

weniger Riesenunternehmungen, und der neu gegründete Stahlwerksverband hat die Aufgabe zu erfüllen, die Erzeugung zu regeln, eine übermäßige Ausdehnung zu verhindern und auf dem ausländischen Markte Preise zu erzielen, welche mit den Selbstkosten und den Inlandspreisen in einem richtigen Verhältnis stehen. Fig. 11 stellt graphisch die Veränderungen dar, welchen die Eisenerzeugung, der Verbrauch, sowie die Ein- und Ausfuhr vom Jahre 1893 bis 1903 unterworfen war.

Die deutsche Eisenindustrie findet ihren wissenschaftlich und wirtschaftlich anregenden Zusammenschluß in dem Verein deutscher Eisenhüttenleute, welcher in diesem Jahre das Fest des 25jährigen Bestehens gefeiert hat, und an dessen Spitze während dieser ganzen Zeit der Geheimrat Dr. ing. Karl Lueg steht. Das publizistische Organ des Vereins, die Zeitschrift „Stahl und Eisen“, hat sich unter der Leitung des Geschäftsführers, Dr. ing. E. Schrödter<sup>2)</sup>, in dem Zeitraum zu einem der angesehensten Fachblätter der Welt entwickelt. Auch in dieser Beziehung ist das deutsche Eisenhüttenwesen in einen erfolgreichen Wettbewerb getreten mit den großen ausländischen Vereinigungen, insbesondere mit dem altberühmten Iron and Steel Institute in England.

Die deutsche Literatur, welche sich auf das Gebiet des Eisenhüttenwesens erstreckt, und auf welche sich ein Teil der vorliegenden Ausführungen stützt, nimmt gleichfalls eine hervorragende Stellung in der Fachliteratur der Welt ein. Es seien unter den vielen hervorragenden Arbeiten u. a. erwähnt die klassischen Lehrbücher der Eisenhüttenkunde von Wedding und Ledebur, die Geschichte des Eisens von Beck, die vorhin bereits erwähnte Zeitschrift „Stahl und Eisen“, die in jeder Nummer eine Auswahl hervorragender Arbeiten erster Fachleute bringt, mit ihren Sprösslingen, die gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens, herausgegeben von Dr. ing. Schrödter und Th. Beckert, sowie das Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen von Ingenieur Vogel.

Auf dem Gebiete der Statistik findet man in den Publikationen des Vereins deutscher Eisen- und Stahlindustrieller und in der Reichsstatistik die verlässlichsten Angaben, wiewohl auf diesem Gebiete uns die Ameri-

kaner weit voraus sind. Man ist heute tatsächlich in der Weltstatistik immer nur auf die amerikanischen Zahlen und Quellen angewiesen, welche nicht immer ganz einwandfrei sind. In der letzten Zeit haben sich Bestrebungen in Deutschland gezeigt, auch auf diesem Gebiete sich unabhängig zu machen, und der Herausgeber der Zeitschrift für praktische Geologie, Herr Ingenieur Max Krahmann, hat schon geeignete Schritte unternommen, um nach dieser Richtung hin Wandel zu schaffen. Er will im Anschluß an die geologischen Landesanstalten Deutschlands eine Organisation ins Leben rufen, die in der „Bergwirtschaft“ jene Zahlen zusammentragen soll, welche eine verlässliche Beurteilung aller einschlägigen Lagerstätten-Verhältnisse, namentlich ihrer Leistungsfähigkeit, ermöglichen. Diesem nachahmenswerten, jeder Förderung und Unterstützung würdigen Beispiele sollte man auch auf dem Gebiete des Hüttenwesens und der chemischen Industrie folgen.

Es hieß „Teerfarben nach Ludwigshafen tragen“, wollte ich an dieser Stelle noch über den Wert der Statistik sprechen. Vielleicht aber dienen die vorliegenden Ausführungen dazu die Bedeutung nackter Zahlen — durch graphische Darstellungen übersichtlicher gemacht — zu demonstrieren, deren Wichtigkeit für alle Gebiete des Wirtschaftslebens und auch für das Hochschulstudium zu zeigen und Anregungen zu ähnlichen Zusammenstellungen in anderen Wissenszweigen zu geben.

## Bestimmung des Zinns, Antimons und Arsens in Erzen und Legierungen.

Von Dr. HENRI ANGENOT, Antwerpen.

(Eingeg. d. 8./6. 1904.)

Die quantitative Trennung der Elemente Zinn, Antimon und Arsen bringt ernsthaft Schwierigkeiten mit sich. Die meisten Trennungsreaktionen verlaufen nicht rein quantitativ; man muß bei ihrer Anwendung seine Aufmerksamkeit bald auf Bruchteile richten, die sich der Reaktion entzogen haben, bald auf andere Elemente die mitgerissen sind und entfernt werden müssen<sup>1)</sup>. Dadurch werden zeitraubende analytische Operationen erforderlich, die den Wunsch nach einer sicher und schneller ausführbaren Methode entstehen lassen. In den letzten Jahren hat man sich viel damit beschäftigt, einen Weg zu finden, der zu einer glatten quantitativen Trennung führt<sup>2)</sup>. Sieht man von den elektrolytischen Verfahren

<sup>2)</sup> Der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. ing. Schrödter verdanken wir die Aufstellung der vier großen Tafeln, welche in der Versammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bei seiner Festrede: „25 Jahre deutscher Eisenindustrie“ vorgeführt wurden.

<sup>1)</sup> Fresenius, Quantit. Analyse 6. Aufl. II, 545. 550. 552.

<sup>2)</sup> Eug. Prost, Bull. ass. belge des ch. 1899. — A. Rössing, Z. anal. Ch. 41, 1. — M. Liebschütz, Eng. Min. Journ. 72, 168. — Nissenson u. Neumann, Chem.-Ztg. 1895, 1142.

ab, so laufen die meisten Vorschläge auf Varianten bekannter Verfahren hinaus. Unter den neuesten Versuchen sind die von Walker und Kolb anzuführen<sup>3)</sup>. Sie gründen sich auf die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die Lösungen der Sulfosalze des Zinns, Antimons und Arsens. Nach den Lehrbüchern<sup>4)</sup> verläuft diese Reaktion folgendermaßen: „Durch Oxydation dieser Metalle (Legierungen), ihrer Sulfide oder ihrer anderen Verbindungen mittels Salpetersäure, und darauffolgendes Schmelzen mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NaNO}_3$  oder durch Hinzufügen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu der Lösung der Natriumsulfosalze erhält man Natriumarseniat und Natriumstannat, beide löslich in Wasser und verdünntem Alkohol; daneben entsteht Natriumparaantimoniat, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist.“ Ich habe versucht, ob man nicht zu demselben Resultat gelangen könne, wenn man die zu untersuchende Substanz direkt mit Natriumsuperoxyd erhitzt. Ich konnte diese Frage schon teilweise bejahen, als ich kürzlich über die Bestimmung des Zinns in Weißblech berichtete<sup>5)</sup>. Ich werde zeigen, daß dieses Verfahren sehr vielfache Anwendung finden kann. Der Übersichtlichkeit wegen erscheint es mir nützlich, die Beispiele in drei Gruppen zu teilen:

A. Bestimmung des Zinns in einem Zinnerz (Zinnstein). Das bekannte Werk von G. Lunge verweist betreffs der Zinnerzanalysen auf das Lehrbuch der quantitativen Analyse von Fresenius<sup>6)</sup>. Das Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali ist die am meisten angewandte Methode und führt zu guten Resultaten. Aber man hat zu beachten, daß man das Schmelzen des Erzes mit Schwefelleber fast immer wiederholen muß, um das nach der Auflösung des Sulfosalzes im Rückstand bleibende unlösliche Zinn zu entfernen. Fresenius schreibt diese Wiederholung vor. Bei dem Erz, das uns beschäftigt, einem Zinnstein unbekannter Herkunft, habe ich dreimal hintereinander schmelzen müssen, um das Zinn in das Sulfosalz überzuführen, obwohl ich die Substanz vorschriftsmäßig sehr fein gepulvert hatte. Das Schmelzen mit Natriumsuperoxyd vereinfacht die Analyse. Man erhitzt 0,625 g des Erzes mit 7 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in einem Eisentiegel bis zum Schmelzen, nimmt mit Wasser auf, füllt in einem 250-ccm Kolben zur Marke auf, filtriert 200 ccm ab und fällt im Filtrat durch Schwefelsäure (1:2) das Zinn als Metazinnsäure. Der Niederschlag wird nach dem Glühen als Zindioxyd gewogen und entspricht 0,5 g des Erzes. Die Einzelheiten des Verfahrens habe ich bei der Bestimmung des Zinns in Weißblech angegeben<sup>7)</sup>. Zwei Erzproben gaben folgende Resultate:

Mit Schwefelleber	Mit $\text{Na}_2\text{O}_2$
Zinnstein I 72,64 % Sn	72,59 % Sn
II 75,00 „ „	75,06 „ „

Ein einmaliges Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  reicht hin, um das Zinn vollständig in Natriumstannat zu ver-

wandeln. Ferner umgeht man die Fällung des Zinnsulfids, und endlich genügt es, die Substanz mäßig fein zu zerreiben, ohne sie in ein unfühbares Pulver überzuführen. Diese Vorteile und die Übereinstimmung der gewonnenen Resultate sichern der Methode eine gewisse Überlegenheit.

B. Trennung von Zinn und Antimon in Erzen. Ich stellte Gemische von Zinn- und Antimonerzen dar, deren Gehalt nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt worden war. Man schmilzt 0,625 g mit 7 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in einem Eisentiegel. Die erkaltete Schmelze nimmt man mit 150 ccm Wasser auf, gibt die Lösung in einen 250-ccm Kolben und fügt so viel Alkohol hinzu, daß 1 Volumen Alkohol auf 2 Volumina Wasser kommen. Dann läßt man  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erkalten und absetzen. Man filtriert durch ein trocknes Filter. 200 ccm dieses Filtrats enthalten das Zinn aus 0,5 g Mineral als Natriumstannat. Die Bestimmung wird dann wie bei A zu Ende geführt, nachdem man den Alkohol durch mäßiges Erwärmen<sup>8)</sup> vertrieben hat. Auf dem Filter bleibt mit den Oxyden des Eisens usw. das ganze Antimon als das in Wasser und Alkohol unlösliche Natriumpyroantimoniat zurück. Der Meßkolben wird mit verdünntem Alkohol ausgespült, der gleichzeitig dazu dient, das Filter von dem anhaftenden Natriumstannat zu befreien. Darauf bringt man das Filter in einen auf den Meßkolben gesetzten Trichter. In einer kleinen Spritzflasche mit feiner Spitze hat man eine heiße Lösung von 5 g Weinsäure in 100 g Wasser + 10 g Salzsäure vorbereitet. Man spritzt nun den unlöslichen Rückstand vom Filter in den Kolben, und fügt allmählich vorsichtig feste Soda bis zur stark alkalischen Reaktion und 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumsulfid hinzu. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm des Filtrats enthalten das Antimon aus 0,5 g Mineral als Natriumsulfantimoniat. Man kann das Antimonsulfid durch Schwefelsäure daraus fällen oder besser die Lösung der Elektrolyse unterwerfen. In letzterem Fall kann man sich das Auswaschen des beim Lösen der Schmelze bleibenden Rückstandes ersparen, weil bei passender Stromstärke ( $\text{DN}_{100} = 0,5$  Amp.) das Zinn sich nicht auf der Kathode niederschlägt. Wenn man auf 60° erhitzt, kann man einen stärkeren Strom gebrauchen. In zwei Stunden wird alles Antimon abgeschieden. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Erzgemisch I	26,09 % Sb	gef. 25,92%
	38,07 % Sn	„ 38,10%
„ II	2,54 % Sb	„ 2,50%
	61,00 % Sn	„ 61,13%

Wenn die zu analysierende Substanz Arsen enthält, so kann sich beim Fällen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure neben der Metazinnsäure Zinnarseniat abscheiden; es genügt dann, den Niederschlag in wässriger Soda zu lösen, Kohlensäure bis zur beginnenden Trübung einzuleiten,  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Ammoniumchlorid zu kochen und 24 Stunden stehen zu lassen. Die so

<sup>8)</sup> Ist Blei zugegen, so erfährt die Methode eine Abänderung, vgl. unter C.

<sup>3)</sup> J. Walker, J. of Chem. Soc. 83, 184. — A. Kolb, Diese Z. 1903, 1034.

<sup>4)</sup> C. Blas, Traité de ch. anal. 4. Aufl. III, 199.

<sup>5)</sup> Diese Z. 1904, 521.

<sup>6)</sup> Chem. Tech. Untersuchungsmethoden II, 283.

<sup>7)</sup> loc. cit.

gefällte Metazinnssäure ist frei von Arsen<sup>9)</sup>. Wenn nur Antimon und Arsen vorhanden sind, kann man das Arsen im alkalischen Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure bestimmen.

C. Anwendung des Verfahrens auf verschiedene Legierungen. Ich habe Legierungen aus Blei, Antimon und Zinn von bestimmter Zusammensetzung mit Natriumsuperoxyd geschmolzen. Das Schmelzen vollzieht sich sehr leicht. Beim Aufnehmen mit Wasser und Alkohol erhält man eine Lösung des Natriumstannats und einen Teil des Bleies als Plumbat. Unlöslich bleibt der Rest des Bleies und das Natriumpyroantimoniat. Das Antimon wird nach B. bestimmt. Aus der das Zinn und Blei enthaltenden Lösung fällt beim Hinzufügen von Schwefelsäure das Blei zusammen mit dem Zinn. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit warmer konz. Salpetersäure digeriert; dabei löst sich das Blei, und das Zinn kann dann als  $\text{SnO}_2$  gewogen werden. In einer Legierung von folgender Zusammensetzung:

Pb 78,59%	} wurden gefunden {	Sb 18,35%
Sb 18,40%		Sn 1,92%
Sn 1,97%		
Fe 0,40%		
Cu 0,10%		

In einem Lötmetall enthaltend:

Pb 57,67%	} wurden gefunden {	Sn 40,13%
Sn 40,10%		

In derselben Weise habe ich versucht, in Legie-

<sup>9)</sup> Z. anal. Ch. 34, 557.

rungen des Kupfers Zinn und Antimon zu trennen. Ich bin dabei zum Ziele gelangt, doch muß das Metall in Form von Feilspänen zur Analyse gebracht und stärker erhitzt werden als die Bleilegierungen. Beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser und Alkohol bleibt das gesamte Kupfer mit dem Antimon unlöslich. Zur Bestimmung des Zinns und Antimons wendet man das schon beschriebene Verfahren an und berücksichtigt dabei einen etwaigen Bleigehalt.

Erhaltene Resultate:

I. Bronze

Cu 97,00%	} gefunden Sn 2,40%
Sn 2,20%	
Pb 0,17%	

II. Bronze

Cu 81,86%	} gefunden Sn 16,44%
Sn 16,54%	
Pb 1,30%	

III. Kupferlegierung

Cu 92,70%	} gefunden Sb 2,82%
Pb 1,80%	
S 0,96%	
Sb 2,83%	
Sn 0,38%	

Aus den vorstehenden Untersuchungen geht hervor, daß das direkte Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sehr gut dazu dienen kann, den Zinngehalt von Erzen rasch und hinreichend genau zu bestimmen, daß es ein sehr gutes Mittel darstellt zur quantitativen Trennung von Zinn und Antimon, und daß es bei der Analyse mannigfacher Legierungen zum Ziele führt.

## Referate.

### I. 1. Analytische Chemie.

Dr. Klut. Trübung des destillierten Wassers.

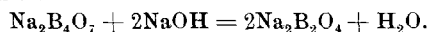
✓ (Pharm. Ztg. 50, 22./6.)

Verf. führt Trübungen destillierten Wassers auf Kieselsäurehydrate zurück, die durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf in der Flasche gebildete Alkalisilikate entstehen. *Fritzsche.*

✓ K. Jacobi: Schnelle Bestimmung der Borsäure im Borax. (J. Am. Chem. Soc. 26, 91—92. Januar. [15. 9. 1903.].)

Bekanntlich reagiert Borsäure bei Gegenwart von Glycerin sauer gegen Phenolphthalein und kann durch Titration mit Alkali bestimmt werden.

Der Verf. fand nun, daß eine Lösung von Borax bei Gegenwart von Glycerin gleichfalls sauer gegen Phenolphthalein reagiert, und daß bei der Titration der Endpunkt zusammenfällt mit der Bildung von Metaborat gemäß der Formel:



Man löst 2 bis 4 g Borax in Wasser, fügt einen Überschuß von Glycerin hinzu sowie einige Tropfen Phenolphthalein und titriert mit  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge. Von der verbrauchten Menge Kalilauge ist eine dem Säuregehalt des angewandten Glycerins entsprechende Menge zu subtrahieren.

—br—

Léon Débourdeaux. Titration der Mangan-  
oxyde. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 88—89. 11./1.)

0,75 — 1 g der zu untersuchenden Oxyde bringt man in einen Kolben und gibt hierzu, genau gemessen, 50 ccm einer Lösung, welche hergestellt wird aus 35—40 g kristallisierter Oxalsäure, 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Auffüllen mit Wasser auf 1000 ccm. Den Kolben verbindet man mit einem Rückflußkühler und erhitzt zum gelinden Sieden. Nach etwa 45 Minuten ist der Aufschluß beendet, man verdünnt auf etwa 200 ccm und titriert die nicht verbrauchte Oxalsäure mit  $\text{KMnO}_4$  zurück. Hat man vorher den Gehalt der schwefelsauren Lösung der Oxalsäure auch bestimmt, so ergibt die Differenz beider Bestimmungen die entwickelbare Menge Chlor ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 2\text{Cl}$ ).

Um die für die Fabrikation von Chlor nötige Menge Salzsäure zu bestimmen, empfiehlt der Verfasser die Bestimmung der Gesamtacidität in oben genanntem Säuregemenge sowie die restierende Acidität nach Reduktion der Oxyde. Von der Differenz beider Bestimmungen zieht man noch diejenige Acidität ab, welche der zerstörten Oxalsäure entspricht. Man findet also so die gebundene Schwefelsäure und erhält dann die Zahlen, welche nötig sind, um die erforderliche Salzsäure zu berechnen.