

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die analytische Bestimmung des Zinks als Oxyd, Silicat, Ferrit, Sulfat und Sulfid.

Von Prof. Dr. V. TAFEL und G. SILLE,

Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 29. Juli 1930.)

Die Frage, in welcher Form das Zink in den Zwischen- und Abfallprodukten der trockenen Zinkgewinnung, also vor allem in Röstblenden und Räumaschen, vorliegt, ist auch heute noch stark umstritten. Wir besitzen zwar eine gute Methode, um Zink zu bestimmen, das als wasserlösliches Sulfat und als in einer ammoniakalischen Ammonchloridlösung<sup>1)</sup> lösliches Oxyd vorhanden ist; für Zinksilicat, -ferrit und -sulfid fehlten jedoch bisher spezifische Lösungsmittel. Zweck vorliegender Arbeit war es, solche, wenigstens für zwei dieser Verbindungen, zu finden, so daß die Menge der dritten aus der Differenz gegenüber dem Gesamtgehalt an Zink berechnet oder direkt im Rückstand ermittelt werden kann<sup>2)</sup>.

Die Aufgabe bestand also darin, zunächst für Zinksilicat ein Lösungsmittel zu finden, welches weder Zinkferrit noch Zinksulfid löst, und ferner ein solches, welches eine Trennung des als Ferrit und Sulfid vorliegenden Zinks gestattet.

#### Ausgangsmaterialien.

Da wir gezwungen waren, unsere Ausgangsmaterialien, soweit es sich um Zinksilicat und Zinkferrit handelt, künstlich herzustellen, mußten wir uns über die Zusammensetzung dieser Produkte im klaren sein. Über die des Zinkferrits und seine Herstellung wurde bereits früher<sup>3)</sup> berichtet; es konnte dort festgestellt werden, daß bei Gegenwart eines Überschusses von ZnO und bei der Temperatur der Muffel nur ein Ferrit,  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , entsteht.

Die zu den Löslichkeitsuntersuchungen verwendeten Ferrite hatten folgende Zusammensetzung:

Ferrit Nr.	ZnO %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ %
1	32,78	68,17	97,1
2	33,00	66,01	97,7
3	32,18	67,00	95,3
4	28,67	69,63	84,9

Um zu ermitteln, mit welcher Silicierungsstufe man es bei dem bei den Temperaturen des Röst- und Muffelofens entstehenden Zinksilicat zu tun hat, wurde chemisch reines Zinkoxyd (Kahlbaum) mit chemisch reinem Siliciumdioxid innig gemischt und längere Zeit auf 1200 bis 1300° erhitzt. Nach Herauslösen von nicht gebundenem ZnO mittels Musprattscher Lösung ergaben sich dabei Produkte von folgender Zusammensetzung:

Silicat Nr.	ZnO %	$\text{SiO}_2$ %	Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{ZnO}$	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ %
1	68,64	29,56	0,58 : 1,00	94,0
2	65,84	32,12	0,66 : 1,00	90,1
3	63,78	34,48	0,73 : 1,00	87,3
4	68,06	31,20	0,62 : 1,00	93,2

<sup>1)</sup> Sogen. Musprattsche Lösung, bestehend aus 320 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 640 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$  (spez. Gew. 0,9) und 1040 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2)</sup> Auf die Bestimmung des als Aluminat(-Zinkspinell) vorliegenden Zinks wurde vorläufig verzichtet, da es wohl in den weitaus meisten der hier in Betracht kommenden Fälle eine durchaus untergeordnete Rolle spielt.

<sup>3)</sup> Tafel u. Grosse, Die Reduzierbarkeit des Zinkferrits, Metall u. Erz 1929, 355.

Da die Verhältniszahlen  $\text{SiO}_2 : \text{ZnO}$  für Silicat 1—3 kein einheitliches Bild ergaben, wurde — in der Annahme, daß vollständige Umsetzung noch nicht erzielt sei — in einem Falle die Behandlung mit überschüssigem ZnO in der Hitze mehrmals wiederholt; man erhielt trotzdem auch dann schließlich ein Produkt (Silicat Nr. 4) mit nicht mehr als 68,06% ZnO (Molverhältnis 0,62 : 1,00); dies würde der Formel  $5\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2$  entsprechen. Da ein solches Silicat jedoch gegenüber den bekannten Silicaten anderer Metallbasen eine vollkommene Sonderstellung einnehmen würde, und da nach Behandlung mit Musprattscher Lösung eher mit einem Überschuß an freier Kieselsäure als an freiem Zinkoxyd gerechnet werden muß, so ist anzunehmen, daß das unter diesen Umständen, d. h. bei Muffeltemperatur und ZnO-Überschuß, entstehende Silicat die Zusammensetzung  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  (analog dem Eisensilicat  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) besitzt. Unsere Annahme wird wesentlich gestützt durch die weiter unten angeführten Laugeversuche; diese lassen erkennen, daß das Verhältnis von gelöstem  $\text{SiO}_2$  zu gelöstem ZnO stets um das Verhältnis 1,00 : 2,00 schwankt (s. Tab. 3). Die Annahme eines Singulosilicates deckt sich auch mit der bereits früher von anderer Seite<sup>4)</sup> gemachten Beobachtung, daß die Schwermetallbasen, von abnormen Temperaturverhältnissen abgesehen, Singulosilicate bilden<sup>5)</sup>.

Da die Silicate 1—4 nach dieser Voraussetzung als Verunreinigung lediglich überschüssige  $\text{SiO}_2$  (wie die Ferrite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) enthalten, so trugen wir kein Bedenken, sie bei den folgenden Laugeversuchen zu verwenden.

Als Zinksulfid wurde verwendet: „chemisch reines“ ZnS (Kahlbaum) nach Behandlung mit Musprattscher Lösung; es enthielt dann 63,13% Zn, was einem ZnS-Gehalt von 94,10% entspricht. Ferner ein besonders reiches Flotationsprodukt der Bleischleygrube (Giesche) mit 60,36% Zn entsprechend 89,97% ZnS und Christophit mit 33,72% Zn entsprechend 50,26% ZnS.

Die Zinkbestimmungen erfolgten durchweg nach der vom Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute empfohlenen Galetti-schen Methode.

#### Trennung des Zinksilicates von Zinkferrit + Zinksulfid.

Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Löslichkeit in Natronlauge und Kalilauge, in denen nach einer Angabe aus der Industrie Zinksilicat allein löslich sein soll. Die Behandlung erfolgte (mit einer Ausnahme) durch Rührlauge in der Siedehitze. Ein Kontrollversuch, bei welchem das Silicat mit dem Lösungsmittel (KOH) kalt über Nacht stehengelassen wurde, ergab keinen Unterschied in der Löslichkeit.

Wie aus den Ergebnissen (Tab. 1 u. 2) hervorgeht, ist die Löslichkeit von Zinksilicat in diesen Lösungen verschiedenster Konzentration und bei verschiedenem Mengenverhältnis gering; jedenfalls bilden sie kein spezifisches Lösungsmittel für Zinksilicat.

<sup>4)</sup> H. Lang, Engin. Mining Journ. 121, 485 [1926].

<sup>5)</sup> Eine weitere Bestätigung auf Grund von Röntgenuntersuchungen s. Pabst in Ztschr. physikal. Chem., Abt. A. 142, 227—232 [1930].

Tabelle 1.  
Löslichkeit von Zinksilicat in Natronlauge.

Ausgangsmaterial	Einwaage g	Lösungsmittel		Behand- lungs- dauer min	Zn gelöst % des Vorlaufs
		Konzen- tration	Menge cm <sup>3</sup>		
Silicat Nr. 1 . . . . .	0,5000	n/10	150	10	12,7
Rückstd. v. vor. . . . .		n/10	150	10	12,7
" " " " " " . . . . .		n/10	150	10	5,4
" " " " " " . . . . .		n/10	150	20	7,4
Silicat Nr. 2 . . . . .	0,7500	n	200	30	1,4
Rückstd. v. vor. . . . .		2n	200	240*)	3,4
Silicat Nr. 2 . . . . .	0,2500	4n	200	30	4,8
Silicat Nr. 1 . . . . .	0,5000	4n	150	10	15,9
Rückstd. v. vor. . . . .		8n	150	10	14,9
" " " " " " . . . . .		8n	150	10	15,1

\*) Auf dem Sandbad ohne Rühren erhitzt.

Tabelle 2.  
Löslichkeit von Zinksilicat in Kalilauge.

Ausgangsmaterial	Einwaage g	Lösungsmittel		Behand- lungs- dauer min	Zn gelöst % des Vorlaufs
		Konzen- tration	Menge cm <sup>3</sup>		
Silicat Nr. 3 . . . . .	0,5000	n/10	200	30	2,7
Rückstd. v. vor. . . . .		n/10	200	30	2,7
" " " " " " . . . . .		n/10	200	30	2,7
Silicat Nr. 4 . . . . .	0,5000	n/10	150	720	2,1*)
Silicat Nr. 4 . . . . .	0,5000	n/10	150	15	2,1
Silicat Nr. 4 . . . . .	0,5000	n/10	150	30	2,6
Silicat Nr. 3 . . . . .	0,5000	n	200	30	2,7
Rückstd. v. vor. . . . .		n	200	30	2,7
" " " " " " . . . . .		n	200	30	2,7
Silicat Nr. 3 . . . . .	0,5000	3n	200	30	2,7
Rückstd. v. vor. . . . .		3n	200	30	5,5
" " " " " " . . . . .		3n	200	30	4,1

\*) In der Kälte behandelt.

Die Versuche wurden dann, und zwar mit gutem Erfolg, mit Essigsäure verschiedener Konzentration durchgeführt. Essigsäure wurde gewählt, weil sie von allen hier in Betracht kommenden Säuren den geringsten relativen elektrolytischen Dissoziationsgrad besitzt (nach Ostwald 1,4% des der Salzsäure, beides n/10) und daher zu erwarten war, daß ihre lösende Wirkung auf

Tabelle 3.  
Löslichkeit von Zinksilicat in Essigsäure.  
(Silicat Nr. 3; Einwaage je 0,5000 g.)

Lösungsmittel		Behand- lungsdauer min	Zn gelöst		SiO <sub>2</sub> gelöst % des Vorlaufs als 2 ZnO·SiO <sub>2</sub>	Molverhältnis in der Lösung ZnO : SiO <sub>2</sub>
Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>		% des Vorlaufs	% des Vorlaufs		
72	200	25	98,9	n. b.	n. b.	
64			99,4	n. b.	n. b.	
48			(102,6)	n. b.	n. b.	
32			98,9	97,3	2,05 : 1,00	
24			98,9	97,3	2,04 : 1,00	
16			98,9	97,4	2,05 : 1,00	
12			96,1	100,0	2,00 : 1,00	
10			89,3	99,1	2,02 : 1,00	
6			86,6	(102,0)	1,96 : 1,00	
6			99,4	96,1	2,08 : 1,00	
6	400	20	99,4	99,5	2,01 : 1,00	
6*)	400	30	99,6	99,4	1,98 : 1,00	
6	400	40	99,4	91,9	2,17 : 1,00	
6	400	50	99,4	99,1	2,02 : 1,00	

\*) Silicat Nr. 4.

ZnS und ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gering sei. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, gelingt es, bei Rührlaugung in Siedehitze in 20 min praktisch 100% des als Silicat gebundenen Zn in 6%iger Essigsäure zu lösen. Gleichzeitig geht das als

Silicat (nicht aber das in freier Form) vorliegende SiO<sub>2</sub> in Lösung (s. oben).

Um festzustellen, ob Essigsäure als spezifisches Lösungsmittel für 2ZnO·SiO<sub>2</sub> im obengenannten Sinne zu betrachten sei, wurden auch noch entsprechende Laugeversuche mit ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnS ausgeführt. Tabelle 4 zeigt, daß Zinkferrit sich bei Behandlung in derselben Weise wie Zinksilicat nur in sehr geringer Menge löst.

Tabelle 4.  
Löslichkeit von Zinkferrit in Essigsäure.  
Behandlungsdauer je 45 min.

Einwaage g	Lösungsmittel		Zn gelöst % des Vorlaufs	Fe gelöst % des Vorlaufs	Ausgangsmaterial
	Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>			
0,6000	48	300	1,7	0,9	Ferrit Nr. 1
	48	300	1,7	0,9	Rückstd. v. vor.
	48	300	1,7	1,9	" " "
0,9000	14	400	1,1	1,4	Ferrit Nr. 1
	14	400	1,1	1,1	Rückstd. v. vor.
	14	400	1,8	Sp.	" " "
0,6000	6	400	1,7	Sp.	Ferrit Nr. 1
	6	400	1,7	Sp.	Rückstd. v. vor.
	6	400	1,7	0,4	" " "
	6	400	2,7*)	1,7*)	" " "
0,3000	1	500	5,3	Sp.	Ferrit Nr. 1
	1	500	3,4	Sp.	Rückstd. v. vor.
	1	500	3,4	Sp.	" " "

\*) Nach erfolgter Rührlaugung noch 8 Std. stehen gelassen.

Auch die Löslichkeit von Blende (Tab. 5) ist so gering, daß man sie wohl vernachlässigen kann; die des auf nassem Wege erzeugten Produktes von Kahlbaum ist zwar etwas bedeutender; indessen hat sich dieses auch gegen andere Lösungsmittel (s. z. B. Tab. 8) als wesentlich weniger widerstandsfähig herausgestellt als natürliche Blende.

Tabelle 5.  
Löslichkeit von Zinksulfid in Essigsäure.

Einwaage g	Lösungsmittel		Lauge- dauer min	Zn gelöst % des Vorlaufs	Ausgangsmaterial
	Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>			
0,7500	48	500	45	3,1	ZnS „chem. rein“
	48		45	3,3	Rückstd. v. vor.
0,7500	14		45	4,3	ZnS „chem. rein“
	14		45	4,3	Rückstd. v. vor.
0,7500	6		90	1,8	ZnS „chem. rein“
	6		90	1,8	Rückstd. v. vor.
0,7500	6		45	1,8	ZnS „chem. rein“
	6		45	1,8	Rückstd. v. vor.
	6		45	1,8	" " "
1,0000	6		60	0,9	Flotationsblende
1,0000	6		90	0,9	"
1,0000	6		60	1,6	Christophit
1,0000	6		90	1,6	"

Wenn auch eine wissenschaftlich genaue Trennung von Zinksilicat und Zinksulfid bzw. -ferrit mit 6%iger Essigsäure nicht zu erreichen ist, so dürfte doch die erzielte Genauigkeit für die in Betriebslaboratorien durchgeführten Bestimmungen vollkommen ausreichen.

## Trennung von Zinkferrit und Zinksulfid.

Zur Ermittlung einer Trennungsmethode für das nach Entfernung des Zinksilicates übrigbleibende Zinkferrit und Zinksulfid wurden zunächst die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindungen in kalter und heißer Schwefelsäure verschiedener Konzentration festgestellt (Tab. 6, 7 u. 8).

Da die Löslichkeit von Zinkferrit in  $H_2SO_4$  auch für die elektrolytische Zinkgewinnung von größtem Interesse ist, so wurden diese Versuche in wesentlich größerem Umfange ausgeführt und hier wiedergegeben, als für den Zweck vorliegender Arbeit nötig gewesen wäre. Es ergab sich eine sehr geringe Löslichkeit von Zinkferrit in kalter, eine ganz wesentlich bessere in kochender Schwefelsäure, und zwar beträgt diese bei dreimaliger Behandlung in 6%iger  $H_2SO_4$  noch über 90%, in 1%iger  $H_2SO_4$  noch nahezu 50%. Eine eindeutige Beziehung zwischen der gelösten Zn- und der (in den Tabellen nicht angegebenen) Fe-Menge konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Zinkferrit in kalter Schwefelsäure.

Einwaage g	Lösungsmittel Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>	Lauge- dauer min	Zn gelöst % des Vorlaufs	Fe gelöst % des Vorlaufs	Ausgangsmaterial
1,0000	24	500	60	2,4	2,8	Ferrit Nr. 3
	24	500	240	2,4	2,8	Rückstd. v. vor.
1,0000	12	500	60	2,1	1,6	Ferrit Nr. 3
	12	500	60	2,1	3,0	Rückstd. v. vor.
	12	500	60	2,1	3,0	" " "
1,0000	10	500	60	2,2	1,1	Ferrit Nr. 3
	10	500	60	2,1	1,7	Rückstd. v. vor.
1,0000	10	500	30	2,1	1,7	Ferrit Nr. 3
	10	500	30	2,1	0,6	Rückstd. v. vor.
	10	500	30	2,1	1,2	" " "
0,5000	10	300	30	5,3	Sp.	Ferrit Nr. 2
	10	300	30	5,3	Sp.	Rückstd. v. vor.
	10	300	30	5,3	Sp.	" " "
	10	300	30	5,3	Sp.	" " "
1,0000	6	500	60	2,1	1,2	Ferrit Nr. 3
	6	500	60	1,9	1,6	Rückstd. v. vor.
	6	500	60	2,1	1,8	" " "
0,5000	6	300	30	4,1	2,4	Ferrit Nr. 2
	6	300	30	4,2	Sp.	Rückstd. v. vor.
	6	300	30	4,1	3,0	" " "
	6	300	30	4,7	Sp.	" " "
0,5000	6	500	30	5,3	Sp.	Ferrit Nr. 2
	6	500	30	5,3	Sp.	Rückstd. v. vor.
	6	500	30	4,1	3,2	" " "
	6	500	30	4,1	5,0	" " "

Tabelle 7.

Löslichkeit von Zinkferrit in kochender Schwefelsäure.

Einwaage g	Lösungsmittel Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>	Lauge- dauer min	Zn gelöst % des Vorlaufs	Fe gelöst % des Vorlaufs	Ausgangs- material
0,5000	10	300	30	35,9	28,4	Ferrit Nr. 2
	10	300	30	29,0	28,4	Rückstd. v. vor.
	10	300	30	32,6	32,0	" " "
0,5000	8	300	30	31,7	32,6	Ferrit Nr. 2
	8	300	30	44,2	47,4	Rückstd. v. vor.
	8	300	30	21,1	20,7	" " "
1,0000	6	500	30	30,2	24,1	Ferrit Nr. 3
0,5000	6	300	30	40,0	35,5	Ferrit Nr. 2
	6	300	30	40,0	35,5	Rückstd. v. vor.
	6	300	30	(22,1)	21,2	" " "
0,5000	3	500	30	23,2	22,5	Ferrit Nr. 2
	3	500	30	27,3	27,0	Rückstd. v. vor.
0,5000	1	500	30	4,7	15,1	Ferrit Nr. 2
	1	500	30	16,3	18,1	Rückstd. v. vor.
	1	500	30	8,3	16,3	" " "

Die Löslichkeit von „chemisch reinem“ Zinksulfid ist bis herab zu einer Konzentration von 3% sowohl in kochender als auch in kalter Schwefelsäure praktisch vollständig (Tab. 8), nicht aber die von natürlicher Blende, die jedoch schon bei Zimmertemperatur (Christophit) nicht unbedeutende Werte erreichen kann. Schwefelsäure erscheint daher nicht als geeignetes Trennungsmittel für Ferrit und Sulfid.

Tabelle 8.

Löslichkeit von Schwefelzink in Schwefelsäure.

Einwaage g	Lösungsmittel Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>	Lauge- dauer min	Lauge- temp. °C	Zn gelöst % des Vorlaufs	Ausgangs- material
0,7750	12	300	30	18	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7500	10	300	30	100	98,5	ZnS „chem. rein“
0,7750	8	300	30	18	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7500	8	300	30	100	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7750	6	300	30	18	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7500	6	300	30	100	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7750	3	500	30	18	100,0	ZnS „chem. rein“
0,7750	1	500	30	18	46,7	ZnS „chem. rein“
	1	500	30	18	45,5	Rückstd. v. vor.
2,0000	24	500	60	18	16,5	Christophit
	12	500	60	18	11,6	Christophit
	12	500	540	18	3,6	Rückstd. v. vor.
2,0000	10	500	60	18	11,6	Christophit
	10	500	60	18	3,3	Rückstd. v. vor.
2,0000	8	500	60	18	13,0	Christophit
2,0000	24	500	60	18	1,2	Flotationsblende
2,0000	12	500	60	18	1,2	Flotationsblende
2,0000	10	500	60	18	1,3	Flotationsblende
	10	500	60	18	1,2	Rückstd. v. vor.

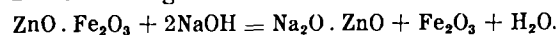
Tabelle 9.

Löslichkeit von Zinkferrit in kochender Kalilauge.

Einwaage g	Lösungsmittel Konzentration %	Menge cm <sup>3</sup>	Lauge- dauer Min	Zn gelöst % des Vorlaufs	Ausgangsmaterial
1,0000	40	500	60	2,1	Ferrit Nr. 3
	40		60	2,7	Rückstd. v. vor.
1,0000	20		60	2,4	Ferrit Nr. 3
	20		60	2,7	Rückstd. v. vor.
1,0000	10	500	60	2,7	Ferrit Nr. 3
	10		60	2,7	Rückstd. v. vor.
1,0000	5*)	1440		2,7	Ferrit Nr. 3

\*) Behandlung bei 18°.

Auch eine Alkalihydroxydlösung (Tab. 9) kommt für Zinkferrit als Lösungsmittel nicht in Betracht. Dagegen hat sich nach sehr eingehenden Versuchen herausgestellt, daß es unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln wohl möglich ist, das Ferrit durch geschmolzenes Natriumhydroxyd aufzuschließen, ohne daß gleichzeitig ZnS zersetzt wird. Die Reaktion verläuft offenbar nach der Gleichung



Dabei ist vor allem wichtig, daß das verwendete NaOH vollständig frei von  $Na_2CO_3$  ist, da dieses sonst Zn aus der Zinkatlösung ausfällt. Da Ätznatron sich nur bei längerem Lagern in Berührung mit Luft und nur an der Oberfläche mit Carbonat überzieht, so verwende man frisches Material oder wasche älteres vor Verwendung oberflächlich ab; es schadet nichts, wenn die Stücke noch feucht in den Tiegel gelangen, vorausgesetzt, daß ein Herausspritzen von Schmelze vermieden wird. Es hat sich ferner herausgestellt, daß das erzeugte Zinkat nur dann restlos in Wasser löslich ist und auch bei starker Verdünnung in Lösung bleibt, wenn man schon beim

Einschmelzen jeden Zutritt von Luft vermeiden. So wurde z. B. beobachtet, daß bei längerer Berührung einer klaren Zinkatschmelze mit Luft sich an der Oberfläche Schlieren bilden, die bei nachträglicher Behandlung mit Wasser unlöslich bleiben. Auch beim Einleiten von Luft in eine vollkommen klare wäßrige Zinkatlösung scheidet sich etwas unlösliches  $\text{ZnO}$  aus. Vielleicht handelt es sich dabei um eine Einwirkung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Luft, der ja in Laboratorien, wo viele Bunsenbrenner brennen und vor allem in der Nähe eines solchen (Zinkatschmelze!) sicher abnorm hoch ist. Jedenfalls kann der Sauerstoffgehalt der Luft keine Rolle spielen, da beim Einleiten von Sauerstoff in eine Zinkatlösung diese Erscheinung nicht beobachtet werden konnte. (Die Beobachtung ist auch deshalb interessant, weil daraus hervorgeht, daß die Ausscheidung von  $\text{ZnO}$  beim Auflösen der beim Harrisprozeß der Bleientzinkung fallenden Zinkatschlacken nicht auf das Verdünnen der Lösung, sondern möglicherweise auf ihren Carbonatgehalt zurückzuführen ist.) Es wurde nun versucht, die Einwirkung der Luft durch einen bei der Schmelztemperatur flüchtigen Zusatz zu verhindern; denn es genügt bei vorsichtigem Arbeiten, wenn dies während des Einschmelzens, also solange noch die Oberfläche der Tiegelbeschickung groß ist, geschieht. Versuche mit Ammonchlorid führten zu keinem Erfolg, wohl aber schließlich ein Zusatz von einigen Kubikzentimetern Alkohol. Die Arbeit ist dann in der Weise auszuführen, daß man einen Nickeltiegel zunächst mit der Hälfte (4 g) des von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  befreiten  $\text{NaOH}$  beschickt, darauf den Rückstand von der Essigsäurelaugung samt dem Rest des  $\text{NaOH}$  und nun etwa 10  $\text{cm}^3$  Alkohol zufügt und mit dem Tiegeldeckel bedeckt; nun wird der Tiegel auf einem Asbeststeller bei kleiner Flamme etwa 1 h lang allmählich erhitzt, schließlich auf dem Porzellandreieck auf Rotglut gebracht und etwa 10 min lang im Schmelzfluß erhalten. Ein Herausspritzen oder gar Überfließen des Tiegelinhaltes muß natürlich unter allen Umständen vermieden werden.

Eigentümlicherweise sind die in der so gewonnenen Lösung nach Ansäuern des Filtrates nach der sonst außerordentlich genauen Galettischen Methode gefundenen Zn-Werte regelmäßig zu hoch. Offenbar wirkt der  $\text{NaCl}$ -Gehalt verzögernd auf den Farbumschlag ein. Auf Grund einer großen Anzahl mit reinem  $\text{ZnO}$  ausgeführter Versuche wurde festgestellt, daß unter den hier durchgeführten Bedingungen (8 g  $\text{NaOH}$  in 400  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst) der normale Titer mit 0,973 multipliziert werden muß, um annähernd richtige Resultate zu geben. Es ist ferner bemerkenswert, daß ein Zusatz von destilliertem Wasser zum Tiegelinhalt das Resultat nicht beeinträchtigt. Es bestehen daher keine Bedenken, den Rückstand von der Essigsäurelaugung noch feucht einzutragen.

Versuche, welche mit je 1 g Zinkferrit Nr. 4 nach dieser Methode ausgeführt wurden, ergaben folgende Werte:

- |                     |   |
|---------------------|---|
| a) Eintrag trocken  | Zn gelöst (100,8 und) 98,5 % des Vorlaufs |
| b) mit Wasserzusatz | „ „ 99,92% „ „                            |

Die mit je 1 g „chemisch reinem“  $\text{ZnS}$  und Flotationsblende unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche ergaben bei Benutzung des korrigierten Titers folgende Resultate:

- |                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1. $\text{ZnS}$ „chem. rein“ |                                     |
| a) Eintrag trocken           | 2,4 und 1,7% des Zn-Vorlaufs gelöst |
| b) mit Wasserzusatz          | 2,5 „ 2,4% „ „                      |
| 2. Flotationsblende          |                                     |
| a) Eintrag trocken           | 1,8 und 1,7% des Zn-Vorlaufs gelöst |
| b) mit Wasserzusatz          | 1,5 „ 1,8% „ „                      |

Demnach ist die Menge des aus Schwefelzink gelösten Zn verhältnismäßig gering, gleichgültig, ob in Gegenwart von Wasser oder nicht gearbeitet wurde.

Bei Behandlung eines Gemisches von je 0,5 g Zinkferrit Nr. 4 und Flotationsblende nach diesem Verfahren ergab sich ein durchschnittliches Ausbringen von 98,1% des als Ferrit vorgelaufenen Zn.

Aus dem Gesagten ergibt sich, was nochmals betont sei, daß die unten nochmals im Zusammenhang geschilderte Methode zwar keine absolut genauen Werte liefert, immerhin gestattet, sich mit einer für Betriebszwecke wohl ausreichenden Genauigkeit über die

Größenordnung zu orientieren, in welcher die verschiedenen Zinkträger in den Zwischenprodukten des trockenen Zinkgewinnungsverfahrens auftreten. Beispiele durchgeführter Analysen sollen demnächst folgen. Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf zinkhaltige Schlacke ist ebenfalls ins Auge gefaßt.

Die Verfasser sind sich der Mängel des Verfahrens wohl bewußt und würden es freudig begrüßen, wenn es von anderer Seite gelingen sollte, sie restlos zu beseitigen; dies gilt in erster Linie von der noch recht umständlichen Trennung von Zinkferrit und -sulfid.

#### Trennungsgang zur Bestimmung der einzelnen in Röstblenden und Räumaschen auftretenden Zinkverbindungen.

##### I. Voruntersuchungen.

- Bestimmung des Gesamtzinkgehaltes in bekannter Weise.
- Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes durch Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

##### II. Trennungsgang und Bestimmung des Zinks in den einzelnen auftretenden Verbindungen.

Mindesteinwaage für Blenden: 2 g; für Räumaschen: 4 g. Das Material ist durch feinste Müllergaze abzusieben.

- Bestimmung des wasserlöslichen Zinks (Zinksulfat): Die Einwaage wird mit 500  $\text{cm}^3$  dest. Wasser je 1 h lang kalt und kochend heiß gerührtaugt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen werden im wäßrigen Auszug in bekannter Weise Zn und Sulfat-S bestimmt.
- Bestimmung von  $\text{ZnO}$  und met. Zn: Rückstand von a wird mit 400  $\text{cm}^3$  Musprattischer Lösung (320 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 640  $\text{cm}^3$  Ammoniak [spez. Gew. 0,9], 1040  $\text{cm}^3$  dest. Wasser) verrührt, 8 h lang kalt stehen gelassen, filtriert und ausgewaschen. Rückstand mit 300  $\text{cm}^3$  Musprattischer Lösung 2 h lang heiß rühren, abfiltrieren und auswaschen. Nach Vereinigung der beiden ammoniakalischen Filtrate wird in ihnen (evtl. nach Trennung von gleichfalls in Lösung gegangenen Cu) das Zn in bekannter Weise bestimmt.
- Bestimmung des Zn im Zinksilicat: Rückstand von b wird 1 h lang mit 500  $\text{cm}^3$  6%iger Essigsäure kochend heiß gerührtaugt, abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat werden Zn und  $\text{SiO}_2$  bestimmt. (Zur Zn-Bestimmung: Eine abgemessene Menge des essigsauren Filtrates wird zum Zerstören der Essigsäure mit Salzsäure zur Trockne gedampft, mit Salzsäure aufgenommen, ausgeschiedene Kieselsäure und evtl. gebildeter Kohlenstoff abfiltriert und im Filtrat nach Trennung von Fe das Zn bestimmt.)
- Bestimmung des Zinks im Zinkferrit: Rückstand von c wird sauber vom Filter gebracht, das Filter bei möglichst niedriger Temperatur verascht und mit dem übrigen Rückstand vereinigt. In einem Nickeltiegel werden 4 g festes carbonatfreies (älteres Material ist vorher zu waschen; Trocknen unnötig)  $\text{NaOH}$  kalt eingebracht, der gesamte Rückstand von c daraufgegeben, mit 4 g  $\text{NaOH}$  (Plätzchenform am praktischsten) abgedeckt, mit 10  $\text{cm}^3$  Alkohol übergossen, der Deckel fest aufgesetzt. Bei kleiner Flamme den Tiegel auf einem Asbeststeller allmählich erhitzen, die Flamme im Laufe von 60 bis 90 min voll andrehen, den Tiegel alsdann vom Asbeststeller entfernen und im Porzellandreieck auf etwa 500 bis 600° (dunkle Rotglut) 10 min lang erhitzen. Wesentlich: Spritzen und Überfließen des Tiegelinhaltes durch allmähliche Temperatursteigerung vermeiden; Luft fernhalten durch Alkoholatmosphäre und dichten Deckelabschluß. Die handwarm abgekühlte Schmelze wird mit 400  $\text{cm}^3$  heißem dest. Wasser (heftige Reaktion!) herausgelöst, Tiegel und Deckel abgespült, die noch heiße Trübe filtriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird Zn (evtl. nach Trennung vom Cu) wie üblich bestimmt.
- Bestimmung des Zinks im Zinksulfid: Rückstand von d wird mit  $\text{HCl}$  abgeraucht, mit  $\text{HCl}$  aufgenommen, in bekannter Weise fremde Elemente entfernt und im salzsauren Filtrat Zn wie üblich bestimmt.