

Quecksilber und Zink. Bei der Bestimmung des Quecksilbers neben Zink können die Metalle als Chloride oder Nitrats gelöst sein. Man füge zu der säurefreien Lösung entweder 1 cc Salpetersäure oder 10 Tropfen conc. Schwefelsäure, verdünne bis zum Gesamtvolumen von etwa 120 cc und elektrolysire mit 2 oder höchstens 3 Elementen. Bei Anwendung von 4 Elementen enthält das Quecksilber mehr oder weniger Zink und dieses macht sich beim Wiederauflösen des Quecksilbers durch Salpetersäure durch die bekannten schwarzen Flecke auf der Platinschale bemerklich. Das Quecksilber haftet auf der Schalenwand sehr gut. Die weitere Behandlung siehe d. Ztschr. 1892 S. 5. Wendet man zum Trocknen den von Herrn Hempel (d. Ztschr. 1891 S. 200) beschriebenen Apparat an, so spart man wesentlich an Zeit. Die Ausfällung des Quecksilbers ist nach etwa 8 Stunden beendet.

Quecksilber und Eisen. Zur Ausfällung des Quecksilbers neben Eisen füge man zur Lösung etwa 4 bis 5 Tropfen conc. Schwefelsäure, verdünne bis zum Gesamtvolumen von 120 cc und elektrolysire mit 2 bis 3 Meidinger-Elementen.

Quecksilber und Nickel. Das Quecksilber wird neben Nickel ganz nickelfrei ausgeschieden, wenn man zur Lösung 6 Tropfen conc. Schwefelsäure setzt und bis zu 120 cc verdünnt. Man elektrolysire mit 2 oder 3 Meidinger-Elementen. Über Nacht ist das Quecksilber vollständig und frei von Nickel ausgefallen.

In Betreff der Nickelbestimmung in nickelreichen Substanzen möchte ich nachträglich noch bemerken, dass man diese, wie z. B. Würfelnickel, in Salpetersäure löst, nach Entfernung anderer störender Metalle, wie z. B. Kupfer, mit conc. Schwefelsäure bis zur Trockne verdampfen und so stark erhitzen muss, bis dicke, weisse Nebel von überschüssig zugesetzter Schwefelsäure entweichen, um jede Spur von Salpetersäure zu entfernen. Hierzu ist aber wiederholtes, stärkeres Erhitzen erforderlich. Der Rückstand wird mit Wasser aufgelöst; zur Lösung fügt man einige Gramm Natriumsulfat und einen grossen Überschuss von 25 bis 30 cc Ammoniak. Bei Anwendung von 6 Meidinger-Elementen fällt über Nacht das Nickel oder dieses mit vorhandenem Kobalt vollständig und von zufriedenstellender Beschaffenheit aus. Wenn trotz aller Vorsorge, die Salpetersäure vollständig zu entfernen, dieses nicht völlig gelungen ist, so enthält die Lösung nach 14 stündiger Elektrolyse noch eine geringe Menge Nickel, dann schafft die

Anwendung einer Gölcher'schen Thermosäule in 2 Stunden auch den letzten Rest von Nickel in compacter Form auf die Wand der Platinschale. Nach Entfernung jeder Spur von Salpetersäure vor der Elektrolyse sind hierzu aber 6 Meidinger vollständig ausreichend. Es gelingt, auf diese Weise selbst bis 1,500 g Ni auszuschcheiden. Sollte sich auf der + Elektrode ein brauner Absatz bilden, so verschwindet derselbe leicht auf Zusatz von Ammoniak.

Man erzielt auf die angegebene Weise ganz vorzüglich genaue Resultate der Nickelbestimmung. Sollte das Nickel noch Kobalt enthalten, so wird das elektrolytisch ausgeschiedene Metall gelöst und das Kobalt mit Kaliumnitrit oder besser mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol bestimmt.

Bei der Trennung des Quecksilbers von Kobalt füge man zur Lösung 1 bis 2 cc Salpetersäure (1,2) und elektrolysire mit 2 bis 3 Elementen.

Quecksilber und Mangan. Es lassen sich zwar beide Metalle in einer Elektrolyse neben einander bestimmen, ich ziehe es aber vor, jedes derselben aus einer besonderen Lösung zu fällen. Die Menge des Mangans darf zweckmässiger Weise nicht 0,03 Mn übersteigen, da sonst das  $MnO_2 + H_2O$  leicht abfallend sich ausscheidet. Man füge zur Lösung etwa 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ( $\frac{1}{10}$ ), verdünne bis 120 cc und elektrolysire mit 2 Elementen, indem man als + Elektrode eine Platinspirale von vielen Windungen anwendet. Das Mn schlägt sich auf dieser als  $MnO_2 + H_2O$ , wie ich d. Z. 1892, 6 gezeigt habe, nieder.

Will man jedes der Metalle in einer besonderen Elektrolyse bestimmen, so verfähre man in gleicher Weise. Bei der Bestimmung des Mangans mache man die Schale zur + Elektrode. Das Mangan haftet in diesem Falle weit fester, da die Oberfläche grösser oder die Stromdichte geringer ist.

### Zusammensetzung von Steinkohlen-Grubenwässern.

Von

J. König in Münster i. W.

Bei einer Besichtigung des bergwerk-schaftlichen Laboratoriums in Bochum, welches eine ausgezeichnete Sammlung von Vorkommnissen in der Steinkohle besitzt, zeigte mir der Leiter desselben, Herr Dr. Broockmann, auch grosse Stücke von in

den Klüften der Steinkohle — seltener als Überzug auf der Steinkohle selbst — eingelagertem Schwerspath und erwähnte, dass ersteres Vorkommen wegen des Gehaltes einiger Grubenwässer an Chlorbaryum nicht gerade selten sei.

Auch der frühere verstorbene Leiter dieses Laboratoriums, Dr. F. Muck, sagt in seiner Schrift: „Grundzüge und Ziele der Steinkohlen-Chemie 1881, S. 71“: „Schwerspath kommt auf Verwerfungsklüften (der Steinkohle) vor und entsteht wie der Gyps durch Einwirkung vitriolischer Wasser auf barythaltige Mineralien oder des in manchen salzigen Grubenwässern enthaltenen Chlorbaryums. Manche Wasser pflegen auch Chlorstrontium und Strontiumsulfat zu enthalten, und erzeugt darin sowohl Chlorbaryum als Schwefelsäure einen Niederschlag (F. Kessler).“

Da meines Wissens bestimmte Angaben über die Grösse des Gehaltes an Chlorbaryum und Chlorstrontium in Steinkohlen-Grubenwässern bis jetzt in der Litteratur nicht vorliegen, und die vorerwähnten Thatsachen nicht zur allgemeineren Kenntniss gelangt zu sein scheinen, habe ich Veranlassung genommen, einige schwefelsäurefreien Grubenwässer — in schwefelsäurehaltigen können wohl Strontium-, aber keine Baryumsalze vorkommen — hierauf zu untersuchen. Die Trennung von Baryt, Strontian und Kalk erfolgte nach den von R. Fresenius<sup>1)</sup> empfohlenen Methoden.

Die durch Ammoniumcarbonat gefällten kohlensauen Erden wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Zerdücken der Krystalle mit Äther-Alkohol (zu gleichen Theilen) behandelt. Das in Lösung gehende Calciumnitrat wurde nach Zusatz von Alkohol mit Schwefelsäure gefällt und das Calcium als Calciumsulfat gewogen. Die unlöslich gebliebenen Nitrate des Baryums und Strontiums wurden in Wasser gelöst, die Lösung nach Ansäuern mit einigen Tropfen Essigsäure mit schwefelsäurefreiem chromsaurem Ammon versetzt, das ausgeschiedene chromsaure Baryum nach der von R. Fresenius gegebenen Vorschrift nochmals gereinigt und als solches gewogen. Das Filtrat bez. die Filtrate, welche das Strontium enthielten, wurden mit Ammoniumcarbonat gefällt, das ausgeschiedene Strontiumcarbonat filtrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol, darauf mit Schwefelsäure

versetzt und das Strontium als Strontiumsulfat gewogen.

Zur Bestimmung des Kalis wurden bei den zwei chloridreichen Grubenwässern das von alkalischen Erden und Magnesia befreite Gemisch von Chloralkalien durch Fällen mit Alkohol und durch Ausrystallisiren zunächst von dem grössten Theil des Chlornatriums befreit und im Filtrat nach Verdampfen des Alkohols das Kali wie üblich als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Diese Zahlen können zwar nicht ganz richtig sein, dürften aber, da Chlorkalium in wässrigem Alkohol bedeutend leichter löslich ist als Chlornatrium, dem wirklichen Gehalt annähernd entsprechen. Die Resultate pro 1 l Wasser sind folgende:

	Grubenwasser:		
	1	2	3
Chlor	43,6128 g	19,8240 g	61,5960 g
Gesammt-Kohlensäure	0,2448 -	0,2518 -	0,1506 -
An Alkalien gebundene Kohlensäure	0,0412 -	0,0297 -	0,0112 -
Baryum	0,9562 -	0,0175 -	0,6915 -
Strontium	0,5034 -	0,1629 -	0,4163 -
Calcium	4,6886 -	0,8557 -	3,9474 -
Magnesium	0,4004 -	0,2494 -	0,7555 -
Kalium	0,9427 -	0,4348 -	0,8827 -

Hieraus berechnet sich unter der Annahme, dass der Rest des verbleibenden Chlors an Natrium und die nach längerem Kochen in Lösung bleibende Kohlensäure ebenfalls an Natrium gebunden ist, die nach längerem Kochen sich ausscheidenden kohlensauen Erden dagegen als Calciumbicarbonat vorhanden sind, folgende Zusammensetzung der Grubenwässer:

	1	2	3
Freie Kohlensäure	0,2036 g	0,0549 g	0,1394 g
Calciumbicarbonat	0	0,2540 -	0
Natriumbicarbonat	0,0702 -	0,0501 -	0,0189 -
Chlorbaryum	1,4504 -	0,0265 -	1,0490 -
Chlorstrontium	0,9111 -	0,2948 -	0,7535 -
Chlorcalcium	12,9804 -	2,2569 -	10,9183 -
Chlormagnesium	1,5806 -	0,9845 -	2,9823 -
Chlorkalium	1,7977 -	0,8289 -	1,6851 -
Chlornatrium	53,4418 -	28,2394 -	84,0006 -
Summa der Salze pro 1 l	72,2322 g	32,9351 g	101,4077 g

Hiernach enthalten die schwefelsäurefreien Steinkohlengrubenwässer unter Umständen nicht unwesentliche Mengen Chlorbaryum und Chlorstrontium, die sich leicht daraus erklären, dass die unmittelbar unter und über der Kohlschicht lagernden Gebirgsschichten der Devon-, Dyas- und Triasformation vielfach baryt- und strontianhaltig sind. Dementsprechend finden sich auch in vielen Sool-, Mineralwässern und im Meerwasser Spuren bis deutlich wägbare Mengen von Baryt und Strontian, besonders von letzterem. Von den Chloriden besitzt besonders das Chlorbaryum eine specifisch giftige Be-

<sup>1)</sup> Z. f. analyt. Chem. 29 S. 20, 43, 413; 30 S. 18, 452, 583 u. 32 S. 312.

schaffenheit; dieselbe dürfte aber für die bis jetzt gefundene Menge neben den anderen Chloriden nicht als eigenartig wirkend in Betracht kommen. Denn an ein Wasser mit 30 bis 100 g Chloriden pro Liter als solches dürfte sich weder Mensch noch Thier vergreifen, und wenn es um das 6 bis 20fache d. h. so weit verdünnt wird, dass ein solches Wasser allenfalls genossen werden kann, dürfte das Chlorbaryum im Verhältniss zu den anderen Chloriden keine specifisch giftige Wirkung mehr äussern. Auch wird sich das Chlorbaryum, wenn es mit schwefelsäurehaltigem Wasser zusammenkommt, alsbald zu schwefelsaurem Baryum umsetzen und als solches ausgeschieden werden.

Thatsächlich kommen in der Emscher, welche die obigen Grubenwässer aufnimmt, bei einem Gehalt von 3 bis 5 g Chloriden pro Liter noch Fische wie Hechte, Barsch, Weissfisch und Aal ebenso wie im barythaltigen Meerwasser fort.

Immerhin wird man bei Begutachtungen über Schädlichkeit von Grubenwässern gut thun, dieselben, wenn sie schwefelsäurefrei oder -arm sind, auch auf Baryt und Strontian zu untersuchen.

### Zur chemischen Untersuchung der Zinkerze und der in der Zink-Industrie erzeugten Produkte.

Von

Dr. Franz Meyer.

Wenn ich in Folgendem die Methoden veröffentliche, nach welchen die in der Zink-Industrie sich häufig wiederholenden Bestimmungen von Zink und Schwefel hier ausgeführt werden, so geschieht dies in der Absicht, dadurch die in den Zinkhütten-Laboratorien thätigen Collegen zu veranlassen, auch ihrerseits die bei ihnen üblichen Arbeitsweisen mitzutheilen. Ein derartiger Austausch praktisch bewährter Untersuchungsverfahren würde zunächst dem Einzelnen die Möglichkeit bieten, sich durch Vergleichung der anderwärts ausgeübten Methoden mit den von ihm selbst gehandhabten diejenigen auszuwählen, welche bei einem nicht zu grossen Aufwand an Zeit die genauesten Resultate geben. Ferner würden derartige Veröffentlichungen dazu beitragen, eine einheitliche, für die Bewerthung der Erze bindende Methode der Zinkbestimmung einzuführen.

Der Wunsch nach einer Normalmethode wurde schon vor 2 Jahren von E. Probst

und V. Hassreidter (d. Z. 1892, 170) ausgesprochen, ohne dass Erfolge in dieser Richtung bis jetzt zu verzeichnen wären. Ich glaube nun, dass diese Angelegenheit dadurch am besten gefördert würde, wenn die an ihrer Lösung interessirten Chemiker ihre besonderen Erfahrungen in dieser Zeitschrift mittheilen würden. Auf alle Fälle würde so das Material zusammengetragen werden, welches dann später die geeignetste Grundlage für die Aufstellung einer Normalmethode abgeben würde. Möge daher mein Vorgehen zur regen Nachfolge Veranlassung geben!

#### A. Zur Untersuchung der Erze.

a) Zinkbestimmung. 0,5 g des feingepulverten, trocknen Erzes werden in einer kleinen Kochflasche gewöhnlicher Form mit 10 cc Königswasser ( $1 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ HCl}$ ) zuerst kalt, dann in der Wärme aufgeschlossen, die überschüssige Säure wird durch Abdampfen verjagt. Der Rückstand wird mit 10 cc Schwefelsäure ( $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  v.  $66^\circ \text{B} : 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) aufgenommen, die Lösung zur Fällung des Bleis soweit eingedampft, bis sich der Kolben mit dicken weissen Dämpfen füllt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa 60 bis 80 cc heissen Wassers, gibt zur Fällung von Kupfer, Cadmium u. s. w. 10 cc Natriumhyposulfitlösung ( $1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 8 \text{ H}_2\text{O}$ ) hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit annähernd klar erscheint. Die Gangart, das Bleisulfat, die Sulfide und bei Blenden der ausgeschiedene Schwefel werden abfiltrirt, das Filtrat wird zur Oxydation des Eisens mit 5 cc Salpetersäure versetzt und so lange gekocht, bis sich der vom überschüssigen Natriumhyposulfit herrührende Schwefel zusammenballt, und die dadurch anfangs milchig getrübe Flüssigkeit klar erscheint. Dann fällt man in derselben Eisen und Thonerde mit 30 cc Ammoniak (v.  $22^\circ \text{B}$ ), und wenn sie fast erkaltet, mit 20 cc Bromwasser das Mangan. Nach einigem Stehen wird das überschüssige Brom durch Kochen ausgetrieben, darauf in ein Batterieglas filtrirt. Kolben und Filter werden unvollständig ausgewaschen, der Rückstand auf dem Filter mit 5 cc Königswasser in den Kolben zurückgelöst, Eisen, Thonerde und Mangan mit 20 cc Ammoniak und 20 cc Bromwasser wie vorher gefällt, das Filtrat dem vorigen Filtrat zugefügt und das Ganze auf 500 cc gebracht.

Man lässt vortheilhaft über Nacht stehen und titrirt am nächsten Tage aus einer in  $1_{10}$  cc getheilten 50 cc-Bürette mit einer Schwefelnatriumlösung, von der 1 cc ungefähr 0,01 g Zink entspricht. Da diese Lösung sich sehr leicht verändert, muss vor jedesmaligem Ti-