

ganz offenen Vorgehen dennoch persönliche „Feindseligkeit“ wittert und sogar meint, daß eine Auseinandersetzung über wissenschaftliche Streitfragen „völlig objektiv gar nicht sein kann“, bleibt bedauerlich.

Schelenz irrt darin, daß er glaubt, ich werfe ihm vor, nicht schon 1911 einen Vortrag gekannt zu haben, den ich erst im Mai 1912 hielt, und auf vielfachen Wunsch (in vorläufiger Gestalt) im Oktober 1912 (S. 2061) veröffentlichte, also etwa zwei Monate nach jener Berichtigung; diese enthält dann auch keine Silbe des behaupteten „tadelnden Hinweises“. Schelenz irrt ferner, wenn er meiner Bemerkung betreffs des Zurückgehens auf die griechischen, syrischen und arabischen Originalquellen den Sinn unterlegt, als „scheine“ ich „beneidenswert genug“ auch Syrisch und Arabisch zu können, gleich Berthelot und Wiedemann. Kenntnisse vorzutäuschen, die ich nicht besitze, liegt mir völlig fern, und wenn dies für Schelenz eines Beweises bedarf, so kann er diesen in der „Chemiker-Zeitung“ finden (1912, S. 543) wo ich, gelegentlich einer Besprechung von Ruskas ausgezeichnete Ausgabe und Übersetzung des sog. „Steinbuches des Aristoteles“ ausdrücklich hervorhob, daß ich selbst keiner orientalischen Sprache mächtig sei; Berthelot verstand übrigens ebensowenig ein Wort Arabisch oder Syrisch wie ich, während Geheimrat Prof. Eilhard Wiedemann gerade einer jener Gelehrten ist, dessen Freundlichkeit ich über Arabisches (nicht Syrisches) so manche wertvolle Auskünfte verdanke, u. a. auch solche, die H. Schelenz bezweifeln zu sollen glaubt. Endlich irrt H. Schelenz auch noch darin, daß ich ihm, unbilligerweise, die Vernachlässigung einer Abhandlung zugeschrieben hätte, an der ich noch gegenwärtig arbeite; nicht auf diese hätte er zurückgehen sollen, sondern auf die ebenso für ihn wie für mich offenliegenden Quellenschriften, die für den Gegenstand seines Werkes von besonderer Wichtigkeit gewesen wären. Daß er dies nicht tat, das, was er meine „Belehrung“ nennt, ablehnt, und als Rechtfertigung anführt, „ich arbeitete, wie es üblich ist, im Glauben durchschnittlich an die Autorität von Vordermännern“, — wird nicht für den richtigen Weg gelten können, denn gerade auf diese Weise werden, namentlich wenn es eine Spezialfrage gilt, die alten Irrtümer immer weiter fortgepflanzt; zu diesem Gegenstand bemerkt schon der treffliche Kopp: „Ich habe bei der Zuversichtlichkeit, mit welcher hier dem X. Kenntnis dieser Idee ... zugeschrieben wird, früher auch geglaubt, daß dem so sei; aber ich hätte auch hier besser selbst nachgesehen, auf was sich eigentlich die Angabe stützt, ... denn so bestimmt sie lautet, so wenig ist sie samt der an sie angelehnten Bemerkung ... eine begründete.“²⁾ — Seit langen Jahren habe ich mich bemüht, nach dieser Vorschrift Kopp's zu verfahren; daß ich aber Unfehlbarkeit beansprucht hätte, ist mir nicht bewußt, ich habe im Gegenteil in jedem meiner Werke die Leser um Aufdeckung und Berichtigung von Fehlern gebeten und bleibe für einschlägige Mitteilungen auch fernerhin sehr dankbar.

[A. 247.]

Nochmals meine „Schnellmethode für Zinkbestimmung“.

Von Dr. K. Voigt, Hannover.

(Eingeg. 15./10. 1912.)

Meine unter diesem Titel erschienene Veröffentlichung in dieser Z. 24, 2195ff. (1911) ist Gegenstand der Kritik gewesen, indem von anderer Seite¹⁾ behauptet wurde, bei dem von mir vorgeschriebenen Übersättigen einer sauren, löslichen Kieselsäure enthaltenden Zinkerz-, Zinkschlacken- usw. -Lösung mit Ammoniak würde durch Rückbildung von Zinksilicat und Eingehen dieses in den — später durch Filtration abgetrennten — Niederschlag mindestens ein

Teil des Zinks der Bestimmung entzogen, so daß also die nach meiner Methode erhaltenen Resultate zu niedrig ausfallen müßten.

Ich war nun schon bei meiner ersten Erwiderung²⁾ in der Lage, die Richtigkeit dieser gegnerischen Behauptung zu bestreiten auf Grund zahlreicher vergleichender Bestimmungen, bei denen dieselben zinkischen Materialien einerseits nach meinen abgekürzten Verfahren, andererseits im ausführlichen Analysengange, d. h. unter voraufgehender Abscheidung der Kieselsäure, behandelt worden waren. Wesentliche Unterschiede wiesen die Resultate beider Methoden in keinem Falle auf.

Auch eine spätere Veröffentlichung desselben Kritikers³⁾ vermochte die von mir erbrachten Belege nicht wohl zu diskreditieren, da die von der betreffenden Seite vorgebrachte einzige Analyse von offenbar sehr zweifelhafter Verlässlichkeit und außerdem überhaupt nicht nach meiner Vorschrift ausgeführt war.

Wenn ich nun selbst nochmals auf diese Angelegenheit zurückkomme, so geschieht dies, um meine früheren Ausführungen durch die Resultate von Versuchen zu ergänzen, welche ich erst in letzter Zeit anzustellen Gelegenheit hatte, und die unwiderleglich die prinzipielle Zuverlässigkeit meiner Schnellmethode ergaben. Gleichzeitig bilden diese Resultate die wissenschaftliche Begründung dieser vorher nur auf empirischer Grundlage aufgebauten Methode.

Als Versuchsmaterial diente mir reinstes natürliches Zinksilicat (Kieselzinkerz von Sardinien), also eine gleichzeitig kieselensäure- und zinkreiche Verbindung. Diese war das gegebene Material für die von mir geplante Beweisführung, weil die Gelegenheit zur Rückbildung von Silicat hierbei sehr günstig war, und deren prozentualer Einfluß auf das Resultat der Zinkbestimmung sehr bedeutend sein mußte, sofern ein solcher überhaupt vorhanden war.

Das in derben, verwachsenen, völlig farblosen Krystallen noch auf der Gangart sitzende Mineral wurde von letzterer sorgfältig abgesprengt und feinst zerkleinert. Es zeigte beim Erhitzen auf 110° keinen Gewichtsverlust, wohl aber beim Glühen über der Bunsenflamme, war also krystallwasserhaltig.

Es löste sich sehr leicht und ohne wesentlichen Rückstand schon in ganz verd. Salzsäure. Durch Eindampfen dieser Lösung, Erhitzen des Rückstandes auf 120° usw. wurde — wie üblich — die Kieselsäure abgeschieden. Das Filtrat von dieser gab mit H_2S keine Fällung und wurde nach dem Vertreiben des H_2O und Aufkochen mit einigen Tropfen HNO_3 durch Fällung mit NH_3 von kleinen Mengen Eisen und Tonerde befreit. Nach weiterer Entfernung geringer Spuren von Kalk und Magnesia wurde die verbleibende, phosphorsaures Ammonium im Überschuß enthaltende Lösung auf dem Wasserbade bis zur amphoteren Reaktion erhitzt und das hierdurch krystallinisch gefällte Zinkammoniumphosphat durch Glühen in Zinkpyrophosphat — $Zn_2P_2O_7$ — übergeführt. Das Gewicht des letzteren mit 0,4291 multipliziert, ergibt die Menge des Zn ⁴⁾.

Die in dieser Weise durchgeführte Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet $Zn_2SiO_4 + 1 aq$
H_2O	7,54%	7,47%
SiO_2	24,81%	25,04%
Zn	53,59%	54,22%

Es lag also ein fast reines Zinksilicat mit 1 Mol. Krystallwasser vor.

Behufs Bestimmung des Zinks in diesem Kieselzinkerz nach meiner Schnellmethode wurden 0,3 g davon in einem Meßkolben von 150 ccm Inhalt in 25 ccm konz. HCl mit einigen Kubikzentimetern konz. HNO_3 kochend gelöst und die Lösung sofort mit 60 ccm konz. Ammoniak übersättigt, wobei sich die Kieselsäure flockig ausschied. Nach dem Aufkochen und Abkühlen füllte ich mit verd. Ammo-

²⁾ Voigt, diese Z. 25, 205 (1912).

³⁾ Haßbreidter, diese Z. 25, 1005 (1912); s. a. Erwiderung von Voigt, ebenda S. 1006.

⁴⁾ Voigt, Über die Bestimmung des Zinkes und die Analyse von Zinkerzen, diese Z. 22, 2280ff (1909).

¹⁾ Kopp, „Beiträge zur Geschichte der Chemie“. (Braunschweig 1869; Bd. 1, S. 32.)

²⁾ Haßbreidter, diese Z. 24, 2471 (1911).

niak 1 : 3 zur Marke auf, mischte gut und filtrierte nach kurzem Absetzen 100 ccm durch ein trockenes Faltenfilter ab.

Diese 100 ccm = 0,2 g Kieselzinkerz brauchten nach dem Ansäuern mit HCl 21,4 ccm und bei Wiederholung der Bestimmung mit abermals 0,3 g Substanz 21,5 ccm Ferrocyankaliumlösung (mit 21,63 g $K_4FeCy_6 + 3$ aq im Liter) zur völligen Ausfällung des Zinks.

Hieraus berechnet sich die Zinkmenge zu 0,1070 bzw. 0,1075 g Zn = 53,5 bzw. 53,75% Zn.

Da Cu und Pb — wie angedeutet — nicht anwesend, so war bei der ersten Probe das Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Aluminiumgries unterlassen worden, während es im zweiten Falle ausgeführt wurde, um einen etwa vorhandenen Einfluß dieser Operation auf das Resultat nochmals zu prüfen; wie ersichtlich, ergab sich kein wesentlicher Unterschied. Den früheren Erfahrungen entsprechend, zeigte sich aber vor allem, daß die mit meiner Schnellmethode erhaltenen Resultate sich mit dem Ergebnis der ausführlichen Analyse decken, also kein Zinkverlust durch Rückbildung von Zinksilicat eingetreten war.

Damit war eigentlich der Zweck der Untersuchung erreicht, indes unternahm ich es noch im Anschluß daran, die Bedingungen etwas genauer zu studieren, unter denen bei direkter Übersättigung eines sauren Zinkerzaufschlusses bzw. einer Zinksilicatlösung mit Ammoniak Zink dennoch mitgefällt werden kann, nachdem mir aus früheren Versuchen bereits bekannt war, daß z. B. eine erheblich geringere Ammoniakmenge, als von mir vorgeschrieben, leicht etwas zu wenig Zink ergibt.

Da bei den vorausgehenden Versuchen stets relativ große Säuremengen zum Aufschließen verwendet worden waren, das reine Zinksilicat jedoch schon in verd. Säure leicht löslich ist, so wurde zunächst ein Versuch gemacht unter Verwendung von wieder 0,3 g Kieselzinkerz, aber nur mit 10 ccm verdünnter Salzsäure. Dieser lieferte das überraschende Resultat, daß trotz Anwendung der ganzen vorgeschriebenen Ammoniakmenge, also trotz eines sehr bedeutenden Ammoniaküberschusses durch die Titration nur 51,80% Zn, also über 1,5% zu wenig gefunden wurden.

Hienach lag der Schluß nahe, daß nicht der Ammoniaküberschuß allein, sondern auch die Menge der vorhandenen Ammoniumsalze eine wesentliche Rolle spiele. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung ergab sich aus einem weiteren Versuche, bei welchem wieder 0,3 g Kieselzinkerz in 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, dieser Lösung aber vor dem Zusatz des Ammoniaks noch 30 ccm konz. Ammoniumchloridlösung zugefügt wurden. Diese Bestimmung ergab 53,80% Zn.

Auf Grund dieses Ergebnisses habe ich nun noch das direkte Verhalten des Kieselzinkerzes zu wässrigem Ammoniak und Ammoniumchloridlösung, worüber ich in der mir zugänglichen Literatur nichts finden konnte, experimentell geprüft und gelangte dabei zu folgenden interessanten Ergebnissen:

Beim Übergießen von fein zerkleinertem Kieselzinkerz ($Zn_2SiO_4 + 1$ aq) mit Ammoniak — 1 : 3 oder auch konzentriert — ist weder in der Kälte, noch in der Wärme eine äußerliche Veränderung der Substanz zu bemerken, jedoch geht Zink in Lösung, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, wie durch die Prüfung des klaren Filtrates direkt mit Schwefelammonium bzw. nach dem Ansäuern mit Ferrocyankalium leicht festgestellt werden konnte.

Der Rückstand von der nochmaligen Behandlung des Kieselzinkerzes mit Ammoniak wurde bei 110° getrocknet und dann die ganze vom Filter leicht ablösbare Menge (ca. zwei Drittel der ursprünglichen) nach Feststellung des Gewichtes in Salzsäure gelöst. Sie enthielt 58,4% Zn. Demnach scheint durch Ammoniak nicht Zink allein (bzw. ZnO) in Lösung zu gehen, sondern das Silicat an sich, denn die gefundene Zinkmenge entspricht dem Zinkgehalt des was-

serfreien Zinksilicates, Zn_2SiO_4 (berechnet 58,6% Zn), welches danach offenbar zuerst entsteht, um sich nachher zu einem gewissen geringen Prozentsatz in Ammoniak zu lösen.

Ammoniumchloridlösung 1 : 3 verändert anscheinend zunächst das Zinksilicat ebenfalls nicht, erwärmt man jedoch, so tritt schon bei mäßiger Temperaturerhöhung ein Zusammenballen der Substanz ein, bis schließlich aus dem schweren pulverigen ein leichter, flockiger Niederschlag geworden ist, der sich bei näherer Untersuchung, wobei natürlich auf Entfernung jeder Spur anhaftender resp. eingeschlossener Lösung zu achten ist, als reine Kieselsäure erweist.

Dieselbe Zersetzung des Zinksilicates tritt nun noch leichter, d. h. schon in der Kälte ein, wenn es mit einer ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung behandelt wird. Hierbei kann man sogar beobachten, daß zunächst eine fast klare Lösung erfolgt, die sich jedoch sehr schnell trübt und darauf einen flockigen Niederschlag absondert.

Zur Vollendung der Zersetzung erhitzt man allerdings zweckmäßig noch einige Zeit auf dem Wasserbade oder über freier Flamme. Der flockige bis gallertartige Niederschlag muß zur Reinigung von anhaftender und in den Teilchen des Niederschlages selbst eingeschlossener Lösung nicht nur mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung gut ausgewaschen, sondern nochmals mit solcher zerrieben, gekocht und nochmals ausgewaschen werden. Er besteht dann aus reiner Kieselsäure, und man erhält nach dessen Lösen in verd. Kalilauge, Übersättigen mit HCl und Zufügen einer Lösung von Ferrocyankalium trotz der Empfindlichkeit letzterer Reaktion höchstens eine ganz minimale Trübung von Ferrocyanzink. Etwas Kieselsäure bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst und kann durch Ansäuern und Eindampfen daraus abgeschieden werden. Unter Einbeziehung dieser Menge ergab eine quantitative Bestimmung der Kieselsäure im Kieselzinkerz auf dem eben angegebenen Wege der Zersetzung desselben mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung 24,54% SiO_2 .

In Anbetracht der vorstehend geschilderten, etwas komplizierten Reinigung der Kieselsäure und Abscheidung des Restes derselben ist dieses Resultat ein gutes zu nennen. Für meine Schnellmethode spielt die Neigung des Kieselsäureniederschlages, Teile der Zinklösung einzuschließen und ziemlich hartnäckig festzuhalten, schon deshalb keine Rolle, weil dabei stets nur aufgefüllt und ein aliquoter Teil abfiltriert wird.

Aus diesen Versuchen geht nun zur Genüge hervor, daß kieselsaures Zink durch Chlorammonium und wahrscheinlich auch durch andere Ammoniumsalze, besonders bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht hydrolytisch gespalten wird, so daß bei Gegenwart von genügenden Mengen Ammoniumsalz eine Rückbildung von Zinksilicat beim Übersättigen einer sauren Zinkerz- bzw. Zinkschlackenlösung mit Ammoniak auch wenn große Mengen löslicher Kieselsäure vorhanden sind, überhaupt nicht eintreten kann.

Für die praktische Ausführung meiner Schnellmethode ergibt sich aus vorstehendem, daß man, um jeden Mißerfolg sicher auszuschließen, noch ziemlich erhebliche Mengen Salzsäure im Aufschluß des zinkischen Materials haben muß, damit eben bei dem folgenden Übersättigen mit Ammoniak viel Ammoniumchlorid gebildet wird. Sollte also durch erforderlich gewordenen längeres Kochen ein erheblicher Anteil des anfänglichen Säurequantums verdampft sein, so muß man vor dem Überspülen wieder konz. Säure hinzugeben oder mit verd. Säure überspülen und noch ca. 30 ccm konz. Ammoniumchloridlösung hinzufügen. Erst hierauf soll das Übersättigen mit 60 ccm konz. Ammoniak unter kräftigem Umschwenken erfolgen, sowie die weitere Behandlung, wie in dieser Z. 24, 2195ff. (1911) beschrieben.

[A. 203.]