im Filtrate vereinigt wird.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Von

G. Lunge und E. Weintraub.

[Schluss von S. 448.]

III. Über den Einfluss des Verhältnisses zwischen den Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure auf den Nitrirungsvorgang.

Über diesen Einfluss findet sich in der Litteratur nur eine kurze Bemerkung von Vieille¹³⁾), die so lautet: „Ein grosser Überschuss von Schwefelsäure beeinflusst hauptsächlich die Geschwindigkeit der Reaction, die sehr verkleinert wird.“ Die Versuche, die zum Zweck der zahlenmässigen Bestimmung dieses Einflusses angestellt wurden, erweisen die Berechtigung dieses Satzes, ebenso wie den allerdings geringeren Einfluss der relativen Mengen der beiden Säuren auf die erreichbare Nitrirungsgrenze.

Die Resultate sind in den umstehenden zwei Tabellen zusammengestellt.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt; auf etwa 2,5 g Cellulose kam in allen Versuchen stets dieselbe Menge Salpetersäure, nämlich 30 g und je nach dem angegebenen Verhältniss wechselnde Mengen Schwefelsäure¹⁴⁾; auf diese Weise ist allerdings das Verhältniss der Menge der Cellulose zu der des Nitrirungsgemisches bei den Versuchen ein variables; aber dem ist nicht abzuhelpfen, denn das umgekehrte Verfahren, das in der Beibehaltung derselben Menge des Gemisches bestände, hätte den viel grösseren Nachtheil, dass die Menge des

nitirenden Agens — der Salpetersäure — bald auf einen zu geringen Betrag heruntergegangen wäre. Das bei allen Versuchen constante Verhältniss der Menge der Cellulose zu der der Salpetersäure betrug 2,5 : 30; eine Abänderung dieses Verhältnisses im Sinne der Vergrösserung der Salpetersäuremenge ist bei den Versuchen, wo die Schwefelsäuremenge nicht zu gross ist, von keinem wesentlichen Einfluss, wie es ein directer Versuch mit dem Verhältniss 3 Th. Schwefelsäure : 1 Th. Salpetersäure zeigte; dagegen ist nicht ausgeschlossen, dass bei den Versuchen mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure eine Vermehrung der absoluten Menge der Salpetersäure (also auch proportional hiermit des Gesamtgemisches) die Geschwindigkeit der Reaction und den erreichten Endzustand abändert würde. Versuche hierüber sind bis jetzt nicht angestellt worden. Die Versuche wurden zur Sommerzeit ausgeführt; zur Nitrirungstemperatur wurde die Temperatur der Umgebung gewählt, und diese betrug während des Tages im Mittel 19° bis 20°; in diesem Sinne ist die in der Tabelle befindliche Temperaturangabe zu verstehen. Bei den Versuchen, deren Dauer eine halbe Stunde war, wurde die Temperatur vollständig constant gehalten; dagegen war die Constanthaltung der Temperatur bei den Versuchen, die 24 Stunden und mehr dauerten, ausgeschlossen wegen der Unmöglichkeit, die Nitrirung während der Nacht zu beaufsichtigen. Bei der Nitrirung mit Gemischen, die nicht zu viel Schwefelsäure enthalten, ist der Einfluss geringer Temperaturschwankungen zu vernachlässigen. Die später anzuführenden Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit dem Gemische von 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil conc. Salpetersäure zeigen, dass es gleichgültig ist, ob man bei 13 bis 15° oder bei 19 bis 20° arbeitet; der Einfluss der Temperatur steigt aber ausserordentlich an, wenn die Schwefelsäuremenge sich stark vergrössert. Einige Versuche mit dem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure auf 11 Th. Schwefelsäure sollen zur Veranschaulichung dieses Einflusses angeführt werden. Einige Versuche mit diesem Gemisch wurden im Sommer angestellt. Die Temperatur während des Tages war 19 bis 20°; nach 2 Wochen langer Nitrirung blieben von den angewandten 2,4614 g Cellulose nur 0,4062 g zurück, die einen Gehalt von nur 58 cc NO pro g zeigten und 53,31 Proc. unangegriffene Cellulose enthielten (wegen der geringen Menge Substanz sind die Bestimmungen nur ungefähre). Ein anderes Mal lösten sich 2,5092 g Cellulose nach

¹³⁾ Comptes rendus 1895, S. 132.

¹⁴⁾ Nur beim Nitiren mit reiner Salpetersäure und mit den Gemischen, die auf 1 Th. Salpetersäure $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure enthielten, musste, um die Cellulose mit dem Säuregemisch zu tränken, mehr Salpetersäure, also auch proportional mehr Säuregemisch genommen werden.