

das Wertvolle sein, dem gegenüber das erhaltene Gold dem Werte nach nur ein nicht in Betracht kommendes Abfallprodukt darstellen würde.

Schließlich können wir nun auch noch die Frage beantworten, ob die Aktivität, d. h. die Neigung, durch Zerfall neue Körper zu bilden, nur den jetzt als radioaktiv bekannten Elementen zukommt, oder ob sie eine allgemeine Eigenschaft aller Elemente ist. Das letztere ist nach den bisher entwickelten Anschauungen wahrscheinlich. Die uns jetzt inaktiv erscheinenden Elemente würden dann diese Wandlung bereits durchgemacht haben, in der sich die radioaktiven Elemente, welche auffallenderweise diejenigen mit dem höchstem Atomgewicht sind, noch befinden. Unsere stabilen Elemente sind durch Abbau aus diesen letzteren entstanden und erscheinen uns nur deshalb inaktiv und stabil, weil sie unter den gerade jetzt herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen nicht weiter zu zerfallen vermögen, oder weil ihr Zerfall unter diesen Bedingungen so langsam vor sich geht, daß er sich unserer Beobachtung entzieht. Wenn vielleicht in ferner Zukunft die Verhältnisse auf unserer Erde sich geändert haben, so könnte dann der Zerfall auch der jetzt inaktiv erscheinenden Elemente wieder einsetzen, und sie könnten dann bis auf Elemente mit immer niedrigerem Atomgewicht und schließlich bis zum gänzlichen Übergang in den einfachen Urstoff abgebaut werden.

Diese Überlegungen verhelfen uns endlich noch zu einem interessanten Schluß auf geologischem Gebiete. Die Tatsache, daß die Temperatur der Erdkruste nach dem Erdinnern ständig zunimmt — etwa 1° auf je 30 m Tiefe — hat man bislang immer mit dem Vorhandensein eines zentralen glutflüssigen Kernes zu erklären versucht. Jetzt können wir noch eine andere plausible Erklärung dafür geben. Wir wissen, daß ein Teil der von den radioaktiven Körpern bei ihrem Zerfall ausgesendeten Energie sich in Wärme umsetzt. 1 g Ra entwickelt in der Stunde etwa 113 cal. Nun enthalten, wie wir früher sahen, die Gesteine überall auf der Erde radioaktive Körper. Nach Berechnungen Rutherford's würde bereits ein durchschnittlicher Gehalt von $4,6 \cdot 10^{-14}$ g in 1 g Gestein genügen, um die vorhandene Temperatursteigerung hervorzubringen. Tatsächlich ist der nachgewiesene Gehalt der Gesteine aber noch wesentlich größer, etwa von der Größenordnung 10^{-12} g d. i. das Zwanzig- bis Dreißigfache des berechneten. In Wirklichkeit müßte also die Wärmeentwicklung auch vielmal größer sein, als sie der beobachteten Temperatursteigerung entspricht. Man hat zunächst diese Schwierigkeit zu erklären versucht durch die Annahme, daß nur eine verhältnismäßig dünne Kruste der Erde radioaktive Stoffe enthalte. Das ist aber gezwungen und unwahrscheinlich. Jetzt, nachdem wir es als möglich anzusehen haben, daß der Zerfall radioaktiver Stoffe abhängig ist von äußeren Einflüssen, haben wir eine viel einleuchtendere Erklärung, wenn wir annehmen, daß mit dem mit der Tiefe zunehmenden Druck der Zerfall verlangsamt wird, in gewisser Tiefe zum Stehen kommt und noch weiter unten die Vorgänge vielleicht sogar in umgekehrter Richtung unter Bildung von Elementen mit den höchsten Atomgewichten verlaufen, wobei natürlich sogar Wärme

gebunden wird. Diese Ansicht findet eine recht glückliche Stütze in der Tatsache, daß das durchschnittliche spez. Gew. unserer Erde etwa doppelt so groß ist, als dasjenige der Gesteine der Erdkruste, so daß sich also im Erdinnern notwendigerweise Elemente mit hohem spez. Gew. und damit zusammenhängend mit hohem Atomgewicht angereichert vorfinden müssen.

Auch würde sich mit dieser Annahme ungewöhnlich die Tatsache erklären, daß gerade Eruptivgesteine die Träger besonders stark aktiver Eigenschaften sind. Diese Gesteine, welche in glutflüssigem Zustande bis tief ins Erdinnere hinabreichen, tragen bei ihrem Emporsteigen die in der Tiefe befindlichen und dort noch stabilen Elemente mit hohem Atomgewicht empor und bringen sie damit in die höheren Zonen der Erdkruste, wo Verhältnisse herrschen, unter denen nunmehr ihr Zerfall einsetzen kann.

M. H.! Im vorstehenden habe ich einen kleinen Teil der neueren Ergebnisse der Radiumforschung in gedrängter Kürze zusammengestellt, ohne dabei auf irgendwelche Vollständigkeit oder auch nur einigermaßen Erschöpfung dieses Gebietes Anspruch zu machen, eines Gebietes, welches bereits eine ungeheure Ausdehnung erlangt hat und von Tag zu Tag noch mehr erlangt. Von zahllosen Händen wird jetzt an dem Weiterausbau dieses neuesten Zweiges experimenteller und spekulativer Wissenschaft gearbeitet, und jeder Tag kann uns neue und überraschende Aufschlüsse bringen. Es ist ja auch eine recht verlockende Arbeit. Denn mit den neuen, von den altgewohnten Theorien zum Teil so gänzlich abweichenden Auffassungen ist uns ein Rüstzeug gegeben, mit dem wir vielleicht hoffen dürfen, unter anderem einen Schritt vorwärts zu tun in der Erkenntnis des Wesens der Materie, dieses Problems, welches die Besten der Wissenschaft schon seit altersher beschäftigt hat. Freilich unendlich vieles ist noch dunkel, und es zeigt sich mehr und mehr, daß jede Auffindung neuer Tatsachen auf diesem Gebiete uns nicht nur vor eine, sondern meist vor eine ganze Anzahl neuer Fragen stellt, auf welche wir die Antwort erst noch suchen müssen. Wenn wir also in aller Bescheidenheit vielleicht auch annehmen dürfen, daß uns jetzt tatsächlich ein Schritt vorwärts gelungen ist, und wenn wir auch hoffen dürfen, auf dem eingeschlagenen Wege noch weiter vorwärts zu kommen, so wäre es doch vermessens, zu glauben, daß dieser eine Schritt nun schon ein erheblicher Teil derjenigen Strecke ist, die uns noch von der vollen Erkenntnis trennt, von der wir vielleicht sogar annehmen müssen, daß sie durch Menschenwissen und Menschenkönnen überhaupt niemals erreicht werden wird. Denn: Ins Innere der Natur dringt kein erschaffener Geist.

Über die Bestimmung des Zinks und die Analyse von Zinkerzen.

Von Dr. K. Voigt.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Paul Schmidt u. Desgraz, Techn. Bureau, G. m. b. H., Hannover.

(Eingeg. 11.9. 1909.)

Vor kurzem hat in dieser Z.¹⁾ V a u b e l eine neue Methode der Bestimmung von Zink, Kupfer

¹⁾ 22. Jahrg. (1909) Heft 35 (27./8.). S. 1716.

und Kobalt veröffentlicht. So verdienstlich es nun an sich auch ist, wenn den vorhandenen Arten der Bestimmung neue hinzugefügt werden, so trifft doch speziell bezüglich des Zinks die Behauptung des Verf. oben erwähnten Artikels, daß nämlich bisher die quantitative Bestimmung dieses Metalles mit Schwierigkeiten (schlechtem Filtrieren und umständlichem Auswaschen des Niederschlages) behaftet sei, nicht im ganzen Umfange zu. Offenbar ist ihm die Fällung des Zinks als Zinkammoniumphosphat nicht näher bekannt, sonst hätte er diese als Ausnahme nicht unerwähnt lassen können. Diese letztere Methode stellt tatsächlich das Ideal aller Zinkfällungen dar, wie ich nach langer Beschäftigung damit dem Herrn Lösekann, der seinerzeit damit arbeitete²⁾, und der sie mir persönlich empfahl, bestätigen kann. — Leider ist dieselbe im „Fresenius“ (wenigstens in der mir zugänglichen 6. Auflage 1877—1887) noch gar nicht, in den meisten anderen analytischen Werken nur kurz und nebensächlich behandelt; vielleicht erklärt es sich hieraus, daß sie anscheinend so wenig angewendet wird.

Auf Zinkhütten ist sie naturgemäß wegen der längeren Zeitinanspruchnahme gegenüber der — viel ungenauerer — Titration nach „Schaffner“ usw. nicht oder kaum in Anwendung; wo aber überhaupt eine gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks in Frage kommt, verdient die Phosphatmethode den Vorzug vor allen übrigen.

Über die Brauchbarkeit derselben für die Analyse von Zink und Zinksalzen brauche ich wohl kein Wort mehr zu verlieren; es genügt der Hinweis auf die — in der Fußnote²⁾ — erwähnten Veröffentlichungen, dagegen möchte ich hier des näheren eingehen auf die Anwendung der Fällung des Zinks als Zinkammoniumphosphat durch phosphorsaures Natrium oder Ammonium und Überführung des Doppelsalzes behufs Wägung in Zinkpyrophosphat bei der Analyse komplexer Zinkerze, bei der sie mir ausgezeichnete Dienste geleistet hat.

Die Bestimmungen zeigen unter sich nach einiger Übung eine sehr gute Übereinstimmung (bis auf weniger als $\frac{1}{10}\%$), während solche Genauigkeit bei der Titration gar nicht, bei der Fällung als ZnS nur mit Aufwand von viel Zeit und Mühe zu erreichen ist. Bei der Analyse der Zinkerze kommen andere Methoden als die vorstehend erwähnten kaum in Betracht. Vor allem möchte ich darauf aufmerksam machen, daß die im „Fresenius“³⁾ angegebene Analysenmethode nach „Classen“ bei allen kalkhaltigen Blenden ganz falsche Resultate ergeben muß oder gar nicht durchgeführt werden kann, weil sie mit oxalsaurem

2) G. Lösekann & Th. Meyer, „Eine neue Methode der Zinkbestimmung“. (Chem.-Ztg. 1886, 729); fernere Literatur darüber: J. Wein, Chem.-Ztg. 1887, 347. H. Tam, Chem. News 24, 128 (1874). C. G. Stone, J. Am. Chem. Soc. 4, 26 (1882) und The School of Mines Mai 1880 (Columbia College) S. 260 sowie Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1882, 296. M. Austin, Am. Journ. Sc., 8, Sept. 1899 und Z. anorg. Chem. 1899, 212. H. D. Dakin, Z. anal. Chem. 1900, 273.

3) Fresenius' Anleitung z. quant. Analyse. VI. Aufl., Bd. II, S. 363.

Kalium arbeitet und dabei auf Kalk keinerlei Rücksicht nimmt. Es ist hierauf an der betreffenden Stelle nicht hingewiesen, obwohl doch Kalk (wie auch Magnesia) in Blenden des verschiedensten Ursprungs sich sehr häufig finden.

Es wird eventuell weitere Kreise interessieren, den speziellen Gang einer Analyse von Zinkblende (in ganz ähnlicher Weise wird bei Galmei verfahren; überhaupt ist dieser Analysengang für sämtliche derartige Roherze und auch für Röstblenden usw. geeignet) unter Verwendung von phosphorsaurem Salz zur Zinkfällung kennen zu lernen, da auch in der Monographie über Zinkuntersuchungsmethoden von H. Nissen son⁴⁾ keine vollständige Schilderung eines derartigen Verfahrens vorhanden ist, obwohl dort die Fällbarkeit des Zinks als Ammoniumdoppelphosphat eingehend Erwähnung — wenn auch keine Empfehlung — gefunden hat.

Es wird in folgender Weise operiert:

Man wählt von dem sehr fein gepulverten Durchschnittsmuster des Erzes 2,5 g ab und behandelt zunächst mit ziemlich konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach Zersetzung der hierdurch gelösten Schwefelmetalle fügt man konz. Salpetersäure sowie eventuell noch etwas konz. Salzsäure zu und erwärmt auf dem Sandbade weiter, bis der fast immer vorhandene Schwefelkies sich ebenfalls völlig gelöst hat, und der Rückstand rein weiß geworden ist. Es nimmt dies oft längere Zeit in Anspruch, da der Kies durch die abgeschiedene Kieselsäure umhüllt und geschützt wird.

Nach völliger Zersetzung wird wie üblich in einer Porzellanschale unter Zusatz überschüssiger HCl zur Trockne verdampft. Staubtrockne erzielt man hierbei in der Regel nicht, da das Zinkchlorid hygroskopisch ist. Man muß deshalb noch eine halbe Stunde, besser mehr, im Trockenschrank auf 115° erhitzen. Danach befeuchtet man mit konz. HCl und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Säure größtenteils wieder verdampft ist, nimmt mit verd. Salzsäure von 2— $2\frac{1}{2}\%$ HCl auf und filtriert den Rückstand (der meist nur geringe Mengen von schwer zersetzbaren Silikaten enthält) ab. Das Auswaschen muß ebenfalls mit der betreffenden verd. HCl (heiß) geschehen, dann wechselt man das Auffanggefäß und wäscht nochmals, diesmal mit Wasser, völlig aus. Das erste Filtrat, dessen HCl-Gehalt also 2—2,5% beträgt, wird nun mit H₂S gefällt. Unter diesen Bedingungen schlägt H₂S auch bei längerem Einleiten kein Zink nieder, dagegen fallen nicht nur Kupfer und Cadmium, sondern auch Blei quantitativ aus. Die Schwefelmetalle werden in üblicher Weise abfiltriert und die Metalle darin bestimmt.

Das Filtrat wird vom Schwefelwasserstoff durch Abdampfen befreit und mit Salpetersäure oxydiert. Man füllt nun auf 250 ccm auf und pipettiert für die weitere Analyse 50 resp. 100 ccm je nach der Menge des Eisens, Zinks usw. ab. Natürlich sind die Wägungen entsprechend der angewandten

4) H. Nissen son, Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der techn. wichtigen Zinkerze (2. Bd. der „Chemische Analyse“, herausgegeben von B. M. Margosches, Ferd. Enke-Stuttgart 1907).

Menge umzurechnen. Nun fügt man zu diesem Teile noch etwas HCl (um mehr Chlorammonium darin zu erzeugen) und fällt siedendheiß mit NH₃, von dem hier kein zu geringer Überschuß genommen werden darf. Der Niederschlag von Eisen und Tonerde wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser nochmals auf dem Filter in verd. HCl gelöst und zur sicheren Abtrennung des gesamten Zinks wieder mit NH₃ in derselben Weise gefällt. Man wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, trocknet und verascht ihn. Nach dem Wägen löst man in konz. HCl und titriert das Eisen am besten nach Reinhardt mit Chamäleon, wodurch man gleich auch den Tonerdegehalt — aus der Differenz — ermittelt.

Die vereinigten Filtrate von Fe und Al enthalten bei genügendem Chlorammoniumgehalte vollständig die gewöhnlich geringen Mengen des vorhandenen Mangans, welches man mittels Brom nun ausfällen kann. Es ist aber mehr zu empfehlen, hierauf zu verzichten und zunächst Kalk zu fällen, wobei das Mangan mit zur Abscheidung gelangt.

Den Kalk darf man in diesem Fall nicht mit oxalsaurem Ammonium bestimmen, da durch dies Reagens je nach den Konzentrationsverhältnissen mehr oder minder große Mengen Zink mitgefällt werden. Man fügt vielmehr bei gelinder Wärme zu der (gut ammoniakalischen) Flüssigkeit eine Lösung von kohlensaurem Ammonium in genügendem Überschuß und filtriert nach ca. 1 Stunde den dadurch entstandenen Kalkniederschlag ab, der nach dem Trocknen zweckmäßig auf dem Gebläse in Ätzkalk übergeführt und als solcher gewogen wird. Falls Mn vorhanden, ist der Kalk nach dem Glühen braun gefärbt. Soll dieser Mn-Gehalt ermittelt werden, so geschieht dies am besten, indem der Kalk in HCl gelöst und darin das Mn nach Dr. Luehmann titriert wird⁵⁾.

Da diese sehr zu empfehlende, noch nicht lange veröffentlichte Methode noch wenig verbreitet sein dürfte, so mag sie hier kurz angegeben werden: Man kocht die salzaure (Mn und Ca enthaltende) Flüssigkeit so lange, bis alles Chlor verschwunden, und das Mangan sicher im Oxydulzustande vorhanden ist. Alsdann gibt man so viel gepulvertes Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) zu, daß dessen Menge mindestens 3—4 mal so groß ist, als die Menge des Mangans, als Mangan-sulfat berechnet. Unter den vorliegenden Verhältnissen dürfte dafür $\frac{1}{2}$ g stets weit mehr als genügend sein. Dies Ferricyankalium braucht also nur annähernd abgewogen zu werden. Nachdem es sich in der Flüssigkeit völlig gelöst hat, macht man diese mit Natronlauge, die in diesem Fall möglichst kohlensäurefrei sein muß, deutlich alkalisch, wodurch das Mn als Superoxydhydrat gefällt wird, während sich dafür eine entsprechende Menge Ferrocyan-Kalium bildet. Nun wird über ein qualitatives Filter abfiltriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird dann mit verd. Schwefelsäure reichlich angesäuert und

mit Permanganatlösung von genau bekanntem Gehalt — Stärke je nach Bedarf $\frac{1}{10}\text{-n}$. oder $\frac{1}{50}\text{-n}$. — titriert. 1 g Permanganat = 0,8693 g Mn. Nach Luehmann sollen 0,15—0,2 ccm Permanganat zunächst abgezogen werden als Korrektur.

Der Umschlag aus dem grünlichen Ton des angesäuerten Filtrates in Rötlich bei einer Spur Überschuß an KMnO₄ ist außerordentlich scharf; außerdem hat das Verfahren aber noch eine Reihe ganz unleugbarer Vorzüge vor anderen Mangan-titrationen, nämlich vor allem den, daß man den Manganniederschlag immer wieder zurückhält und zu einer Kontrollbestimmung, z. B. wenn man irrtümlich übertitriert hat, wieder verwenden kann. Titriert wird ja nur das ferrocyanikaliumhaltige Filtrat. Dieser letztere Vorzug scheint merkwürdigerweise auch dem Urheber der Methode bislang noch entgangen zu sein, da er in der Originalabhandlung keine Erwähnung gefunden hat. Ich habe diese Manganbestimmungsmethode auch auf Roheisen, Ferromangan usw. angewendet und damit recht gute Erfahrungen gemacht, so daß ich das bisher hier geübte Volhard-Wolffsche Verfahren ganz aufgab.

Um nun wieder auf den Analysengang des Zinkerzes zurückzukommen, so bemerke ich, daß das Filtrat von Kalk nach nochmaligem Zufügen von konz. Ammoniak bis zur starken Geruchswahrnehmung nun mit einer Lösung von phosphorsaurem Ammonium 1 : 10 (das Ammoniumsalz ist hierbei dem Natriumsalz vorzuziehen) versetzt werden muß. Hierdurch fällt Mg völlig zinkfrei aus, wie auch der Kalk bei genügendem Überschuß von Ammoniak nie Zink enthält.

Man gibt einen ziemlichen Überschuß von phosphorsaurem Salz zu, da dieses nicht nur für die Magnesia, sondern auch für das später abzuscheidende Zink reichen muß.

Dann läßt man, wie auch sonst üblich, zur Abscheidung des Magnesium-Ammonium-Phosphates mindestens 6 Stunden stehen, filtriert ab und wäscht mit verd. Ammoniak aus. Weitere Behandlung der Magnesia wie üblich. Das Filtrat wird nun auf Zink „verkocht“⁶⁾, d. h. man läßt es ohne alles weitere Zutun auf dem Wasserbad, eventuell auch auf einer Asbestplatte über kleiner Flamme allmählich verdampfen, bis alles NH₃ entwichen, und aus der alkalischen Reaktion eine amphotere geworden ist, d. i. eine solche, bei der rotes Lackmuspapier gebläut und blaues gleichzeitig gerötet wird. Alsdann ist alles Zink als Zinkammoniumphosphat ausgefallen (schräger kristallischer Niederschlag), so daß im wieder ammoniakalisch gemachten Filtrat durch Schwefelammonium meist nicht eine Spur einer Trübung entsteht. Man filtriert ab, wozu bei gutlaufendem Filter nur wenige Minuten erforderlich sind und wäscht mit heißem Wasser aus, was ebenfalls sehr rasch zu gehen pflegt, da die Filter hierbei zu Ende so gut wie zu Anfang laufen. Ist die Zinklösung langsam — ohne Überhitzung des Bodens und in absolut sauberem Becherglas —

⁵⁾ Berg- u. Hüttenm. Rundschau (Gebr. Böhm, Kattowitz), V. Jahrg. 1908, Nr. 1 (S. 1 bis 6) und Nr. 2 (S. 17—23), Dr. Ernst Luehmann: Neue Methoden zur analytischen Bestimmung von Mangan, Eisen und Chrom.

⁶⁾ Diese Methode röhrt von Stone her (s. Fußnote ² oben); die Wägung des Zinks als Pyrophosphat wurde bereits von Tamme angewandt (s. denselb. Vermerk).

eingedampft, so lassen sich etwa am Glas haftende Kräckchen meist unschwer mit dem Glasstab abreiben. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so gibt man nach möglichstem Ausspülen einige Tropfen verd. HCl in das Glas, übersättigt nach fast momentan erfolgender Lösung wieder schwach mit NH₃ und stellt noch einige Minuten auf ein kochendes Wasserbad. Der Rest des Zinksalzes fällt dann fast sofort wieder aus und kann zu dem auf dem Filter befindlichen zugegeben werden.

Eventuell kann man das Verdampfen der ganzen ammoniakalischen Zinklösung über Nacht bewerkstelligen, da man außer etwa die Abscheidung beförderndem Umrühren dabei nichts zu tun hat. Bemerkt muß aber noch werden, daß die Lösung während des Eindampfens vor Zutritt von H₂S-haltiger Luft geschützt werden muß, da anderenfalls sich dem Phosphat leicht Zinksulfid beimengt. Wenn trotz der Vorzüge des „Ausköchens“ des Zinksalzes diese Methode einen Analytiker, hauptsächlich wegen der Zeitinanspruchnahme, noch nicht befriedigen sollte, so kann dieselbe auch die a. a. O. angegebene Modifikation benutzen, nach welcher die ammoniakalische zinkhaltige Lösung mit Säure bis zur amphoteren Reaktion genauestens neutralisiert und der dadurch gebildete flockige Niederschlag durch Erhitzen der ihn enthaltenden Flüssigkeit in den krystallinischen Zustand übergeführt wird.

Das Zinkammoniumphosphat wird bei ca. 100° getrocknet und dann verascht, wobei man besser den Niederschlag nach Möglichkeit erst vom Filter trennt. Nach meiner Erfahrung sind Zinkverluste beim Veraschen, wenigstens bei einiger Vorsicht, gar nicht zu befürchten. Man glüht zuerst behufs vollständiger Veraschung über der gewöhnlichen Bunsenflamme und dann noch kurze Zeit über einem brausenden (Teclu-)Brenner oder über dem Gebläse. Hierdurch geht das Salz in Zinkpyrophosphat, Zn₂P₂O₇, über, dessen Gewicht, mit 0,4291 multipliziert, die Menge des Zinks ergibt. Der Tiegel ist während des Abkühlens zu bedecken. Es kommt zuweilen vor, daß das Zinkpyrophosphat, welches sonst erst bei stärkerer Glühhitze zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmilzt, bereits bei niedrigeren Temperaturen Neigung zum Schmelzen zeigt. Es liegt dann, wie ich stets fand, eine kleine Verunreinigung durch Tonerde vor, die eventuell bei dem steten hohen NH₃-Überschuß der Flüssigkeiten in Lösung bleibt und beim Verjagen des Ammoniaks sich mit dem Zink abscheidet.

In solchen Fällen löst man das Zinkpyrophosphat in verd. HCl wieder auf, übersättigt von neuem, aber nur schwach, mit NH₃, trennt von dem ausfallenden Niederschlag und verdampft das Filtrat neuerdings unter Zusatz von etwas Ammoniumphosphat. Das sich nun ausscheidende, wie oben angegeben weiter zu behandelnde und wieder als Zinkpyrophosphat zu wägende Zinksalz ist dann absolut rein.

Zur Ergänzung möge noch bemerkt werden, daß der Schwefelgehalt der Blenden zweckmäßig durch Schmelzen mit einem Gemisch von ca. 5 Teilen entwässerter Soda und 3 Teilen chlorsaurem Kalium bestimmt wird. Letzteres verdient weitaus den Vorzug vor Salpeter, da, wie Parallelbestimmungen zeigten, die Anwesenheit von etwas unzersetztem

KClO₃ die Richtigkeit der BaSO₄-Fällung nicht merklich beeinflußt, während von salpetersaurem Salz jede Spur durch öfteres Abdampfen mit HCl entfernt werden muß.

Kohlenaure Salze und zwar außer kohlenaurem Zink, Blei und Eisenoxydul auch Carbonate von Calcium und Magnesium sind nicht nur in den Galmeiarten, sondern auch in sehr vielen Rohblenden enthalten. Die Kohlensäure wird in einem der dafür gebräuchlichen Apparate aus dem bei der Zersetzung mit H₂SO₄ eintretenden Gewichtsverluste unschwer bestimmt, sofern man vor der ersten Wägung des Apparates auch eine nicht zu geringe Menge (15—20 ccm) einer konz. Kaliummonochromatlösung in denselben gibt. Es entweicht dann keine Spur H₂S.

Bei der Analyse der Rohblenden wird man nun im Falle der Anwesenheit von Carbonaten auch bei sorgfältigster und wiederholter Bestimmung aller Basen und Säuren sowie des Schwefels vielfach nicht unbeträchtliche Differenzen gegen 100 haben. Manchmal betragen dieselben mehrere Prozente. Um nun den Sauerstoffgehalt der vorhandenen Schwermetalloxyde zu bestimmen, kocht man 1 g der Blende mit ca. 50—60 ccm 40%iger Essigsäure ca. 2 Stunden lang am Rückflußrohr, filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Das Filtrat wird mit HCl so oft zur Trockne verdampft, bis jede Spur Essigsäure verschwunden ist (sonst fällt Zn mit H₂S nieder), dann wird der Rückstand mit 2%iger HCl aufgenommen und im übrigen genau so behandelt wie oben bezüglich der HCl + HNO₃-Lösung der Blende angegeben wurde. Meist wird auch etwas Kieselsäure durch die Essigsäure extrahiert und muß also erst abfiltriert werden.

Die gelösten Anteile von Zink und Blei sind als Carbonate zu berechnen. Mangan eventuell auch, doch ist es nicht unmöglich, daß letzteres als Sulfid vorhanden ist, da sich beim Kochen mit Essigsäure sehr kleine Mengen Schwefelwasserstoff (mit Bleipapier im Anfang leicht nachweisbar) entwickeln. Kalk und Magnesia werden von Essigsäure vollständig extrahiert; das Eisen ist nach dem Ergebnis der Analysen und anschließenden Berechnungen teils als Carbonat, teils als Oxyd vorhanden. Wenn man den auf diese Weise ermittelten Sauerstoffgehalt der Schwermetalloxyde in die Analysenbilanz einsetzt, so kommt man allerdings in vielen Fällen auf eine an hundert genügend nahe heranreichende Zahl; aber bei manchen Rohblenden sowie auch bei gewissen Galmeisorten bleiben noch Differenzen bestehen, die, wie ich feststellte (in der Literatur habe ich bisher darüber nichts finden können), von einem Gehalte an chemisch gebundenem — bei 110° noch nicht, teilweise sogar erst in der Glühhitze entweichendem — Wasser herrühren. Zur Bestimmung desselben wurde die im Schiffchen abgewogene Probe im schwer schmelzbaren Rohr in einem Strom getrockneter Luft allmählich bis zum Glühen erhitzt. Das Schiffchen muß sich ganz am hinteren Ende des Rohres befinden, so daß etwa entstehende Sublimate Gelegenheit haben, sich in dem folgenden nur schwach beheizten Rohrteil niederschlagen. Bei schwefelhaltigen Erzen legt man ferner zur Absorption der SO₂ eine 20 cm lange Schicht Bleichromat oder einige Schiffchen mit Blei-

chlorid auf, um die Sauerstoffabgabe zu begünstigen. Ein Teil des Sauerstoffes wird durch die Reaktion:

$$2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$$

ausgetauscht. Die Temperatur soll nicht höher als 110° sein, da sonst das Blei verdampft. Die Abtrennung des Sauerstoffes geschieht durch Zersetzung mit HCl:

$$\text{PbO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Der Sauerstoffgehalt ist aus dem Gewicht des PbO zu berechnen.

superoxyd vor, da andernfalls im CaCl_2 -Rohr (s. nachsteh.) enthaltener kohlensaurer Kalk dadurch zersetzt werden würde. Die wasser dampf- und kohlensäurehaltige Luft (ganz werden die Carbonate dabei niemals zersetzt, aber ein Teil derselben entläßt schon bei wenigen hundert Graden seine Kohlensäure) passiert ein Chlorcalciumrohr, welches nur vom ausgetriebenen Wasser eine Gewichtsvermehrung erfahren kann. Sollte das Erz auch noch hygroskopische Feuchtigkeit enthalten, so muß man deren Betrag natürlich in Abzug bringen.

Nachstehend einige Analysen, bei denen der geschilderte Analysengang zur Anwendung kam, und die aus einer größeren Zahl als besonders prägnante Beispiele für die in obigen Ausführungen berücksichtigten Verhältnisse ausgewählt wurden.

I. Schlechtlegende (Rohblende) mit 0,10% hygroskopischem Wassergehalt.

	a) Lösung in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$	b) Extrakt- tion mit Essigsäure	Lösung d. Rückstand d. in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$	Summa b)
Rückstand	2,70	Spur	2,65	2,65
Al_2O_3	0,87	0,30	0,59	0,89
CaO	10,25	10,32	—	10,32
MgO	4,56	4,48	—	4,48
Fe.	4,97	1,63	3,33	4,96
Zn	34,80	5,80	28,92	34,72
Pb	1,80	1,70	0,09	1,79
Cd	0,20	—	0,20	0,20
Mn	0,22	0,20	—	0,20
Cu	Spur	—	Spur	Spur
S	17,87	—	17,87	17,87
CO_2	17,94	17,94	—	17,94
	96,18	42,37	53,65	96,02
Hierzu Feuchtigkeit	0,10	—	—	0,10
	96,28	—	—	96,12

Hygroskopisches Wasser	0,10%
SiO_2 , Al_2O_3	3,54%
CaCO_3	18,43% = 10,32% CaO + 8,11% CO_2
MgCO_3	9,41% = 4,48% MgO + 4,93% CO_2
PbS	0,10% = 0,09% Pb — + 0,01% S
PbCO_3	2,20% = 1,83% PbO + 0,36% CO_2 —
CdS	0,26% = 0,20% Cd — + 0,06% S
FeS_2	7,14% = 3,33% Fe — + 3,81% S
FeCO_3	1,68% = 1,04% FeO + 0,64% CO_2 (Rest) —
Fe_2O_3	1,17%
MnS	0,32% = 0,20% Mn — + 0,12% S
ZnS	43,07% = 28,92% Zn — + 14,15% S
ZnCO_3	11,22% = 7,32% ZnO + 3,90% CO_2 —
	98,64% — 17,94% CO_2 — 18,15% S

Wie ersichtlich, harmonieren die Mengen der Metalle und Oxyde einerseits und des Schwefels und der Kohlensäure andererseits nach dieser Verteilung gut miteinander; trotzdem ist immer noch eine Differenz gegen 100 von ca. 1,36% da. Beim Erhitzen zum Glühen und Auffangen des aufgetriebenen Wassers ergab sich, daß noch 0,73% Wasser (außer dem hygroskopischen) ausgetrieben wurden, so daß also die Gesamtsumme der festgestellten Bestandteile 99,37% beträgt.

II. H a l d e n - G a l m e i — lufttrocken analysiert. (Tabelle siehe S. 2285.)

Schwefel und Kohlensäure auf die Metalle und Oxyde nach a zu verteilen, ist nicht möglich. Berechnet man nach b nicht allein Kalk und Magnesia sowie das durch Essigsäure extrahierte Zink und Blei, sondern auch das gesamte Eisen, welches durch Essigsäure in Lösung ging, als Carbonate, so ergibt sich:

CaO	10,32%	entspr.	8,11%	CO_2
MgO	4,48%	"	4,93%	"
Zn	5,80	= ZnO	7,23%	"
Pb	1,70	= PbO	1,83%	"
Fe	1,63	= FeO	2,09%	"
				18,58% CO_2

Also immer noch ein Plus von 0,64% gegenüber der gefundenen Menge Kohlensäure. Danach ist anzunehmen, daß, obwohl Spateisenstein sich in manchen Blenden, z. B. der Siegerländer, in erheblichen Mengen vorfindet, im vorliegenden Falle das Eisen größtenteils nicht als Carbonat, sondern als Oxyd oder Hydroxyd vorhanden ist.

Bezüglich des Mangans habe ich es zwar oben noch unentschieden gelassen, in welcher Verbindung dasselbe vorhanden ist; ich neige jedoch wegen der erwähnten Entwicklung geringer Mengen von H_2S beim Kochen mit Essigsäure mehr der Ansicht zu, daß es sich als Schwefelmangan im Erz befindet, weil dies die einzige hier in Betracht kommende Schwefelverbindung ist, die sich in Essigsäure löst. Demgemäß ist das Mangan im nachstehenden als Sulfid berechnet.

Unter Berücksichtigung aller dieser Erwägungen ergibt sich die rationelle Zusammensetzung obiger Blende, wie folgt:

Da Schwefel in beiden Proben nicht vorhanden war, so konnten die analytisch ermittelten Gehalte an Eisen, Zink und Blei gleich auf Oxyde umgerechnet werden. Die obige Zusammenstellung zeigt jedoch, daß auch dann noch eine sehr bedeutende Differenz gegen 100 verbleibt. In beiden Fällen wurde letztere erklärt und beseitigt durch die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers. Durch Erhitzen bis zum Glühen in der früher angegebenen Weise wurden bei A 7,03%, bei B 13,65% Wasser ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Nach Abzug des oben

Sorte A: das Zn haupt- sächlich als edi. Galmei enthalt.	Sorte B: Zn vorwiegend als Kieselgalmei vorhanden		
	1. Aufschluß mit HCl + HNO ₃	2. incl. nochm. Aufschluß des Rückstandes mit Soda	%
Rückstand	7,90	49,70	43,42
Al ₂ O ₃	3,39	8,51	9,70
CaO	15,85	2,65	4,09
MgO	7,34	0,95	1,39
Fe ₂ O ₃	18,58	4,79	6,66
ZnO	11,73	17,46	17,46
PbO	1,47	0,28	1,55
CdO	Spuren	Spuren	Spuren
Mn ₂ O ₃			
CO ₂	26,18	1,72	1,72
Hygroskop.			
Wasser	1,70	8,05	8,05
	94,14	94,11	94,04

angeführten Feuchtigkeitsgehaltes verbleibt an chemisch gebundenem Wasser für A 5,33%, für B 5,60%.

Die Addition dieser Werte zu den obigen Summen ergibt als befriedigende Gesamtsumme der analytisch bestimmten Bestandteile:

bei A 99,47%, bei B 99,64%

Der bei B beim Säureaufschluß verbliebene sehr beträchtliche Rückstand wurde, wie angekündigt, durch Schmelzen mit Soda nochmals aufgeschlossen. Es ergab sich, daß er größtenteils bereits aus reiner SiO₂ bestanden hatte, trotzdem

ist der Zuwachs, den die Werte für Al, Fe, Ca, Mg und vor allem Pb aus diesem zweiten Aufschluß erfuhr, recht beträchtlich. Zink wurde bei letzterem nicht mehr aufgefunden; das Zinksilicat war also bereits bei der Behandlung mit Säure vollständig in Lösung gegangen, während das Bleisilicat offenbar dadurch nicht zersetzt wird. Die geringfügige Menge des säurelöslichen Bleies dürfte als Carbonat vorhanden gewesen sein; es würde die — in vorliegendem Falle nicht ausgeführte — Extraktion mit Essigsäure leicht darüber sicherer Aufschluß liefern können.

Auch bei Galmei A ist, da die CO₂ nicht zur Bindung des Ca, Mg, Zn und Pb hinreicht, (von Eisen ist hier ganz abzusehen, da es bei diesem bereits lange Zeit lagernden Produkte nicht wohl als FeCO₃, sondern nur als Oxyd vorhanden sein kann) als sicher anzunehmen, daß ein Teil der Oxyde an SiO₂ gebunden war. Die Sodasmelze würde wahrscheinlich auch hier aus dem Rückstande noch mehr Oxyde zur Abscheidung gebracht haben, indes darunter jedenfalls kein Zink, nach dem Ergebnis dieser Operation bei B zu urteilen.

Immerhin geht aus obenstehendem hervor, daß in allen Fällen, bei denen bei der Analyse solcher Erze ein erheblicher in Säure löslicher Rückstand verbleibt, dieser in der Sodasmelze aufgeschlossen werden muß, wenn es sich nicht lediglich um die Bestimmung des Zinks handelt. Daß aber auch für letzteres der Säureaufschluß allein nicht immer genügt, geht aus der Beobachtung von J e n s c h⁷⁾ an einer zinksilicathaltigen Blende hervor.

Referate.

I. I. Allgemeines.

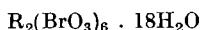
G. Tschermak. Über die Kieselsäuren. (Z. anorg. Chem. 63, 230—274. [Juni] August 1909. Wien.)

Verf. hat über diesen Gegenstand inzwischen auf der Naturforscherversammlung gesprochen. (Vgl. das ausführliche Referat a. S. 1971—1972.)

[R. 3338.]

C. James und W. F. Langlier. Die Bromate der seltenen Erden; Teil II: Die Bromate der Ceriumgruppe und von Yttrium. (Transactions Am. Chem. Society, Detroit, 29./6.—2./7. 1909; nach Science 30, 317.)

Verf. haben die reinen Bromate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Yttrium aus den reinen Sulfaten durch Behandlung mit bromsaurem Barium dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Sie haben alle die Formel



und werden bei der Erwärmung auf 100° sämtlich in ein Hydrat, enthaltend 4H₂O, umgewandelt, mit Ausnahme von Yttriumbromat, dessen Hydrat bei 100° 6H₂O enthält und Cerobromat. Bei 150° verlieren alle ihr Krystallisationswasser und werden wasserfrei, bei höherer Temperatur wurden alle unter Entwicklung von Licht und Wärme zerstört. Praseodymbromat verliert sein Krystalli-

sationswasser bereits bei 130° und zerstetzt sich bei 150°, während Cerobromat sich bei ungefähr 50° zerstetzt. In Wasserlösung entwickelt Cerobromat allmählich Sauerstoff, schlägt einen unlöslichen Rückstand nieder und läßt wahrscheinlich Ceribromat in Lösung zurück, das indessen seiner leichten Zersetzungshilfe halber nicht isoliert worden ist. Die starke wässrige Lösung des letzteren ist tatsächlich ein so starkes Oxydationsmittel, daß es explosive Verbrennung von organischen Stoffen, wie Filterpapier oder Baumwolle beim Begießen damit verursacht. Nachstehende Tabelle enthält die allgemeinen Untersuchungsergebnisse:

	Schmelz- punkt	Löslichkeit in 100 t Wasser
La ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	37,5	416
Ce ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	49	—
Pr ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	56,5	190
Nd ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	66,7	146
Sm ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	75	114
Yt ₂ (BrO ₃) ₆ · 18H ₂ O	74	168

D. [R. 3249.]

D. Strömholm und T. Svedberg. Untersuchungen über die Chemie der radioaktiven Grundstoffe. II. (Z. anorg. Chem. 63, 197—206. [Juni] Aug. 1909. Upsala.)

7) E. Jensch, diese Z. 5, 155 (1894).