

da sie einen Typus der Verholzung von einzig dastehenden Merkmalen darstellt. Vom Gesichtspunkt des Chemikers aus betrachtet sind die wichtigsten aufgestellten und bewiesenen Punkte die folgenden:

1. Die Existenz einer Lignocellulose, welche die wesentlichen constitutionellen Merkmale dieser Gruppe aufweist, die jedoch frei ist von ungebundenen Aldehydgruppen und sich durch Farbreactionen charakterisirt, welche nur zum Theil mit denen der Lignocellulosen im Allgemeinen zusammenfallen, zum andern Theil aber eine grosse Aehnlichkeit mit denen der Cellulosen aufweisen.

2. Gewisse Farbreactionen, welche häufig als wesentlich charakteristisch für die Lignocellulosen selbst angesehen werden, rühren in Wahrheit von Nebenproducten her.

3. In Folge der ungewöhnlichen Bedingungen des Wachstums und der in einem Gewebe erfolgenden Substanzveränderung, welche die specielle Ausübung einer aussergewöhnlichen Function ermöglicht, werden diese Nebenproducte in einer grossen Zahl von Zellen nicht gebildet, welche sich aber dennoch als aus wahren Lignocellulosen bestehend erweisen.

4. Die wahren Lignocellulosen enthalten Furfurol gebende Bestandtheile — Furfuroide — welche nicht identisch mit Pentosanen sind.

Laboratorium der HHrn. Cross und Bevan, London.

325. F. Mylius und O. Fromm¹⁾: Versuche zur Herstellung von reinem Zink.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 11. März.)

In der Chemie nennt man ein Präparat schlechthin »rein«, wenn sich in einer begrenzten Menge desselben mit den gebräuchlichen Methoden keine Verunreinigung auffinden lässt. Man sollte eigentlich sagen »scheinbar rein«, denn es ist bekannt, dass eine absolut reine Substanz praktisch nicht isolirbar ist, und dass die Verunreinigungen in dem Maasse erkennbar werden, als sich die Methoden der Untersuchung verfeinern.

Das Bestreben, die Elemente im Zustande möglicher Reinheit der wissenschaftlichen Untersuchung und der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat in der Reichsanstalt schon zu Arbeiten über

¹⁾ An der Untersuchung hat ausser den Verfassern noch Hr. Dr. Rob. Funk einen wesentlichen Antheil genommen.

die Platinmetalle¹⁾ und über das Quecksilber²⁾ geführt; wir haben jetzt auch für das Zink den Weg verfolgt, auf welchem man der Reinheit des Elementes möglichst nahe kommt.

Unsere Versuche sind ausführlich mitgeteilt in der Zeitschrift für anorganische Chemie; hier sollen nur die Hauptergebnisse der Arbeit kurz erläutert werden.

I. Bestimmung der Verunreinigungen des Zinks.

Während die Reinheit des Zinks häufig einseitig aus der Abwesenheit des Arsens beurtheilt wird, glaubten wir vom Arsen ganz absehen zu dürfen, da man sich leicht Zink verschaffen kann, von dem 1 kg weniger als 1 mg Arsen enthält. Nach den Untersuchungen von Eliot und Storer³⁾ kommen für die reineren Zinksorten nur Eisen, Blei und Cadmium wesentlich in Betracht.

Bei der gebräuchlichen Art der Analyse⁴⁾ von Zinkmetall pflegt man die negativen Metalle durch Behandlung mit verdünnter Säure vom Zink zu trennen. Wenn die Verunreinigungen sehr gering sind, ist dieser Weg mit merklichen Fehlern behaftet. Wir bedienen uns zur Analyse des Zinks der Umsetzungen, welche frisch gefälltes Zinksulfid durch andere Metallsalze erfährt (z. B. $ZnS + PbCl_2 = ZnCl_2 + PbS$) und arbeiten in folgender Weise.

100 g Zink werden im Kolben mit 200 ccm Wasser und allmählich mit der zur Lösung nöthigen Menge Salpetersäure übergossen. Die entstandene Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, so dass das anfangs gefällte Zinkhydrat zur Auflösung gelangt. Die Lösung, welche alles Eisen als Oxydhydrat suspendirt enthält, wird mit Wasser zu etwa zwei Litern aufgefüllt und dann unter Umschwenken mit kleinen Portionen einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung so lange versetzt, bis der erneut ausfallende Niederschlag rein weiss erscheint. Die Mischung wird dann auf etwa 80° erwärmt und nach freiwilliger Klärung filtrirt. Das Filtrat muss auf erneuten Zusatz von Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag ergeben, in welchem kein Cadmium mehr nachweisbar ist. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ein und bringt durch passenden Zusatz von Wasser und Alkohol das Bleisulfat zur Abscheidung. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei man die Säure mit Ammoniak vorsichtig soweit abstumpft, dass das Cadmium als Sulfid

¹⁾ Mylius und Foerster, diese Berichte 25, 665.

²⁾ W. Jaeger, Wiedem. Ann. 48, 509.

³⁾ Eliot und Storer, Memoirs of the Amer. acad. of Arts and Scienc. (1860) VIII, 57.

⁴⁾ Fresenius, Quant. Analyse II, 373. Günther, Zeitschr. analyt. Chem. 1881, 503.

gefällt wird. Um mitgefälltes Zinksulfid zu entfernen, ist es nöthig, den Niederschlag nochmals aufzulösen und die Fällung in ähnlicher Weise zu wiederholen. Der Niederschlag wird endlich in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und nach gelindem Glühen als Cadmiumsulfat gewogen.

Aus dem sauren Filtrat vom Cadmiumsulfid bringt man nach der Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation das Eisen durch Fällen mit Ammoniak zur Abscheidung; auch dieser Niederschlag enthält immer Zink, welches man durch eine Wiederholung des Fällungsprocesses beseitigen muss.

Sind 100 g des Metalles zur Bestimmung der Verunreinigungen nicht genügend, so geht man von entsprechend grösseren Mengen aus.

Hierbei ist zu bemerken, dass die fractionirte Fällung durch Schwefelammonium schon mit gutem Erfolge bei den Atomgewichtsbestimmungen von Reynolds und Ramsay zur Reinigung von Zinklösungen Verwendung gefunden hat.

Nach unseren Beobachtungen vermag man mit Hilfe dieses Verfahrens noch den $\frac{1}{400000}$ Theil des Zinks an Blei oder Cadmium aufzufinden. Auch Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth u. s. w. würden sich dadurch vom Zink trennen lassen, während Arsen, Antimon, Zinn u. s. w. nach anderen Methoden bestimmt werden müssen.

Das Eisen lässt sich durch die sehr empfindliche Rhodanreaction noch in millionenfacher Verdünnung im Zink nachweisen.

Positive Metalle wie Aluminium, Magnesium, Natrium u. s. w. sind im Zink kaum spurenweise enthalten. Zu ihrem Nachweis würde es zweckmässig sein, das Metall in schwach ameisensaurer Lösung elektrolytisch zu einer Quecksilberkathode wandern zu lassen; die Leichtmetalle befinden sich dann in der Lösung, welche nur wenig Zink enthält.

Eine Anzahl gereinigter Zinksorten des Handels sind von uns mit nachstehendem Ergebniss untersucht worden:

Auf 100000 Theile Zink wurden gefunden in Gewichtstheilen:

	Blei	Cadmium	Eisen
Zink II von Kahlbaum	72	111	15
Zink I von Kahlbaum	30	58	11
Besonders reines Zink von Kahlbaum (erste Sendung)	5	23	2
Dasselbe (zweite Sendung)	5	16	1.4
Reines Zink von Schuchardt	(10)	(18)	(2)
Zincum purissimum von Trommsdorff	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Merck	11	99	4
Elektrolytisches Zink aus der Technik	58	39	17

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlenwerthe wurden nach einem weiter unten zu erwähnenden elektrolytischen Verfahren gefunden.

Zink mit geringeren Mengen von Verunreinigungen als die hier charakterisirten Präparate sind aus dem Handel offenbar nicht zu beziehen.

II. Reinigung von Zinkpräparaten.

A. Trockener Weg.

Schmelzprocesse und Destillation haben bisher zu keiner vollständigen Reinigung des Zinks geführt. Die Destillation ist zwar ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Reinigung, aber sie kann nur zur Entfernung der nicht flüchtigen Metalle wie des Eisens (Mangan, Platin u. s. w.) dienen, während Blei und Cadmium in das Destillat mit übergehen. Umgekehrt verhält sich der Krystallisationsprocess. Wir haben darüber einige Versuche gemacht, indem wir verunreinigtes Zink aus dem Schmelzfluss bis zur breiartigen Beschaffenheit abkühlen liessen und die Krystalle mit Hülfe eines erwärmten Glastrichters durch Absaugen von der Mutterlauge befreien. Die Krystallisation wurde mehrfach wiederholt. Es ergab sich für Blei und Cadmium:

	Bleigehalt	Cadmiumgehalt
Ausgangsmaterial	0.67 pCt.	1.27 pCt.
I. Mutterlauge	0.90 »	1.7 »
I. Krystallisation	0.47 »	0.83 »
II. »	0.23 »	0.65 »
III. »	0.19 »	0.54 »
IV. »	0.13 »	0.36 »
V. »	0.09 »	—
VI. »	0.02 »	—

Demnach wird die Zinkmasse durch Umkrystallisiren immer reiner; die sich ausscheidenden Zinkkrystalle sind wahrscheinlich frei von Blei und Cadmium.

Für das Eisen fanden wir im Gegensatz zu den erwähnten Fällen, dass die aus dem Schmelzfluss des unreinen Zinks auftretenden Krystalle stark eisenhaltig sind, und dass sich der Eisengehalt der Masse um so mehr erhöht, je öfter dieselbe umkrystallisirt wird.

	Eisengehalt
Ausgangsmaterial	0.92 pCt.
I. Mutterlauge	0.14 »
I. Krystallisation	1.34 »
II. »	3.2 »

Die Reinigung des Zinks durch Krystallisation scheidet also an der grossen Verwandtschaft des Eisens zum Zink und ausserdem an dem Mangel eines Mittels zum Auswaschen der Mutterlauge.

B. Nasser Weg.

Die Reinigung des Zinks auf nassem Wege ist nur durchführbar unter Mitwirkung der Elektrolyse. Dieselbe erlaubt die Gewinnung von gereinigtem Zink in zweifacher Weise:

1. durch Abscheidung des Metalls aus gereinigten Lösungen mit unlöslichen Anoden;
2. durch elektrolytische Raffination unter Anwendung von löslichen Anoden aus Zink.

In jedem Falle bedarf es einer reinen Zinklösung; unsere Versuche beziehen sich ausschliesslich auf das Sulfat. Auch das beste Zinksulfat des Handels enthält, wie das Metall stets kleine Mengen von Blei und Cadmium, bisweilen Eisen und Spuren von Mangan. Kleine Verunreinigungen mit positiven Metallen kommen bei der Elektrolyse kaum störend in Betracht.

Das Eisen wird am bequemsten entfernt durch Behandlung mit etwas Zinkoxyd unter Zusatz von Wasserstoffsperoxyd; nach dem Erwärmen der Mischung erhält man ein eisenfreies Filtrat. Hinsichtlich der Entfernung anderer Verunreinigungen haben wir durch umfangreiche Versuche Folgendes festgestellt.

Zu gereinigtem Zinksulfat gelangt man:

1. durch Umkrystallisiren von Zinksulfat mit Hülfe von verdünntem Alkohol;
2. durch Auflösen von gereinigtem Zinkoxyd in Schwefelsäure;
3. durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Schwefelsäure;
4. durch elektrolytische Reinigung einer Lösung von Zinksulfat unter Anwendung von Platinelektroden und eines schwachen Stromes, wobei die entstehende Säure durch Zinkoxyd zu neutralisiren ist.

An der Kathode scheiden sich die durch Zink fällbaren Metalle, Blei, Cadmium, Eisen etc., an der Anode Bleisuperoxyd und Eisenoxyd ab.

5. Durch Behandlung von Zinksulfatlösung mit gereinigtem Zink;
6. durch Behandlung von möglichst reinem porösen Zink mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Schwefelsäure.

Die zuletzt genannte Methode liefert das reinste Zinksulfat.

Zur Herstellung von Zinkoxyd empfiehlt es sich, ammoniakalische Zinknitratlösung in der auf S. 1564 angegebenen Weise durch Schwefelwasserstoff zu reinigen und die Lösung mit heissem Wasser in Reaction zu setzen. Der entstandene gelblich-weiße Niederschlag erfährt bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von kaum 2 pCt.

III. Abscheidung des Zinks aus Lösungen mit Platinanoden.

Wenn man Kathoden aus Zinkblech und Anoden aus Platin benutzt, ist die Abscheidung des Zinks aus der gereinigten Sulfatlösung leicht durchführbar. Die freiwerdende Säure wird zweckmässig neutralisirt durch Zufluss von Ammoniak unter Anwendung eines Rührwerks, welches den anfangs entstehenden Hydratniederschlag in der Lösung vertheilt. Die Mischung, welche immer ärmer an Zink und

reicher an Ammoniak und Wasser wird, enthält das Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Man kann leicht 90 pCt. des im Zinksulfat enthaltenen Zinks in Form glänzend weisser zusammenhängender Schichten gewinnen; die letzten Portionen des Metalls haben eine lockere Beschaffenheit.

Wenn man die Neutralisation der Säure durch Zumischen von Zinkoxyd vornimmt, ändert sich das Princip des Processes; das Zinksulfat fungirt nur durch Hergabe seiner Ionen als Träger der Electricität, und man gewinnt das Zink wesentlich aus dem Neutralisationsmittel: $\text{ZnO} = \text{Zn} + \text{O}$. Die technische Verarbeitung der Zinkerze auf dem Wege der Elektrolyse ist meist nach diesem Princip versucht worden. Bei unseren Versuchen im kleinen Maassstabe bedienten wir uns eines mit 40procentiger Zinksulfatlösung gefüllten Glastroges, welcher durch Seidendiaphragmen in drei schmale Kammern getheilt war; der mittlere Raum enthielt die Kathode aus Zinkblech; in jeder der seitlichen Räume befand sich eine Anode aus Platinblech und ausserdem eine beliebig grosse Menge von Zinkoxyd; dasselbe wurde durch ein Rührwerk fortwährend in der sauren Flüssigkeit umhergewirbelt. In dem Maasse, als das Oxyd aufgelöst wird, muss frisches Material nachgefüllt werden.

Die Stromdichte betrug 1—2 Ampère auf 1 qdm Kathodenfläche.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Zink sich nur dann als eine compacte Schicht abscheidet, wenn die Sulfatlösung ein wenig sauer gehalten wird. Gelegenheit ist dazu gegeben, wenn sich auch in der Kathodenabtheilung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Fig. 1. Als Rührwerk haben wir uns mit Vortheil einer kleinen durch eine Wasserstrahlpumpe getriebenen Vorrichtung bedient, welche auf dem intermittirenden Aufsaugen und Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung erlaubte uns auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu bespülen.

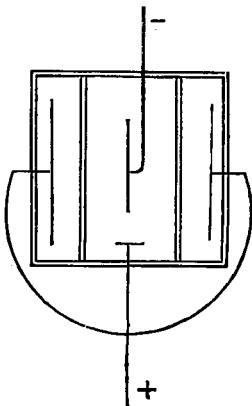


Fig. 1.

Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink sollte hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten völlig entsprechen. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium unmerklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

Während galvanoplastisches Zink nach De la Rive¹⁾ in verdünnter Schwefelsäure unlöslich sein soll, entwickelt das hier erhaltene Präparat damit stürmisch Wasserstoff. Die nachweisbare Ursache davon ist ein merklicher Gehalt des Metalls an Platin, welches aus den Anoden stammt. Löst man das Metall vorsichtig in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt das Platin zurück; 80 g elektrolytisches Zink hinterliessen dabei etwa 1 mg Platin. Je grösser die Stromdichte an der Anode ist, um so mehr Platin scheint zur Kathode zu wandern. In den aus ammoniakalischer Lösung mit grosser Stromdichte (6—8 Amp. pro qdm) fällbaren glänzenden Zinkblättchen ist der Gehalt an Platin besonders hoch, geht aber wohl kaum über $\frac{1}{100}$ pCt. hinaus.

IV. Elektrolytische Raffination des Zinks mit löslichen Anoden.

A. Verhalten der Anode.

Für den Process der Reinigung des Zinks nach dem Princip der Uebertragung sind offenbar ausschliesslich die Vorgänge an der Anode maassgebend. Dieselbe besteht aus unreinem Zink; es muss aber bemerkt werden, dass darin die Menge der Verunreinigungen gering sein muss, wenn der Process durchführbar sein soll. Geht namentlich der Eisengehalt über Spuren hinaus, so ist das Oxydationsbestreben der Anode so gross, dass dieselbe in kurzer Zeit zu Pulver zerfällt. Wir haben mit Vortheil die Anoden aus den S. 1565 besprochenen Zinksorten hergestellt. Auch bei diesen ist eine secundäre Zersetzung des Wassers unvermeidlich; es treten stets Wasserstoffblasen und Oxyde an der Anode auf, jedoch in so geringem Maasse, dass der Betrieb darunter nicht leidet.

Bei der Elektrolyse werden die reinen Zinkkrystalle der Anode aufgelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben; es sind die zwischen den Zinkkrystallen liegenden Lamellen, welche durch das Erstarren der Mutterlauge entstanden sind.

Behufs der Reinigung werden die Anoden täglich aus der Lösung emporgehoben und von dem daran haftenden schwarzen Pulver durch Abbürsten befreit; auf diese Weise wird die Ansammlung des Anodenschlammes am Grunde des Bades leicht vermieden.

Der Anodenabfall enthält stets Zink und ist daran um so reicher, je reiner das Anodenmaterial war. Sind darin nur Spuren der Verunreinigungen vorhanden, so bedeckt sich die Anode mit silberglänzenden flimmernden Blättchen, welche zu mehr als 99 pCt. aus Zink bestehen; man erkennt noch die schieferige Textur des ursprünglichen Metalls; die Blättchen sind aber durch Zwischenräume von einander getrennt und durch einen Wasserstrahl leicht isolirbar.

¹⁾ De la Rive, *Bibl. univ.* 43, 391. Wiedemann, *Elektricität* I, 610.

Ob die verunreinigenden Metalle hier in Form fester Lösungen vorhanden sind, soll jetzt nicht entschieden werden; in jedem Fall ist es für den Reinigungsprocess wichtig, dass sie bei der Corrosion der Anode im Zink eingebettet bleiben; ein wirksamerer Schutz gegen die Auflösung der negativen Metalle lässt sich gar nicht denken.

Wenn aber die Stromdichte sehr gross, die Lösung stark sauer oder die secundäre Zersetzung des Wassers bedeutend ist, werden die benachbarten Zinktheile oxydirt und die Verunreinigungen frei gelegt. Auch für diese ist jetzt die Gefahr der Auflösung vorhanden¹⁾. Man muss also die genannten drei Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden suchen.

Geschieht dies, so stellt die elektrolytische Uebertragung in Zinksulfatlösung qualitativ eine äusserst genaue Methode dar, metallische Verunreinigungen im Zink zu erkennen. Dass dieses Princip auch für quantitative Zwecke verwerthbar ist, haben wir durch einige besondere Versuche festgestellt. Das Verfahren ist freilich nur zur Isolirung der Verunreinigungen aus bereits gereinigten Zinksorten von Nutzen.

Die an der Anode haftenden Verunreinigungen werden gesammelt, ausgewaschen und auf die gewöhnliche Weise analysirt. Die Gewichts-differenz der Anode vor und nach der Elektrolyse ergiebt die Menge des aufgelösten Metalls.

Nach dieser Methode wurden einige der früher erwähnten Zinksorten analysirt, wobei die aufgelösten Mengen 35—80 g betragen; die dabei erhaltenen Werthe sind in der kleinen Tabelle auf S. 1565 in Klammern mitgetheilt.

Die ungefähre Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Zahlen zeigt, dass man das elektrolytische Verfahren zur Controlle der directen chemischen Analyse benutzen kann.

B. Compactes Zink.

Der der Kupferraffination entsprechende Process ist für das Zink bekanntlich schwer durchführbar. Wenn man compactes Zink aus Sulfatlösung gewinnen will, muss man folgende Bedingungen innehalten.

1. Concentrirte Lösung an der Kathode (gute Durchmischung der Flüssigkeit),
2. Geringer Säuregehalt der Lösung,
3. Stromdichte von wenigstens 1 Amp. pro qdm,
4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode.

¹⁾ Die an dem Flüssigkeitsniveau mit Luft in Berührung kommenden Theile der Anode müssen durch einen Schellackanstrich vor der Auflösung geschützt werden.

Die erste Bedingung sucht man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen; unserem Zwecke entsprach für den kleinen Maassstab die Seite 1568 angedeutete Vorrichtung.

Der Gehalt an freier Säure, welchen die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0.01 pCt. Schwefelsäure genügt. Zur Beurtheilung der Lösung bedient man sich einerseits des Congo-roths, welches freie Säure anzeigt, andererseits der Titration mit $\frac{1}{100}$ Norm.-Natronlauge, um festzustellen, ob die Lösung neutral, basisch oder sauer ist.

Auf 10 g krystallisirtes (neutrales) Zinksulfat braucht man in 10—50procentiger Lösung 4 ccm $\frac{1}{100}$ Norm.-Natronlauge bis zur Trübung oder Uebersättigung mit Zinkoxyd. Neutrale Zinksulfatlösungen werden unter folgenden Bedingungen durch Natronlösung getrübt.

10 ccm Lösung vom Procentgehalt	Temperatur	$\frac{1}{100}$ Normal-Natronlauge	entsprechend Zinkoxyd
50 ⁰ 0	18 ⁰	2.7 ccm	1.1 mg
50 »	58 ⁰	9.4 »	3.8 »
50 »	68 ⁰	13.5 »	5.5 »
30 »	18 ⁰	1.5 »	0.6 »
10 »	18 ⁰	0.4 »	0.16 »
10 »	74 ⁰	1.5 »	0.61 »
10 »	80 ⁰	2.1 »	0.85 »
1 »	18 ⁰	} 0.15 »	0.06 »
1 »	80 ⁰		

Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwicklung von Wasserstoff immer auf's Neue kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure immer wieder neutralisirt, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säuremengen sorgen, was den Process sehr unbequem macht.

Die unter 4 genannte Bedingung lässt sich am schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder von Wasserstoffblasen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Zinksulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nöthigen Salz und der nöthigen Säure zu versehen. Die weitere Elektrolyse bewirkt an diesen Stellen die Bildung eines grauschwarzen porösen Niederschlages, wie er normaler Weise in stark verdünnten basischen Lösungen auftritt. Hier entstehen also die ersten Anfänge des so übel beleumdeten »Zinkschwamm«, welcher, an Umfang zunehmend, bald die ganze Kathode überwuchert.

Die immer zunehmende Rauheit des Niederschlages und die entstehenden Nester von Zinkschwamm machen ein häufiges Auswechseln der Kathoden nöthig; es bedarf schon einer guten Ueberwachung des

Betriebes, wenn man compacte Zinkschichten von einigen Millimetern Dicke erzielen will.

Wir haben in kleinen mit Seiden-Diaphragmen versehenen Glas-trögen mehrere kg Zink auf diese Weise gereinigt.

Die festen Zinkschichten liessen sich leicht von den Kathoden-zinkblechen ablösen.

Hinsichtlich der Reinheit entsprach das Product nicht ganz unseren Wünschen, da es stets nachweisbare Mengen der Verunreinigungen enthielt. In 50 g des Niederschlages wurden z. B. noch etwa 1 mg Blei und Cadmium gefunden, während das Metall vor der Reinigung gegen 50 mg enthielt

Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass man zwar im Stande ist, das Zink bei der angedeuteten Form der Raffination im compacten Zustande zu gewinnen, dass dabei aber Bedingungen ein-zuhalten sind, welche als Fehlerquellen für den Reinigungsprocess wirken.

C. Schwammiges Zink.

Es hat sich ergeben, dass die Raffination des Zinks mit Hülfe von Zinksulfatlösung für den Fall möglichst vollständig ist, dass man auf die Gewinnung von compactem Metall verzichtet und die schwam-mige Beschaffenheit des Niederschlages mit in den Kauf nimmt.

Obwohl das schwammförmige Zink öfters Gegenstand der Unter-suchung gewesen ist, ist seine chemische Natur noch nicht völlig aufgeklärt. Wir haben die werthvollen Beobachtungen, welche darüber namentlich von Kiliani¹⁾ und Nahnsen²⁾ gemacht worden sind, zu ergänzen gesucht und uns davon überzeugt, dass das Pro-duct unter Aufnahme von Sauerstoff entsteht. Dies geht aus folgen-den Thatsachen hervor:

1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dass ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 pCt.

2. Die Bildung des Zinkschwammes wird durch Oxydationsmittel hervorgerufen.

10proc. neutrale Zinksulfatlösung, welche 0.01 pCt. Wasserstoff-superoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten.

Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0.1 pCt. Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink.

¹⁾ Kiliani, Berg-Hüttenm. Ztg. 1883, 251.

²⁾ G. Nahnsen, Berg-Hüttenm. Ztg. 1891, 393.

Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, lässt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge von Zinkschwamm.

Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydationsmittel Stunden lang Niederschläge von glattem, weissem Zink.

3. Das schwammige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Product nicht.

10proc. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit.

4. Die Bildung des schwammförmigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnsen hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält wie Kupfer, Arsen, Antimon etc.

10proc. Zinksulfatlösung, welche 0.004 pCt. Arsen (als Ammoniumarsepit) enthielt, liess schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwicklung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers.

Wir möchten uns in naher Uebereinstimmung mit Nahnsen dahin aussprechen, dass in dem grauen Zinkschwamm Zink vorliegt, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dass dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Es ist aber durchaus keine Stütze zu finden für die von anderer Seite¹⁾ geäußerte Ansicht, nach welcher das sich abscheidende Zink durch das Auftreten eines hypothetischen Zinkwasserstoffes (ZnH_2) eine moleculare Veränderung erfahren sollte²⁾.

Das schwammige Zink ist leicht oxydirbar; man darf es daher nicht unnöthig der Luft aussetzen. Es wird mit sehr verdünnter Säure gewaschen und lässt sich dann unter warmem Wasser wie Blei

¹⁾ Siemens & Halske (D. P. No. 66592); vergl. Dingl. polyt. Journ. (1893) 288, 258.

²⁾ Weitere Beobachtungen über die schwammförmigen Metalle wollen wir unseren in diesen Berichten 27, 630 mitgetheilten Versuchen anschliessen.

zusammendrücken. Die mit Alkohol abgespülten Brocken können im Wasserstoffströme getrocknet und zusammengeschmolzen werden.

Das Umschmelzen geschieht in Porzellantiegeln unter Anwendung von etwas Salmiak.

Wenn man die elektrolytische Uebertragung mit basischer Sulfatlösung und geringer Stromdichte (0.2—0.5 Amp. pro qdm) ausgeführt hat, so ist das zur Kathode geführte schwammige Zink von fremden Metallen so gut wie frei; in 55 g desselben wurde noch etwa 0.1 g Cadmium gefunden; man kann aber auch diese geringe Spur noch beseitigen, indem man das gewonnene Zink zu Anoden formt und den Raffinationsprocess in derselben Weise mehrfach wiederholt. Die dazu erforderliche Sulfatlösung wird durch Behandlung des schwammigen Zinks mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

V. Vollendung und Beurtheilung der Reinigung.

Auch das auf dem beschriebenen Wege gewonnene Metall stellt noch kein reines Zink dar; es könnten noch nichtmetallische Elemente darin suspendirt oder gelöst sein. Durch den Destillationsprocess erscheint hier noch eine wirksame Reinigung möglich. Wenn man dieselbe nach früheren Vorschlägen im Vacuum ausführt, gewinnt man den Vortheil, ausser Metallen, Oxyden, Sulfiden, Silicaten etc. zugleich die gelösten Gase zu beseitigen. Es bewährt sich gut, die Destillation in evacuirten Glaskolben auszuführen, deren unterer Theil bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt wird; an dem oberen Theil entsteht ein Sublimat aus dicken Krystallaggregaten, welche nach dem Zerschlagen des Kolbens leicht zu isoliren sind. Die sechsseitigen Tafeln und Säulen, welche man auf diese Weise erhält, bewahren an der Luft jahrelang einen hohen Metallglanz.

In dem so gewonnenen Zink sind bei Anwendung von etwa 40 g auf chemischem Wege weder qualitativ noch quantitativ fremde Metalle bestimmbar; dies schliesst freilich keineswegs aus, dass dasselbe mit einer grösseren Menge gelingt.

Gemäss der Empfindlichkeit des Schwefelammoniumverfahrens würde man in der angewandten Menge noch $\frac{1}{400000}$ des Metalls an fremden Schwermetallen auffinden können. Betrachtet man dies als Fehlergrenze und rechnet für alle übrigen Verunreinigungen noch den dreifachen Betrag dazu, so würde sich für unser Zink erst die maximale Verunreinigung wie 1 zu 100.000 ergeben.

Man erkennt aus unserer Schätzung, dass das Material eine auch für Atomgewichtsbestimmungen völlig ausreichende Reinheit besitzt. Bestünde z. B. die mögliche maximale Verunreinigung aus Blei, so würde der Fehler im Atomgewicht erst eine Einheit in der dritten Decimale betragen.

Da bei den zahlreichen Bestimmungen der letzten Jahre¹⁾ im Atomgewicht des Zinks immer noch Differenzen von mehreren Einheiten der ersten Decimale auftraten, so würde eine Neubestimmung dieser Constante nicht überflüssig erscheinen, wenn auch die Zahl 65.38, welche das Mittel der Bestimmungen darstellt²⁾, vom wahren Werthe vielleicht nur wenig abweicht.

Ergebniss der Versuche.

1. Das im Handel als »rein« bezeichnete Zink enthält in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Cadmium, Blei und Eisen.

2. Zinksulfatlösung kann auf elektrolytischem Wege so wirksam gereinigt werden, dass die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann. Zinkoxyd ist leicht auf chemischem Wege in entsprechender Reinheit zu gewinnen.

3. Das aus Zinksulfat oder aus dem Oxyd gewonnene elektrolytische Zink enthält nachweisbare Mengen Platin, welches aus der Anode stammt.

4. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in (basischen) Zinksulfatlösungen. Das Product ist schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vacuum.

5. Das so gewonnene Metall ist zwar im absoluten Sinne nicht rein, es enthält schätzungsweise aber wenigstens 99.99 pCt. Zink; die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100.000 Theile Zink.

6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Lösungen kann die secundäre Zersetzung des Wassers nicht ganz vermieden werden.

7. Die Bildung des »schwammförmigen Zinks« geschieht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

Charlottenburg, den 14. Februar 1895.

¹⁾ Baubigny, Compt. rend. (1883) 97, 908. Marignac, Ann. chim. phys. (1884) [6] 1, 309. Van der Plaats, Compt. rend. (1885) 100, 52. Reynolds und Ramsay, Journ. chem. Soc. (1887) 51, 854. Morse und Burton, Am. Chem. Journ. (1888) 10, 311. Gladstone und Hibbert Journ. chem. Soc. (1889) 55, 443.

²⁾ Ostwald, Allgem. Chem. I., S. 122.