

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 18.

## Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze.

Von

Edmund Jensch.

Die in No. 13 d. Z. von Franz Meyer mitgetheilten Untersuchungsmethoden für Zinkerze und in der Zinkindustrie erzeugte Producte bedürfen, so schätzenswerth und zeitgemäss diese Anregungen auch sind, dennoch einer Erweiterung, da den Meyer'schen Ausführungen der Leitgedanke zu Grunde liegt, dass in allen Fällen für die kaufmännische Bewerthung des untersuchten Zinkerzes der darin ermittelte Gesammtzinkgehalt maassgebend ist. Dies ist jedoch nicht stets der Fall. Abgesehen von dem S. 155 d. Z. behandelten, auch sonst wohl äusserst seltenen Vorkommen schwerlöslicher, zink-silicatischer Zinkblenden gibt es in der ober-schlesischen Muschelkalkformation, in Böhmen, Ungarn und auch anderwärts Blenden, die bereits so hochgradig verwittert, d. h. in Carbonat und Silicat übergeführt sind, dass ihre hüttenmännische Verarbeitung als Galmei wegen des noch vorhandenen Zinksulfidrestes sich als unthunlich erweist bei Berechnung des vollen analytischen Zinkgehaltes. Ebenso unrichtig wäre die Bewerthung dieses Materials als vollgültige Blende, da das in der Menge zwar schwankende, aber doch regelmässig darin enthaltene Zinksilicat ( $2\text{ZnO}, \text{SiO}_2 + 2\text{aq.}$ ) in der Hitze des Röstofens flüchtig ist, der Metallgewinnung sich also entzieht, ganz abgesehen von den Kosten der Röstung. Es ist daher der Ausweg getroffen, dass in diesem Zinkerz, zumeist „blendiger Galmei“ genannt, nur der dem Carbonat und Silicat entsprechende Metallgehalt der Werthberechnung zu Grunde gelegt wird. Da etwa vorhandenes Bleicarbonat durch Kochen mit Ammoniak nicht in Lösung geht, so wird dieser oxydische Zinkgehalt derart ermittelt, dass in doppelter oder mehrfacher Einwaage je 1 g des äusserst feinverriebenen Erzpulvers (die Probe muss Sieb No. 200 (d. h. 40 000 Maschen auf 1 engl. Quadratzoll) ohne Rückstand passiren) dreimal mit etwa 200 cc 25 proc. Ammoniaks je 10 Minuten gekocht wird. Nach dem Erkalten der vereinigten Filtrate wird nach der Schaffner'schen

Methode titriert. Als Indicators bediente sich der Verfasser stets mit bestem Erfolge einer Lösung verdünnten Eisenchlorides (1 : 20), von der 1 Tropfen auf die nach voraufgegangenem längerem Schütteln wieder beruhigte zinkische Lösung geträufelt wurde. Das als zartes Häutchen auf der Zinklösung schwimmende, frisch darin ausgefällte Eisenoxyhydrat beginnt, sobald der Endpunkt der Titration erreicht ist, sofort seine scharfzackigen Ränder zu schwärzen, ein für das Auge sehr deutlicher Vorgang. Verf. hat sich auch bei allen übrigen Zinktitrationen des Eisenchlorids bedient, da er bei vergleichenden Untersuchungen derselben Lösung bei Anwendung von Bleiacetat, Silbernitrat und Cobaltschlörür eine grössere Schärfe des Endpunktes nicht wahrnahm, bei Nitroprussid-natrium jedoch, das wie die drei vorgenannten Indicatoren in Gestalt getränkten Fließpapiers zur Verwendung gelangte, stets grössere Abweichungen fand, während viele Herren damit gut übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Der Grund für diese abweichenden Beobachtungen ist wohl zurückzuführen auf eine mangelhafte Aufnahmefähigkeit des Auges für diesen Farbenton, weshalb es ratsam erscheint, bei Ausarbeitung einheitlicher Untersuchungsmethoden, wenn durchführbar, mehrere Indicatoren als gleichwertig zuzulassen.

Was den von Meyer angegebenen Untersuchungsgang anbelangt, so schlägt Verf. vor, zur Oxydation des Eisens nicht Salpetersäure zu benutzen, sondern das jetzt so wohlfeile Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man die noch warme Lösung damit in geeigneter Weise und gleich darauf mit Ammoniak, so fällt umgehend neben Eisen und Thonerde sämmliches Mangan aus. Neben der Ersparniss an Zeit hat man noch den Gewinn, dass lästige Dämpfe vermieden werden. Überall da, wo im Hochofengichtstaub (wie in Oberschlesien, Schweden) der Zinkgehalt ermittelt werden soll, ist ein hoher Mangangehalt (oft bis 9 Proc. MnO, vgl. d. Z. 1889 S. 13; — ferner Zeitschrift des Oberschles. Berg- und Hüttenm. Vereins 1889, II) zu berücksichtigen.

Ferner sei noch bemerkt, dass ein 5 Proc. übersteigender Thonerdegehalt eine mindestens dreimalige Lösung des Ammoniak-

niederschlages erfordert, da ein höherer Procentsatz an Thonerde einen beträchtlichen Bruchtheil des Zinks zurückhält. Dies gilt namentlich von dem oberschlesischen Letten-galmei, aber auch für Blenden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass bei Festsetzung einheitlicher Untersuchungsmethoden auch auf die Probenahme hoher Werth zu legen ist. Dies gilt ganz besonders für Materialien, welche das Zink ausser in oxydischer Form auch als Metall enthalten, so z. B. die sog. Zinkaschen, die Abfallproducte der Zinkwalzwerke, sowie die Gestellmassen der kaltgelegten Hochöfen. Die Scharmotte-wände derselben haben sich im mehrjährigen Betriebe zumeist derartig mit Zinkoxyd gesättigt, dass sie für die Zink-hütten ein hochwillkommenes Verhüttungs-material bedeuten. Theilweise aber hat sich das Zinkoxyd in Metall zurückverwandelt. Die Probenahme wird in letzterem Falle außerdem noch dadurch erschwert, dass neben sehr weichen auch äusserst harte, nur schwierig zu zertrümmernde Massen vorkommen und der Zinkgehalt darin unregelmässig den grössten Schwankungen (von 5 bis 60 Proc.) unterworfen ist. Bei der Untersuchung derartiger Materialien wäre es angebracht, für die Probenahme Normalsiebe einzuführen, den Procentsatz von Grobkorn (vorwiegend Metall) und Feingut (zumeist Oxyde und Verunreinigungen) zu bestimmen und aus den Ermittlungen der Einzelproben den Durchschnittsgehalt zu berechnen.

Dass bei Festsetzung eines einheitlichen Untersuchungsganges auch auf die Probenahme Werth zu legen ist gilt ganz besonders für solche Materialien, welche als Abfallproducte anderer Industriezweige zur Verhüttung geeignet sind und das Zink ausser in oxydischer Form auch in metallischer enthalten, so z. B. die sog. Metall-, Zink-aschen, Schmelz u. dgl., die Abfälle der Zinkwalzwerke, die Gestellmassen der kaltgelegten Hochöfen u. a. m. Diese Metall-aschen (vgl. Chemzg. 1894 S. 32 u. 70) bestehen häufig zu  $\frac{1}{3}$  und darüber aus Metall-körnern, Zink, Blei, der Rest aus oxydischem Pulver einschliesslich der Verunreinigungen. Behufs Erzielung einer einwandsfreien Durchschnittsprobe ist es daher unumgänglich nothwendig, weil der metallische Theil zumeist über 80 Proc., das Pulver dagegen einen in weit grösseren Grenzen schwankenden Gehalt an Zink aufweist, dass vor der Einwage eine möglichst vollkommene Trennung der beiden Producte auf mechanischem Wege durchgeführt wird. Da die Metallkörner durch Stampfen im Mörser oder Verreiben platt gedrückt werden, also eine grössere Ober-

fläche erhalten, die meistentheils lockeren oxydischen Klumpen dagegen durch gleiche Behandlung zertrümmert werden, so können dieselben durch Sieben leicht vom Metall geschieden werden, und wäre zu diesem Zwecke ein Einheitssieb zu empfehlen, sei es nun ein solches von 1 mm Maschenweite oder auch das Sieb E 100 von Amandus Kahl-Hamburg, das zur Feinheitsbestimmung des Thomasmehles allgemeine Einführung gefunden hat. Ich habe mich zumeist des letzteren bedient, doch ist wegen der Enge des Maschennetzes Bedingung, dass das Material gänzlich trocken ist. Die aus dem Erzposten durch Schaufel oder Stecher genommene grössere Probe wird in üblicher Weise auf etwa 5 k verringert, wie bereits erwähnt, gut getrocknet und gepocht und darauf sorgsam ausgesiebt.

Jede einzelne Probe — Grobkorn wie Feinkorn — wird alsdann einzeln analysirt. Der Metallgehalt der Zinkasche wird dann berechnet aus dem ermittelten Gehalt der beiden Proben und deren Gewichtsverhältnisse zu einander. Ergab z. B. die Hauptprobe von 5 k: 1960 g Grobkorn zu 84,62 Proc. Zn und 3040 g Feinkorn zu 52,03 Proc. Zn, so ist der durchschnittliche Zinkgehalt der Asche

$$\frac{1960 \times 84,62 + 3040 \times 52,03}{5} = 64,80 \text{ Proc.}$$

Schwieriger und umständlicher ist dagegen die Probenahme bei zinkischer Hochofengestellmasse, wie solche sich bei den oberschlesischen, schwedischen u. s. w. Hochöfen bildet. Bei der Verhüttung bleiischer und zinkischer Erze dringen die dampfförmigen Oxyde dieser Metalle in die Schwindrisse und feinsten Spalten des Scharmottematerials, lagern sich dort in Gestalt von Krusten ab, welche diese Risse erweitern und neuen Oxydmengen den Zutritt erleichtern. Dann wieder entziehen die Kohlenoxydgase diesen Metalloxyden den Sauerstoff unter Abscheidung von Metall, oder dieses wandelt sich in Oxyd zurück unter Bildung von Graphit. Durch dieses fortwährende Entstehen und Vergehen wird das dichte Gefüge des Scharmottematerials immer mehr zerriissen, bis endlich eine je nach der Ab Lagerungszone und je nach dem vorwiegenden Bestandtheile zwar verschieden gefärbte metallreiche Masse entsteht, welche das Metall in Körnern und Klumpen, das Oxyd in Krusten und feinen Lagen enthält, daneben aber auch noch Zinkspinell führt. Selbstredend ist nun je nach der Höhenlage im Ofen der Metallgehalt dieses Materials sehr wechselnd — es sind indessen nicht selten in grösseren Posten 48 bis 56 Proc.

Zink als Durchschnitt ermittelt worden. Da nun beim Abbruch der Öfen eine reinliche Scheidung der häufig sehr harten Stücke nicht gut ausführbar ist, so ist gerade hier der Probenahme grosse Aufmerksamkeit zu widmen. Am zweckmässigsten erfolgt die Entnahme der Probe, indem man einen grösseren Posten des Materials — mindestens 10 000 k — auf einem Mahlwerke, wie solches auf jeder Zinkhütte vorhanden ist, am vortheilhaftesten in einer Kugelmühle zerkleinert, da in letzterem Falle gleichzeitig das Aussieben der zurückbleibenden Metallklumpen bewirkt wird. Das Gewicht dieser Klumpen = I bringt man unter Berücksichtigung der etwa vorhandenen und in besonderer Probe ermittelten wenigen Procante Feuchtigkeit von dem Gesamtgewichte in Abzug. Aus dem Reste, dem Feinkorn II, wird nun eine neue Durchschnittsprobe von 10 bis 20 k gezogen und diese so lange zerkleinert, bis das gesammte Scharmottematerial ein Sieb von z. B. 1 mm Maschenweite ohne Rückstand passirt. Die auf dem Siebe verbleibenden Metalltheile III werden ebenfalls gewogen und gleichwie No. I für sich allein untersucht. Das von III so abgeschiedene Scharmottepulver IV wird nun zur Wägeprobe VI von etwa 100 g verarbeitet. Sollten sich beim Feinreiben der letzteren noch metallische Theile V ergeben, so kann man dieselben unter Feststellung des Gewichtes entweder mit No. III vermischen oder auch für sich allein der Untersuchung unterwerfen. Letzteres ist jedoch im Allgemeinen überflüssig, da der analytische Befund nur wenig von demjenigen von No. III abweichen wird (diese beiden sind als bleiarmes, eisenhaltiges Hartzink zu bezeichnen, während No. I ein bleireiches Zink mit wenig Eisen darstellt). Ausserdem ist, auch auf obige 10 000 k bezogen, das Mengenverhältniss von VI so unerheblich, dass es für den Gesamtgehalt kaum in Betracht zu ziehen ist. Die Ermittlung des Durchschnittsgehaltes hat dann durch nachfolgende Rechnung zu erfolgen.

Es sei z. B. der Feuchtigkeitsgehalt der Waare 2,5 Proc., dann ergeben obige 10 000 k 9750 k Trockennmaterial. Beträgt nun das Gewicht der Metallmenge I = 536 k, so bleiben 9214 k Feinkorn II. Aus 20 k des letzteren würden nun aussiebt 784 g Metall No. III, so ergibt dies 19,216 k Feingut IV. Werden nun 100 g des letzteren im Mörser feinst zerrieben und ergeben dieselben noch 5,8 g Metall V, so ist das Gewicht der Wägeprobe 94,2 g. Angenommen nun, es seien gefunden worden in I 68,2 Proc., III = 56,8 Proc., in V 59,2 Proc., in VI = 41,5 Proc. Zn, dann ist der Zinkgehalt in folgender Weise zu erhalten:

94,2 g No. VI zu 41,5 Proc. Zn =	39,09 g Zu
5,8 - - V - 59,2 - - =	3,43 - -
100,0 g No. IV	= 42,52 g
	= 42,52 Proc. Zn
19,216 k No. IV zu 42,52 Proc. =	8,17 k Zn
0,784 - - III - 56,8 - - =	0,46 - -
20,00 k No. II	= 8,63 k Zn
	No. II = 43,15 Proc. Zn
9214 k No. II zu 43,15 Proc. =	3975,8 k Zn
536 - - I - 68,2 - - =	365,6 - -
9750 k Trockenummaterial	= 4341,4 k Zn
10 000 k feuchtes Rohmaterial	= 43,41 Proc. Zn

Rechnet man zur Vereinfachung No. V = III = 56,8, so erhält man als Endergebniss 43,28 Proc.

Es sieht dieses Verfahren zwar äusserst langwierig und zeitraubend aus, indessen ist es das genaueste und in seinem Endergebniss befriedigendste. Alle Proben dieses Materials, die mit dem Hammer gezogen werden, fallen ungenau aus. Entweder bekommt man zu viel der mürberen, zinkärmeren Scharmottemasse aus dem Innern der Stücke in dieselbe zum Schaden des Verkäufers, oder aber zu viel der spröden und daher leichter zertrümmerbaren äusseren Zinkoxydschalen zum Nachtheile des Käufers.

Stand eine Kugelmühle nicht zur Verfügung, so wurde zur Zerkleinerung ein Kollergang verwendet und der Gang der Probenahme der Zerkleinerungsvorrichtung angepasst. Gleichzeitig sei noch bemerkt, dass durch den gewöhnlichen Gang der Untersuchung: Lösen in Salzsäure oder Königswasser, Abdampfen mit Schwefelsäure der Gehalt an Zinkspinell in der Scharmottemasse nicht aufgeschlossen wird. Da diese Verbindung auch in der Muffel unverändert bleibt, Metallausbeute also nicht gibt, so ist dessen Anwesenheit vom Analytiker nicht weiter zu berücksichtigen.

### Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.

Von

Dr. F. Glaser,

Assistent an der agrikulturchem. Versuchsstation Pommritz.

Die Citratmethode ergibt bekanntlich bei der Analyse von Phosphatlösungen, welche keinen Kalk oder kein Eisen, Thonerde, Mangan enthalten, ganz bedeutende Differenzen, wenn wir die Zugabe der Magnesiamischung variiren.

Wie schon Grupe und Tollens (J. f. Landw. XXX, 23) nachgewiesen haben, bleibt ein Theil der Phosphorsäure in Lösung, bei einem grossen Magnesiaüberschuss fällt aber mehr Magnesia aus, als der im Niederschlag