

Analytisch-technische Untersuchungen

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

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

Metallhüttenmännisches Institut der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 27. Juli 1931.)

In einem früheren, unter derselben Überschrift erschienenen Aufsatz¹⁾ wurde eine Methode zur Bestimmung der verschiedenen Zinkverbindungen in Röstblenden und Räumaschen mitgeteilt und die Veröffentlichung entsprechender Analysen in Aussicht gestellt. Es wurde dort ferner darauf hingewiesen, daß das Vorkommen von Zink als Aluminat nicht berücksichtigt werden konnte. Inzwischen wurde festgestellt, daß Aluminatbildung unter den hier in Betracht kommenden Verhältnissen nur in recht untergeordnetem Maße stattfindet, so daß man, zumal in Gegenwart von SiO_2 und Fe_2O_3 , sicher keinen großen Fehler begeht, wenn man diese Zinkverbindung ganz vernachlässigt.

Da in der Literatur immer noch die sogenannte Oxalatmethode nach Nissenson²⁾ zur Bestimmung des als Ferrit vorliegenden Zinks angeführt und in der Praxis anscheinend auch angewendet wird, so seien im folgenden einige der bei ihrer Nachprüfung erzielten Resultate angeführt. Ausgangsmaterial: Ferrit mit 26,75% Zn, 46,48% Fe (theoretisch enthält $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 27,12% Zn, 46,33% Fe).

Tabelle 1.

Einwaage: je 0,5000 g Zinkferrit. — Laugung I: 500 cm³, 2,5%ige Oxalsäure. Laugung II: Rückstand von I mit 300 cm³ Musprattscher Lösung (wie früher beschrieben).

Art der Laugung I	Dauer Min.	Gelöstes Zn in I % des Vorlaufs	Gelöstes Zn in II % des Vorlaufs	Zn im Rückstand % des Vorl.
Sandbad 80° C	120	5,46	76,54	18,47
Rührlaugung 70–80° C	90	4,11	96,56	—
Rührlaugung 70–80° C	60	4,61	95,85	—

Wie man sieht, stimmen die Befunde tatsächlich mit den zu erwartenden Werten gut überein, d. h. das Verfahren gibt, wenn es sich um reines Zinkferrit handelt und mit heißer Rührlaugung gearbeitet wird, durchaus zufriedenstellende Werte. Dagegen kann es, wie Tab. 2 zeigt, nicht zur Trennung von $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und ZnS

Tabelle 2.

Laugung I: 500 cm³ 2,5%-Oxalsäure; Rührlaugung 70–80°. Laugung II: Rückstand von I mit 300 cm³ Musprattscher Lösung.

Material	Einwaage g	Gelöstes Zn in I % d. Vorlaufs	Gelöstes Zn in II % d. Vorlaufs	Zn im Rückstand % d. Vorlaufs (Differenz)
ZnS von Kahlbaum	0,5000	8,14	91,00	0,86
	0,5000	5,80	95,76	—
Christophit	1,0000	3,26	21,09	75,65
	1,0000	2,67	21,09	76,24
Flotationsblende	0,5000	4,87	2,42	92,71
	0,5000	4,87	2,98	92,05

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 30, 948–951.

²⁾ Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker, 2. Aufl., 1921, S. 69.

dienen, da zugleich mit dem Ferrit- auch das Sulfidzink in mehr oder weniger starkem Maße gelöst wird. Als ZnS wurden bei diesen Versuchen Flotationsblende mit 89,99% ZnS, Christophit mit 50,26% ZnS und sogenanntes chemisch reines ZnS von Kahlbaum gewählt, welches nach Entfernung des darin vorhandenen ZnO 94,10% ZnS enthielt.

Ferner hat sich herausgestellt, daß bei Anwendung des von uns ausgearbeiteten Verfahrens auf gewaschene und vor allem ungewaschene Räumaschen gewisse Schwierigkeiten auftreten, welche zu ungenauen Resultaten führen können. Sie bestehen einmal in dem starken, beim Einschmelzen des kohlehaltigen Materials mit Natriumhydroxyd bei bedecktem Tiegel auftretenden Übersäumen, und zweitens in dem Auftreten von organischen Verbindungen in der NaOH-Schmelze, welche beim Ansäuern die Lösung gelb bis braunschwarz färben, wodurch unter Umständen ein Titrieren unmöglich gemacht wird. Es hat sich nun herausgestellt, daß bei Anwesenheit von freiem Kohlenstoff in dem zu analysierenden Material ein Arbeiten in Alkoholatmosphäre nur während der Zeit des Einschmelzens erforderlich ist, so daß man nach dem Einschmelzen den Deckel abheben und durch vorsichtiges Rühren und sorgfältige Temperaturregelung ein Übersäumen vermeiden kann. Es zeigte sich ferner, daß eine Erhöhung der Temperatur auf über 300° nicht, wie früher angenommen, notwendig ist; man vermeidet so einmal eine, wenn auch nur in geringem Umfange eintretende Oxydation von ZnS durch intermediär gebildetes Na_2O ; ferner wird die Bildung von CO_2 (infolge Oxydation von C) und damit die Zerlegung des wasserlöslichen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO}$ unter Abscheidung von ZnO verhindert. Schließlich ist die Menge der in Lösung gehenden organischen Verbindungen ganz bedeutend geringer, so daß ihre Oxydation durch rauchende Salpetersäure keine Schwierigkeiten verursacht. Natürlich kann auch bei der Untersuchung kohlefreien Materials auf eine Erhitzung über 300° verzichtet werden.

Der Arbeitsgang, der sich für die Ausführung einer Räumaschenanalyse ergibt, unterscheidet sich demnach von dem früher angegebenen²⁾ in folgender Weise:

II. d) Bestimmung des Zinks im Zinkferrit:

Der trockene Rückstand von c) wird sauber vom Filter gebracht, das Filter bei möglichst niedriger Temperatur verascht und mit dem übrigen Rückstand vereinigt. Das Produkt wird in einen geräumigen Eisen- oder Nickeltiegel eingetragen, mit Alkohol überschichtet und mit der etwa vierfachen Menge NaOH abgedeckt. Bei fest verschlossenem Deckel wird bis zum Verschwinden der Alkoholflamme erhitzt, hierauf der Deckel entfernt und die Schmelze unter sorgfältiger Temperaturregelung und Rühren mit dem Glasstab 10–15 Minuten lang auf etwa 300° erhalten, so daß ein Übersäumen vermieden wird.

Die abgekühlte, handwarme Schmelze wird mit heißem destillierten Wasser (auf etwa 10 g NaOH 500 cm³) gelöst, Tiegel und Deckel sorgfältig abgespült, die noch heiße Trübe möglichst rasch unter Verwendung einer Saugflasche filtriert. Es folgt Neutralisieren der klaren, gelbgrünen bis hellbraunen Lösung durch einen Überschuß von verdünnter H_2SO_4 ; beim

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 951 [1930].

anschließenden Eindampfen zur Trockne werden die löslichen organischen Verbindungen durch die inzwischen konzentrierte H_2SO_4 zerlegt und durch einen Zusatz von rauchender HNO_3 oxydiert. Man erhitzt weiter bis zum Auftreten von SO_3 -Nebeln, nimmt mit Wasser auf, filtriert, wäscht mehrere Male mit heißem Wasser aus und titriert nach Fällen des gelösten Fe durch NH_4OH mit Ferrocyankalium-Lösung.

Die Bestimmung des als ZnS vorliegenden Zn erfolgt in der früher angegebenen Weise.

Gesamt-Analyse aus A. (Fortsetzung.)

	1.	2.	3.	4.
	%	%	%	%
CaSO_4	6,22	—	1,02	18,93
MgSO_4	0,52	—	—	n. b.
CaO	—	n. b.	4,15	n. b.
MgO	1,13	n. b.	3,98	n. b.
SnO_2	—	—	0,11	—
Summe:	94,03	95,09	96,65	98,64

Analysenbeispiele. Analyse des Ausgangsmaterials (Prozentzahlen).

	Cu	Zn	Pb	Fe	ges. S.	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SnO_2
A. Röstblenden										
Nr. 1 v. Wedge-Ofen	—	53,14	0,96	12,03	2,10	1,02	2,56	1,37	n. b.	—
„ 2 v. D. L.-Apparat	—	69,24	0,40	4,73	0,55	1,05	n. b.	n. b.	n. b.	—
„ 3 i. d. Muffel gerösteter Christophit	—	33,62	—	23,32	2,86	9,71	4,57	3,98	0,64	0,09
„ 4 geröstete Raiblende	—	41,50	2,99	9,75	5,93	5,16	n. b.	n. b.	5,16	—
B. Räumaschen.										
Nr. 1 ungewaschen	1,17	5,87	n. b.	9,60	3,36	28,60	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
„ 2 „	0,96	6,18	0,84	8,28	3,02	42,34	n. b.	n. b.	11,63	19,6
„ 3 gewaschen	0,05	5,65	1,64	22,33	6,41	18,14	n. b.	n. b.	4,75	6,5

Die Analysen hatten folgendes Ergebnis:

A. Röstblenden:

	1.	2.	3.	4.
	%	%	%	%
Zn als ZnSO_4	0,52	0,40	0,82	0,59
Zn als ZnO	86,85	94,27	34,27	83,64
Zn als $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	0,79	2,22	25,74	2,25
Zn als $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	10,06	2,87	24,52	11,35
Zn als ZnS	2,24	0,40	15,27	1,80
Ges. Zn.	100,46	100,16	100,62	99,63

Daraus Gesamt-Analyse:

	1.	2.	3.	4.
	%	%	%	%
PbO	1,03	0,43	—	3,22
ZnSO_4	0,69	0,69	0,69	0,62
ZnO	57,42	81,25	14,34	43,21
$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	0,71	2,61	14,76	1,60
$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	19,69	7,34	30,39	17,37
ZnS	1,77	0,42	7,65	1,12
(entspr. S	0,58	0,14	2,52	0,37)
FeS	—	1,12	—	2,68
Fe_2O_3	4,02	0,89	13,20	—
SiO_2 (Rest)	0,83	0,34	5,72	4,73
Al_2O_3	n. b.	n. b.	0,64	5,16

B. Räumaschen:

	1.	2.	3.
	%	%	%
Zn als ZnSO_4	1,87	1,78	1,95
Zn als ZnO	33,73	39,81	20,88
Zn als $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	22,83	15,21	16,11
Zn als $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4,26	5,50	3,36
Zn als ZnS	37,65	37,86	57,35
Ges. Zn.	100,34	100,16	99,65

Daraus Gesamt-Analyse:

	1.	2.	3.
	%	%	%
ZnSO_4	0,27	0,27	0,27
ZnO	2,46	3,06	1,47
$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	2,29	1,60	1,55
$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,92	1,25	0,70
ZnS	3,29	3,49	4,83
Pb	n. b.	0,84	1,64
Cu_2S	1,47	1,20	0,06
Fe (Rest)	9,17	7,70	22,01
Al_2O_3	n. b.	11,63	4,75
SiO_2 (Rest)	27,98	41,91	17,72
Glühverlust	n. b.	19,60	6,50

[A. 140.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schmiermittelkongreß in Straßburg

Congrès du Graissage.

Straßburg, 20. bis 26. Juli 1931.

(Fortsetzung aus Heft 36, S. 747.)

Ing. M. Damian: „Studien über den Zerfall von Schmierölen.“

Um die Werte verschiedener Alterungsmethoden mit den Ergebnissen motorischer Prüfungen zu vergleichen, alterte Votr. verschiedene Öle sowohl durch Gebrauch im Flugzeug- und Automotor als auch künstlich im Laboratorium. Die gebildeten Alterungsprodukte wurden nach der Methode Woog aufgearbeitet (Fällen mit Petroläther und Absaugen durch Glasfalteriegel). Aus den Resultaten ergibt sich, daß die in Chloroform unlöslichen Produkte, die im Verbrennungsraum entstehen, einen hohen Sauerstoffgehalt besitzen. —

Boisselet und Mouratoff: „Beitrag zum Studium der Zusammensetzung der Alterungsprodukte von Mineralölen.“

Die untersuchten Transformatorölschlämme bestanden zum größten Teil aus Blei-, Zink- und Eisenseifen. Die anwesenden Säuren waren komplexe Mischungen, aus denen Ameisensäure und Essigsäure sicher identifiziert wurden in den

Fractionen, die wasserlöslich waren. Unter den Säuren, von denen das Magnesiumsalz in Wasser löslich ist, sind gesättigte cyclische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ bis $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{O}_{31}$. Votr. fand auch Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff; die Säuren mit drei Atomen Sauerstoff wiegen vor. —

Dr. T. Salomon: „Alterungsvorgänge bei Dampfturbinenölen.“

Der Alterungsvorgang in Dampfturbinenölen ist ähnlich dem in Transformatorenölen. In beiden Fällen bilden sich öllösliche Säuren und Schlammprodukte, mehr oder weniger unlöslich in Öl. Die Beobachtungen bei der Alterung der Öle im Betrieb ergaben, daß ein Ansteigen der Viscosität, Emulsionsbildung, Schlammabsatz und starker Säuregehalt erst nach der ersten Ausflockung von Alterungsprodukten eintritt. Dieser Zeitpunkt ist also das entscheidende Kriterium, um den Gebrauchswert eines Öles zu schätzen, der chemischen Stabilität eines Dampfturbinenöles muß also bei der Auswahl Rechnung getragen werden. Als Maß der chemischen Stabilität gilt nicht der gebildete Niederschlag nach einer Erhitzung von bestimmter Dauer, sondern die notwendige Erhitzungszeit, um die erste Ausflockung des Schlammes zu bewirken. Zur Erreichung dieses Zieles eignet sich die Methode von Weiß und Salomon besonders gut. Es ergab sich aus der Praxis, daß die Betriebsdauer verschiedener Öle um so länger war, je höher der Zeitwert der ersten Periode in Neuöl war. Auch gestattet