

Systems Vorzüge gegenüber, und welche sind dies eventuell?

Die Propaganda legt besonderen Nachdruck darauf, daß sämtliche Säure mit einer Konzentration von 60° Bé. gewonnen werde. Darin kann ich keinen Vorzug erblicken, denn das gleiche Resultat läßt sich auch im Kammersystem erreichen, besonders bei heute üblichem heißgehenden Glover. Aber ich habe sogar ein System gesehen, welches einen 18 m langen, also Wärme vergeudenden Kanal zwischen Öfen und Glover besitzt und trotzdem seine ganze Produktion als Gloversäure von 60° Bé. lieferte. Ob eine solche Arbeitsweise besonders vorteilhaft ist, mag außerhalb der Erörterung bleiben.

Innig verknüpft mit dieser Gewinnung der Säure von 60° Konzentration ist die bekannte Tatsache, daß die gesamte Produktion als unreine Säure von der Qualität der Gloversäure erhalten wird. Damit aber beschränkt sich ihr Absatzgebiet im wesentlichen auf die Superphosphatindustrie; und auch da ist noch zu erwägen, daß der höhere Eisengehalt, den man im Rohphosphat perhorresziert, die Qualität des Superphosphats nachteilig beeinflußt.

Eine andere Frage, über die jedoch heute noch kein abschließendes Urteil gefällt werden kann, ist die der Reparaturen. Wahrscheinlich ist immerhin, daß die mit Schamotte gefüllten Türme und die für die Säurezirkulation außerdem nötige Einrichtung häufiger Reparaturen erleiden und zu Betriebsstörungen Anlaß geben werden als leere Kanümen.

So bleibt m. E. nur ein Vorzug des Turmsystems übrig, der rückhaltlos anerkannt werden muß, nämlich die Tatsache, daß dasselbe weniger Raum beansprucht als das Kammersystem. Bei beschränkten räumlichen Verhältnissen wird also, falls kein Wert auf Reinheit der Säure gelegt zu werden braucht, das Opelsche Turmsystem vor dem Kammersystem den Vorzug erhalten.

Wenn ich bei meiner vergleichsweisen Berechnung der Gestehungskosten nicht zu einem günstigeren Urteil für das Opelsche System gelangt bin, so ist dies nicht etwa die Folge voreingenommener Behandlung. Ich habe Hartmanns Angaben anstandslos akzeptiert und mich bemüht, meine Untersuchung so unparteiisch und gewissenhaft als möglich auszuführen und sehe mit lebhaftem Interesse den Einwänden und Ergänzungen entgegen, die etwa von anderer Seite geltend gemacht werden können, und die dann wohl zu einer endgültigen Klarstellung des aktuellen Themas „Turmsystem und Kammersystem“ Veranlassung geben werden. [A. 223.]

## Schnellmethode für Zinkbestimmung.

Von Dr. K. Voigt, Hannover.

(Eingeg. 8.1. 1912.)

In dieser Z. 24, 2471 (1911) bringt V. Ha Breidter, Trooz, gegen meine unter obigem Titel in der Z. 24, 2195 ff. (1911) veröffentlichte Methode der Zinkbestimmung den Einwand vor, daß dabei

wegen der Rückbildung von Zinksilicat bei Anwesenheit hydratischer Kieselsäure weniger Zink gefunden würde als vorhanden sei. Diese Behauptung entbehrt der tatsächlichen Begründung, wie für den aufmerksamen Leser bereits aus meinen damaligen Angaben hervorgeht. In beiden Spalten der Seite 2197 meiner Veröffentlichung sind Resultate angegeben, die bei aussführlichem Analysengang, worunter ich auch die vorherige Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  durch Abdampfen, Erhitzen auf 120° und Wiederaufnehmen mit HCl verstehe, erhalten wurden. Diese Resultate zeigten keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den an gleicher Stelle angegebenen Ergebnissen meiner Schnellmethode, obwohl in den meisten Fällen bedeutende Mengen durch Säure aufschließbarer Silicate vorhanden waren. Ferner enthielten die mehr als 150 von mir nach meiner Schnellmethode untersuchten Schlacken zuweilen nur wenige Zehntel und selten mehr als wenige Prozente an Zink, dagegen stets 30–40% an „löslicher“ Kieselsäure, so daß der, wie a. a. O. angegeben, unter Zuhilfenahme von Porzellanschale und Pistill bewirkte Aufschluß eine steife Gallerte bildete.

In diesen zahlreichen, für die Rückbildung von Zinksilicat so günstigen Fällen hätte, wenn die Ausführungen von Ha Breidter zutreffend wären, die beim direkten Einspülen des Aufschlusses in den Maßkolben, Übersättigen mit Ammoniak, Auffüllen und Filtrieren erhaltene Lösung überhaupt kein Zink mehr enthalten können. Statt dessen war nicht nur solches vorhanden, sondern auch in derselben Menge, welche „ausführliche“ Analysen anzeigen. Wie ich des weiteren erklärte, ist dies Zink nicht nur „titriert“, sondern auch bei den fortlaufend ausgeführten Kontrollanalysen als phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak in Substanz abgeschieden worden, so daß jede Täuschung ausgeschlossen ist.

Demnach kann, entgegen der Ha Breidterschen Ansicht, von einer Rückbildung von Zinksilicat und Eingehen desselben in den gebildeten Niederschlag von Kieselsäure, Eisenoxyhydrat, Tonerde und Bleihydroxyd, also von einem Zinkverlust bei meiner Schnellmethode nicht die Rede sein.

Wodurch nun der Gegensatz zwischen den früheren Ha Breidterschen Versuchen und meinen jetzigen, zweifellos feststehenden Ergebnissen herverufen ist, läßt sich natürlich ohne eingehende experimentelle Prüfung, wozu es mir jetzt an Zeit fehlt, nicht genau sagen. Immerhin glaube ich, auf die Ursache einen Schluß machen zu können, der nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt bleiben dürfte.

Arbeitet man nämlich titrimetrisch nach Schaffner, so ist ein großer Überschuß an Ammoniak zu vermeiden, weil sonst die Erkennung des Schwefelnatriumüberschusses erschwert resp. unmöglich wird. Nach der von Ha Breidter angeführten und offenbar auch bei seinen Versuchen ständigen befolgten Vorschrift wird daher nach „Übersättigung“ der sauren Erzlösung mit Ammoniak der Kolbeninhalt mit Wasser aufgefüllt, während bei meiner Methode zur Auffüllung Ammoniak 1 : 3 (auch konzentrierteres schadet nicht) Verwendung findet.

Offenbar verhindert dieser große Ammoniaküberschuß, den ich bei der von mir vorgezogenen Titration mit Ferrocyanikalium anwenden kann, da hierbei vor dem Titrieren mit HCl angesäuert wird und Ammoniumsalze keinen schädlichen Einfluß ausüben, das Eingehen von Zink in den Niederschlag. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß das von mir zunächst allerdings aus anderen Gründen vorgeschriebene Aufkochen des Kolbeninhaltes die zinklösende Wirkung des Ammoniaks unterstützt.

Dem von mir bei Zinkbestimmungen stets angewandten großen Ammoniaküberschuß dürfte es wohl auch zuzuschreiben sein, daß ich bei der Magnesiaabscheidung mittels phosphorsaurem Ammonium nie ein Mitreißen von Zink konstatieren und daher die Phosphatmethode (s. diese Z. 22, 2282 [1909]) für gravimetrische Zinkbestimmung empfehlen konnte, während Ha Breidter<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Z. 5, 169 (1892) linke Spalte.

sowie Blum<sup>2)</sup> bei der ganz analogen Manganfällung gegenteilige Erfahrungen machten.

Auf Grund meiner zahlreichen Versuche konstatiere ich jedenfalls wiederholt, daß meine Schnellmethode, die eine sehr wesentliche Zeitersparnis gewährt, in bezug auf Genauigkeit der Resultate den Vergleich mit anderen Verfahren zur Zinkbestimmung nicht zu scheuen braucht. Auch von anderer Seite, z. B. von Prof. Vermaes, Delft, ist, wie ich einer Zuschrift desselben entnehme, bei eingehender Prüfung meiner Methode gefunden worden, daß dieselbe allen Ansprüchen an Genauigkeit für technische Zwecke genügt. Ich kann deshalb Ha Breidter nur empfehlen, über meine Methode erst zu urteilen, nachdem er sie unter genauer Einhaltung meiner Vorschrift praktisch erprobt hat. Zweifellos ist dieser Weg richtiger als das Theoretisieren auf Basis von Versuchen, die unter ganz anderen Gesichtspunkten und Bedingungen ange stellt wurden. [A. 4.]

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1892, 60.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Der Metallmarkt im Jahre 1911.** Dem Jahresbericht der Firma Aron Hirsch & Sohn, Halberstadt, entnehmen wir die folgenden Ausführungen. Danach hatte das Geschäft in der ersten Hälfte des Jahres unter der unsicheren politischen Lage zu leiden, und mangels Vertrauen setzte nirgends ein andauerndes, lebhaftes Kaufen ein, sondern der Geschäftsgang war leblos und schleppend, und der Konsum deckte im allgemeinen nur den nächsten Bedarf. Als im Herbst in den politischen Verhältnissen eine Klärung eintrat, und man wieder mehr Vertrauen und Zuversicht für eine friedliche Lösung der Differenzen gewann, wurde das Geschäft lebhafter, und es boten sich allgemein bessere Aussichten für die wirtschaftliche Lage. Auch in Amerika hatten politische Beunruhigungen durch Verfolgung der Trusts und Agitation für Tarifänderungen störend gewirkt. Gegen Jahresende ist jedoch eine entschiedene Besserung der Verhältnisse, insbesondere in der Eisen- und Stahlindustrie, zu verzeichnen, was auch in einer besseren Stimmung und gefestigten Tendenz der Fondsbörsen zum Ausdruck kam.

Das Gleiche trifft auch auf Kupfer zu. Die sich seit Oktober ständig bessernde Kupferstatistik sowohl in Amerika als auch in Europa förderte die Belebung des Marktes und veranlaßte ein erhebliches Steigen der Preise. Auch im verflossenen Jahre ist der Verbrauch wieder erheblich gewachsen; besonders Deutschland weist eine starke Zunahme auf. Die Einfuhr von den Vereinigten Staaten nach Deutschland allein war bis Ende November 155 678 t gegen 143 268 t während des gleichen Zeitraumes 1910. Die Preise waren bis zum November erheblichen Schwankungen nicht unterworfen. Erst im November trat eine lebhafte Preisbewegung ein,

die bis zum Jahresende anhielt; der Höchstpreis war um etwa 20 M per 100 kg höher als der niedrigste Preis im Berichtsjahre.

E k l e k t r o l y t k u p f e r notierte in Deutschland im Januar etwa 118,50—119 M, fiel bis April auf etwa 113,75 M und stieg nach geringen Avancen im Sommer seit November bis zum Jahresende auf 132,50 M die 100 kg frei Nordseehafen.

Wenn wir die bis jetzt erst für die ersten elf Monate des vergangenen Jahres vorliegenden Zahlen um ein Elftel erhöhen, so erhalten wir folgende Zusammenstellung des deutschen Verbrauchs:

	1908 t	1909 t	1910 t	1911 t
Einfuhr . .	184 020	187 826	211 522	220 850
ab Ausfuhr	17 712	16 436	18 614	19 263
	166 308	171 390	192 908	201 587
Deutsche Produktion	31 187	31 009	35 360	36 000*)
	197 495	202 399	228 268	237 587

Nach Abzug der Einfuhr von kupferhaltigen Schwefelkiesen usw., die bereits in der Produktionsziffer mit aufgeführt sind, und der Lagervorräte in Hamburg ergibt sich als inländischer Verbrauch: 187 127 t 184 499 t 212 268 t 232 487 t\*).

Mithin weist der deutsche Verbrauch für 1911 eine Steigerung von etwa 20 000 t gegen 1910, von 38 000 t gegen 1909 und von 45 000 t gegen 1908 auf.

Die A u s f u h r von Kupfer aus den Vereinigten Staaten während der letzten 7 Jahre nach Europa betrug 239 863, 205 460, 228 836, 290 243, 305 440, 322 513 und 331 635 t.

Der Verbrauch in den Vereinigten Staaten in den letzten 5 Jahren betrug: 214 120, 214 734, 314 755, 334 565 und 318 300 t.\*)

<sup>1)</sup> Wir haben sämtliche Ziffern, die auf Schätzung beruhen, mit einem \* bezeichnet.