



Im Anschluß an die Arbeit von Deussen und Hahn über Copaiabalsamöl (vgl. diese Z. 23, 2347 [1910]) untersuchten Schimmel & Co.⁶¹⁾ die Sesquiterpene dieses Öles. Aus den einzelnen Fraktionen wurden mit mehr oder minder großer Leichtigkeit feste Chlorhydrate erhalten, deren Hauptmenge aus 1-Cadinendichlorhydrat bestand, neben d-Caryophyllendichlorhydrat, F. 65—70°. Es kommen also im Copaiabalsamöl 1-Cadinin, inaktives α - sowie aktives β -Caryophyllen vor. In Fortsetzung seiner Sesquiterpenarbeiten fand Deussen⁶²⁾, daß das Gurjunbalsamöl durch fraktionierte Destillation sich in zwei Terpene, α - und β -Gurjungen, trennen ließ, die bei der Permanganatoxydation dasselbe Keton $C_{15}H_{24}O$, bei der Anlagerung und Wiederabspaltung von HCl dasselbe neue Sesquiterpen *Isogurjunen* lieferten. Sodann wies Deussen⁶³⁾ nach, daß das Humulen des Hopfenöles identisch ist mit dem α -Caryophyllen des Nelkenstiölöles. Die Konstanten beider Sesquiterpene waren dieselben, auch fielen die FF. der Nitrosate (161°) und der Nitrosochloride (177°) zusammen. Die letzten Arbeiten von Semmler⁶⁴⁾ (zum Teil in Gemeinschaft mit Zaaar) über die Konstitution des Santalols aus ostindischem Sandelöl ergaben, daß jener Alkohol ein Gemenge von mindestens zwei Isomeren ist, die als α - und β -Santalol bezeichnet werden. Beiden kommt die Formel $C_{16}H_{24}O$ zu; ersteres ist ein primärer, tricyclischer, einfach ungesättigter, letzterer ein primärer, bicyclischer, doppelt ungesättigter Alkohol, dessen Siedepunkt etwa 10° höher als der des ersten liegt. Sehr wahrscheinlich läßt sich das α -Isomere in das β -Isomere überführen unter Ringsprengung und Bildung einer neuen Doppelbindung. Die zur Aufklärung des Baues des α -Santalois unternommenen Arbeiten behandeln den schrittweisen oxydativen Abbau bis zur Teresantsäure, deren Konstitution bekannt war. Nachstehende Formeln mögen den Gang der Untersuchung veranschaulichen:

⁶¹⁾ Bericht Oktober 1910, 177.⁶²⁾ Liebigs Ann. 374, 105 (1910); Chem.-Ztg. 34, 921 (1910).⁶³⁾ J. prakt. Chem. N. F. 83, 483 (1911).⁶⁴⁾ Berl. Berichte 43, 1722, 1890, 1893 (1910).

Schnellmethode für Zinkbestimmung.

Von Dr. K. Voigt, Hannover.

(Eingeg. 18.10. 1911.)

Die chemischen Eigenschaften des Zinks und sein daraus folgendes Verhalten bei den analytischen Trennungsmethoden machen die vorherige Abscheidung fast aller seiner Begleiter, die sowohl bei Zinkerzen, wie bei technischen zinkhaltigen Produkten meist zahlreich zu sein pflegen, notwendig, selbst wenn man sich der titrimetrischen Bestimmungen nach Schaffner (mit Schwefelnatrium) oder Galletti (mit Ferrocyankalium) bedient.

Andererseits haben die Hütten, Fabriken und Handelsgeschäfte der Zink- und Zinkweißbranche, wie es fast stets in Technik und Handel der Fall ist, ein großes Interesse an schnellster Erlangung der Untersuchungsresultate. Demzufolge wird in der Praxis bei Zinkbestimmungen in Erzen, in Zwischen- und Abfallprodukten der Zink- und Zinkweißfabri-

kation und auch in zinkischen Produkten anderer Provenienz nicht nur relativ selten der gewichtsanalytische Weg beschritten, sondern man benutzt auch für die Titration resp. die Vorbereitung derselben meist sog. Schnellmethoden, bei denen, teilweise unter Hintersetzung großer Genauigkeit eine Reihe schnell aufeinanderfolgender Abscheidungsoperationen eine das Zink in genügend isolierter Form enthaltende Lösung liefern.

Im folgenden gebe ich eine die Zinkbestimmung noch weiter vereinfachende und abkürzende Methode bekannt, welche ich seit längerer Zeit angewendet und fortlaufend durch die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks nach der Phosphatmethode¹⁾, die sich als die bequemste und an Sicherheit der Abscheidung des Zinks als Sulfid mindestens ebenbürtige empfiehlt, kontrolliert habe. Sie entspricht danach allen Anforderungen in hervorragendem Maße. Die Abweichungen meines Verfahrens von den üblichen basieren vor allem auf der Anwendung von Aluminium (Gries) zur Abscheidung des bei allen Titrationsmethoden äußerst störend wirkenden bzw. sic direkt verhindernden Kupfers, das nur selten ganz zu fehlen pflegt, in ammoniakalischer Lösung. Diese anscheinend geringfügige Änderung hat zur wichtigen und zeitsparenden Folge, daß es unnötig ist, die Salpetersäure, welche zur Erzielung eines vollkommenen Aufschlusses und zur Oxydation ev. vorhandenen Eisenoxyduls angewendet werden muß, durch Abrauen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder durch Verdampfen zur Trockne und starkes Erhitzen des Rückstandes (letzteres ist z. B. die Methode der New Jersey Zinc Co.) zu entfernen. Bleibt die Salpetersäure in der Lösung, dann kann man aus der sauren Flüssigkeit das Kupfer weder durch Blei, noch durch Aluminium vollständig ausfällen. Auch löst sich dann Blei in der Flüssigkeit, und seine Substitution durch das die Titration nicht beeinflussende Aluminium hat zur Folge, daß in letzterem stets vorhandenes Eisen mit in Lösung geht. Da die Griesform des Aluminiums wegen der großen Oberfläche zur Erzielung einer intensiven Wirkung und behutsamen Verbrauches nötig erscheint, ein eisenfreier Gries jedoch anscheinend nicht zu erhalten ist, versuchte ich die Reduktion in ammoniakalischer Lösung und gelangte dabei zu sehr befriedigenden Resultaten, sobald ich nach der Fällung des Cu, also vor dem Abfiltrieren des mit letzterem beladenen Aluminiums einen Zusatz von schwefligsaurem Natrium gab, wodurch die anfänglich stets auftretende Oxydation des in äußerst feiner Verteilung gefällten Kupfers durch den Luftsauerstoff vermieden wurde. Die Filtrate waren dann stets absolut kupferfrei, auch bei sehr hohen anfänglichen Kupfergehalten, während andererseits unter den unten angegebenen näheren Bedingungen alles Zink in Lösung bleibt, wie sich sowohl aus den gewichtsanalytischen Vergleichsbestimmungen ergab (bei denen Al-Gries keine Verwendung fand!) wie auch aus Versuchen mit reinen Zinklösungen von bekanntem Gehalte, die diesem Verfahren unterworfen wurden, und die nach dieser Behandlung ti-

trimetrisch denselben Zinkgehalt wieder finden ließen. Die Titration geschah dann stets mit Ferrocyankalium in heißer Lösung unter Anwendung von molybdänsaurem Ammonium als Tüpfelindicator²⁾, einer Methode, die den Vorzug hat, auch dem nicht ständig mit Zinktitrationen Beschäftigten ein genaues Erkennen der Endreaktion und dadurch die Erlangung sehr genauer Resultate zu ermöglichen, während die meist üblichen Verfahren, insbesondere das in Deutschland fast durchweg gebräuchliche Schaffner sche, eine nur durch fortwährende Beschäftigung dieser Art zu erlangende und zu erhaltende Übung des Auges verlangen.

Die Ausführung der Zinkbestimmung in den Erzen, Schlacken usw. nach der von mir erprobten Methode gestaltet sich nun kurz wie folgt: Man schließt je nach dem Zinkgehalt 1—3 g der fein gepulverten Probe mit ca. 10 ccm Salpetersäure 1,2 spez. Gew. und ca. 20—30 ccm Salzsäure 1,19 spez. Gew. auf. Bei kieseläurereichen Produkten, z. B. Bleischlacken, wendet man statt des Becherglases besser eine Porzellanschale an, um mittels eines Pistilles die entstehende Kieselsäuregallerte zerreiben zu können, da anderenfalls leicht Teile unaufgeschlossener Substanz der Wirkung der Säure entzogen werden. Bei in Wasser abgeschreckten Schlacken erzielt man schon auf dem Wasserbad vollständigen Aufschluß, meist aber muß einige Zeit auf dem Sandbad gekocht werden.

Man spült dann sofort in einen 300 ccm-Kolben über und übersättigt in diesem mit 50—60 ccm konz. Ammoniak, wobei sich einerseits genügend Ammoniumsalze bilden, um alles Zink leicht in Lösung zu halten, während andererseits in einer Operation Kieselsäure, Eisen, Tonerde und Blei ausgefällt werden. Nach kurzem Aufkochen des schon beim Übersättigen sehr heiß gewordenen Kolbeninhaltens kühlte man in fließendem Wasser ab und füllt mit verd. Ammoniak (1 : 3) zur Marke auf. Nach gutem Mischen läßt man den Niederschlag absitzen, was sehr schnell zu gehen pflegt, und filtriert alsdann zweimal je 100 ccm durch ein trockenes Faltenfilter ab. Jede dieser Proben entspricht also $\frac{1}{3}$ —1 g Ausgangsstanz, je nach der gewählten Menge, und man kann nun entweder beide zur Titration nehmen und in der ersten sehr rasch und doch bereits ziemlich genau, in der zweiten darauf ganz genau das Zn titrieren, oder man verwendet die zweite Probe zur gewichtsanalytischen Kontrollbestimmung, falls eine solche noch erwünscht ist. In beiden Fällen schlägt man zunächst das Mangan durch Zugabe von genügend Bromwasser zur ammoniakalischen Flüssigkeit und Erhitzen zum Sieden nieder, filtriert jedoch nicht ab, sondern fällt für die gewichtsanalytische Bestimmung (siehe hierüber diese Z. 22, 2282, Absatz 3 [1909]) den etwa vorhandenen Kalk gleich mit kohlensaurem Ammonium, im Filtrat nach Abkühlung die Magnesia mit phosphorsaurem Ammonium und scheidet aus deren Filtrat das Zink durch Verkochen des Ammoniaks ab, während für die titrimetrische Bestimmung zu der das Mangansuperoxydhydrat suspendiert enthaltenden ammoniakalischen Lösung Alu-

¹⁾ Siehe diese Z. 22, 2280 ff. (1909): Voigt, Über die Bestimmung des Zinks und die Analyse von Zinkerzen.

²⁾ Siehe diese Z. 23, 2355 (1910): Korte, Die quantitative Untersuchung des Neusilbers u. dgl. Legierungen.

miniumgries (1 g genügt gewöhnlich) gegeben und mit kleiner Flamme so lange im schwachen Sieden erhalten wird, bis nach wenigen Minuten das etwa vorhandene Kupfer (was man an der Farbe der Flüssigkeit unschwer erkennt) ausgefällt ist. Man fügt dann ca. 5 ccm einer Lösung von schwefligsaurem Natrium (1 : 4) und einige Kubikzentimeter verd. Ammoniak hinzu, erhitzt nochmals bis zum Sieden und filtriert sofort ab, indem man zum Überspülten auf das Filter und Auswaschen ebenfalls eine vord. ammoniakalische Natriumsulfatlösung benutzt. Das Filtrat, welches bei Einhaltung bestimmter Ammoniakkonzentrationen ev. auch zur Titration nach Schaffner benutzt werden kann, wird bei der von mir bevorzugten Arbeitsweise mit Salzsäure neutralisiert und dann mit 10 ccm verd. HCl (1 : 3) im Überschuß versetzt. Man achte darauf, daß man stets ungefähr dasselbe Flüssigkeitsvolumen zum Titrieren verwendet (ca. 150 ccm), ev. ist mit Wasser zu verdünnen.

Nach dem Erhitzen bis annähernd zum Siedepunkte ist die Lösung fertig zum Titrieren, welches bei dem an oben angegebenen Orte des näheren beschriebenen Verfahren unter Verwendung einer Lösung von 21,63 g Kaliumferrocyanid und 14 g kryst. Natriumsulfat zum Liter geschieht. Als Tüpfelreagens, welches in den Vertiefungen einer weißen Porzellanplatte sich befindet, dient zweckmäßig eine Lösung von 9 g Ammoniummolybdat im Liter, welche übrigens nur bei Anwesenheit von freier Salzsäure mit Kaliumferrocyanid die charakteristische tief rotbraune Färbung gibt.

Ich bemerke hierzu, daß sehr häufig von vornherein gelbliche Färbungen im Reagens beim Hinzufügen der zu titrierenden Lösung entstehen; diese sind aber leicht dadurch von der Endreaktion zu unterscheiden, daß sie bei weiterem Zusatz der Ferrocyanatkaliumlösung zur Zinklösung an Intensität nicht zu-, sondern meist, besonders gegen den Endpunkt der Ausfällung hin, wenn in der titrierten Flüssigkeit sich eine bläulichgrüne Farbnuance einzustellen pflegt, sogar abnehmen; worauf dann plötzlich bei geringem Überschuß von Ferrocyanatkaliumpotassium der braune sich bei jedem Zehntel Kubikzentimeter sehr deutlich verstärkende Endfarbton auftritt.

Was nun die Genauigkeit dieser Schnellmethode des näheren angeht, so ergab zunächst bei ausschließlich gewichtsanalytischer Bestimmung die Untersuchung zweier zinkärmer und sehr eisenreicher Schlacken folgende Resultate:

I. II.

Ausführliche Analyse	Zn 3,80%	2,55
Schnellanalyse	Zn 3,71%	2,43

Es ist hieraus zu entnehmen, daß die nur einmalige Eisenfällung bei dem erheblichen Ammoniakgehalt der Auffüllung keinen bedeutenden Fehler im Resultat zur Folge hat, besonders da die Volumanspruchnahme des in der Flüssigkeit belassenen Eisen- usw. Niederschlages dem entgegenwirkt. Bei der Titration kommt nun noch hinzu, daß zur deutlichen Erkennung des Umschlages ein kleiner Überschuß der Ferrocyanatkaliumlösung nötig ist, nämlich bei 150 ccm Flüssigkeit ca. 0,25 ccm, wie aus Vergleichen mit dest. Wasser hervorging. Wird dieser Überschuß nicht in Abrechnung gebracht, so erhält

man bei Anwendung der Titration mit obiger Schnellmethode meist sogar ein kleines Mehr an Zink, welches natürlich besonders in Erscheinung tritt bei sehr zinkarmen Materialien, wobei die Differenzen zwischen gewichtsanalytischer und maßanalytischer Bestimmung gelegentlich auf ca. 0,5% steigen. Mit Einrechnung solcher Fälle ergab sich bei 50 Schlacken von 10,50—0,48% Zinkgehalt die durchschnittliche Abweichung zu 0,36% Zn, um welchen Betrag also das Titrationsresultat höher war.

	Prozentgehalt an Kieselsäure, Eisen, Mangan, Blei und Kupfer	Zn-Gehalt in % ge- wichts- ana- lytisch	titri- me- trisch
1) Australische Rohblende	SiO ₂ 12,80% Fe 5,62% Mn 0,32% Pb 3,58% Cu 0,26%	a) 45,54 s) 45,42	45,00
2) Geringe Zinkblende (roh) von Oberschlesien	SiO ₂ 0,97% Fe 28,00% Mn Spur Pb 4,24% Cu —	a) 17,67	17,75
3) Komplexes Erz (ungeröstet)	SiO ₂ 6,83% Fe 30,77% Mn — Pb 5,54% Cu 0,64%	a) 10,57	10,39
4) Komplexes Erz (and. Herkunft) geröstet	SiO ₂ 23,98% Fe 22,02% Mn — Pb 0,85% Cu 1,64%	a) 20,42	20,90
5) Abbrände	SiO ₂ 12,72% Fe 40,38% Mn — Pb 0,58% Cu —	a) 10,29	10,50
6) Verzinkereindrückstände	SiO ₂ 2,89% Fe 0,77% Mn — Pb 1,82% Cu —	a) 66,30	65,85
7) Räumasche	SiO ₂ 39,31% Fe 7,88% Mn 0,46% Pb 3,43% Cu 0,29%	a) 5,18	5,40
8) Flugstaub vom Abrösten zinkhaltiger Erze	SiO ₂ 6,20% Fe 3,74% Mn Spur Pb 4,30% Cu —	a) 18,05	18,03
9) Technisch. (roh.) Zinkoxyd	SiO ₂ 1,75% Fe 0,57% Mn — Pb 3,39% Cu —	a) 69,36	69,35
10) Metallurgische Endschlacke	SiO ₂ 41,29% Fe 30,58% Mn — Pb Spur Cu 0,50%	a) 1,43 s) 1,74	1,27

Es sei noch erwähnt, daß nach Lage der Sache die Titrationsergebnisse stets viel früher vorlagen als die gewichtsanalytischen Bestimmungen, selbst wenn letztere ebenfalls in den nach der Schnellmethode erhaltenen Lösungen vorgenommen wurden. Infolgedessen war jede Beeinflussung des Urteils bei Titrieren ausgeschlossen, die übrigens bei der großen Deutlichkeit der Endreaktion an sich schon unwahrscheinlich ist.

In der Tabelle S. 2197 gebe ich noch eine Zusammenstellung von Resultaten, die bei der Analyse verschiedener zinkhaltiger Materialien einerseits nach ausführlicher, andererseits nach der beschriebenen Schnellmethode erhalten wurden, welche letztere von mir nunmehr bereits bei mehr als 200 Proben angewandt wurde. Die Behandlung mit Aluminium wurde in allen Fällen, auch bei anscheinender Abwesenheit von Kupfer, durchgeführt.

In der Rubrik, betr. den gewichtsanalytischen Zinkgehalt, bedeutet a), daß das betreffende Resultat bei ausführlichem und s), daß dasselbe bei dem geschilderten abgekürzten Analysengang erhalten wurde.

Die Resultate der Zinkbestimmungen in der bisherigen Praxis zeigen untereinander vielfach ganz erhebliche Abweichungen. Es ist handelsüblich, bei Erzen Differenzen bis zu 1% zuzulassen, und ich

selbst konnte beim Vergleich angegebener Analysen mit eigenen genauen gewichtsanalytischen Bestimmungen bei ersteren Fehler von 1,5 bis über 2% konstatieren. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse können die Ergebnisse der im vorstehenden besprochenen Methode nicht anders als sehr zufriedenstellend bezeichnet werden. Auch ist dieselbe einfach und gewährt eine namhafte Zeitersparnis.

[A. 183.]

Über Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmassen.

(Zu meinem Aufsatze Heft 44, S. 2099.)

In den einleitenden Worten, welche die Gewinnung synthetischen Kautschuks aus Isopren betreffen, ist neben den Namen Hofmann auch der Name Coutelle zu setzen. Herr Dr. C. Coutelle war Mitarbeiter des Herrn Dr. Hofmann und er hatte a's solcher einen wesentlichen Anteil an den Erfolgen der angedeuteten Arbeiten der Elberfelder Farbenfabriken.

Ein bedauerliches Verschulden hat veranlaßt, daß die Nennung des Namens Coutelle unterblieb.

Prof. Dr. C. Kippenberger.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten von Amerika. Der Bergbau auf Felsphosphat zu Düngzwecken zeigte i. J. 1910 eine erhöhte Tätigkeit mit einer größeren Ausbeute als in allen früheren Jahren. Die Gewinnung stellte sich auf 2 654 988 tons (zu 1016 kg) gegen 2 330 152 tons i. V.; aber die Preise gingen zurück, so daß sich der Wert der letztjährigen Förderung auf insgesamt 10917 000 (1909: 10 772 120) Dollar stellte. Versandt nach dem Auslande wurden 1 083 037 (1 020 556) tons. In den Vereinigten Staaten bestehen zurzeit fünf in Ausbeutung befindliche Phosphatfelder, nämlich — der Höhe der Ausbeute nach geordnet — die von Florida, Tennessee, Südcarolina, Arkansas und Idaho-Wyoming-Utah. In Florida werden bei der starken Ausbeutung die (noch immer bedeutenden) Vorräte wohl recht bald erschöpft sein. In Südcarolina wird seit 1868 Phosphat abgebaut, seit 1889 ist die Förderung fast ständig zurückgegangen. Arkansas enthält nicht ausgedehnte Lager, wohl aber der Bezirk von Idaho-Wyoming-Utah und an zweiter Stelle Tennessee. Die Förderung von Phosphat im letzten Jahrzehnt stellte sich folgendermaßen — Menge in 1000 tons (Wert in 1000 Doll. in Klammern): 1901: 1484 (5316), 1902: 1490 (4693), 1903: 1582 (5319), 1904: 1874 (6581), 1905: 1947 (6763), 1906: 2081 (8579), 1907: 2265 (10 653), 1908: 2386 (11 399), 1909: 2330 (10 772), 1910: 2655 (10 917). (Nach Bradstreet's.)

—l. [K. 788.]

Nach Angabe des Geological Survey in Washington wurden in den Vereinigten Staaten i. J.

1910 von amorphem Graphit, der namentlich zur Düngerfabrikation gebraucht wird, 35 945 tons (zu 907 kg) i. W. von 81 443 Doll. und an kristallinem Graphit 5 590 592 Pfd. (2 795 tons) i. W. von 295 733 Doll. gewonnen. Die Herstellung von künstlichem Graphit in Niagara Falls, die seit einer Reihe von Jahren durchschnittlich 6 Mill. Pfund betrug, steigerte sich i. J. 1910 auf 13 149 000 Pfd. i. W. von 945 000 Doll. Die Einfuhr von Graphit erfolgte hauptsächlich aus Ceylon und Mexiko und war annähernd ebenso groß wie im Vorjahr. Eingeführt wurde Graphit für 1 872 592 Doll., während der Gesamtwert des im Inlande gewonnenen natürlichen und künstlichen Graphits sich auf 1 322 176 Doll. stellte. Die Nachfrage nach Graphit in den Vereinigten Staaten ist zweifellos im Steigen begriffen; der Mehrbedarf wird hauptsächlich durch Steigerung der inländischen Förderung gedeckt. Einheimischer Schuppengraphit ersetzt zum Teil den Graphit aus Ceylon bei Herstellung von Tiegeln für die Metallindustrie. (Nach The Iron Age.) —l. [K. 789.]

Serbien. Die Einfuhr von Gerbstoff-ausügen und Gerbstoffen nach Serbien ist einem Berichte des Kaiserl. Konsulates in Belgrad zufolge gewaltig gestiegen, nämlich von 79 449 Dinar i. J. 1909 auf 193 345 Dinar. Der Anteil Deutschlands stieg von 14 869 auf etwa 50 000 Dinar, derjenige Österreich-Ungarns von 35 130 auf 122 173 Dinar. Durch intensivere Bearbeitung der serbischen Abnehmer und mehr Entgegenkommen in bezug auf Kreditgewährung usw. dürfte es den deutschen chemischen Werken gelingen, ihren Anteil an dieser Einfuhr noch zu ver-