

## Analyse Zinkspinell-haltiger Scherben.

Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

Beim Studium der Aufnahmefähigkeit der Muffeln für Zink hatte ich häufig Gelegenheit, die Zusammensetzung des Scherbens einer der Einwirkung der Zinkdämpfe ausgesetzt gewesenen Muffel bez. Retorte zu ermitteln. Da nun darüber, wie man eine solche Analyse in exacter Weise durchführt, meines Wissens wenig bez. nichts bekannt geworden ist, so theile ich im Folgenden die Methode mit, nach welcher ich die Ermittlung der Zusammensetzung Zinkspinell-haltiger Materialien auszuführen pflegte.

Das zur Analyse dienende Durchschnittsmuster bereitet man sich wie folgt. Man zerschlägt das Gefäß zunächst in handgrosse Stücke, welche mit Meissel und Hammer von anhängenden Theilen verschlackter Asche befreit werden. Die gereinigten Scherben zerkleinert man auf Walnuss-Grösse, mischt auf einem Tisch und nimmt ein Viertel vom Haufen. Diesen Antheil zertrümmert man in einem eisernen Mörser mit einer Stampfe soweit, dass das Ganze durch ein Sieb No. 2 hindurchfällt. Auf diese Weise mischt, viertheilt und pulverisirt man weiter und lässt nach jeder neuen Auftheilung das Mahlgut ein feineres Sieb, etwa in der Reihenfolge No. 6, 10, 20 und 40, passiren. Man stellt sich so eine Durchschnittsprobe von ca. 25 g her. Diese zerreibt man in einer Achat-schale so lange, bis das Mehl beim Reiben zwischen dem Daumen und Zeigefinger gröbere Körnchen nicht mehr erkennen lässt. Dann führt man das Pulver durch Abschlämmen nach einer früher beschriebenen Arbeitsweise<sup>1)</sup> in sogenanntes „Dreiminutenpulver“ über und trocknet bei ca. 150°C. bis zum constanten Gewichte. In diesem Feinheitsgrade wird das Mehl beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali leicht angegriffen und aufgelöst.

Etwa ein halbes Gramm der trocknen Substanz wird in einem geräumigen Platintiegel mit 8 g Kaliumbisulfat vermischt und bei nicht völlig dicht aufgelegtem Deckel, — so dass die sich entwickelnden Dämpfe entweichen können, — mit ganz kleiner Flamme zum Schmelzen erhitzt. Sobald die Schmelze aufhört Blasen zu werfen, erhitzt man etwas mehr und wiederholt dieses Verstärken der Flamme, bis die Gefahr des Übersteigens der Schmelze vorüber ist. Man erhitzt jetzt den Fluss auf dunkle und zuletzt auf helle Rothglut, bis derselbe unge-

trübt und völlig klar erscheint, lässt die Masse erstarren, bringt 2 g neues Kaliumbisulfat in den Tiegel, erwärmt nochmals bis zum Schmelzen, stellt den Tiegel schief und lässt erkalten.

Beim Andrücken der Tiegelwand löst sich der Schmelzkuchen ab. Man bringt denselben in eine geräumige Platinschale, wäscht Tiegel und Deckel mit heissem Wasser, setzt die Schale aufs Dampfbad und erwärmt, bis sich die Sulfate vollständig gelöst haben. Den Schaleninhalt filtrirt man in einen Glaskolben ab.

Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand, die Kieselsäure, wäscht man mit heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, vollkommen aus, trocknet und verbrennt das Filter in einem Platintiegel, und wiegt befeuchtet das wenig zusammenhängende weisse Mehl mit ein paar Tropfen Wasser, dann mit concentrirter Flusssäure und 3 Tropfen Schwefelsäure, dampft die Flüssigkeit ab, erhitzt schliesslich so lange, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, glüht und wiegt. Der Gewichtsverlust ist Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>, No. 1).

Einen event. im Tiegel verbleibenden Rückstand schmilzt man, wenn derselbe mehr als ein halbes Milligramm beträgt, mit etwas Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in Wasser und fügt den Auszug zum Hauptfiltrat, worin man Thonerde, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kalk und Magnesia bestimmt.

Das im Glaskolben befindliche Filtrat wird mit Bromwasser in schwachem Überschuss versetzt und auf dem Dampfbade so lange erwärmt, bis das überschüssige Brom verschwunden ist. Man lässt erkalten und setzt genau soviel Ammoniak hinzu, bis ein Tropfen davon einen auch bei längerem Schütteln nicht mehr verschwindenden Niederschlag bez. eine leichte Trübung hervorruft, die man mit einem einzigen Tropfen Salzsäure wieder zum Verschwinden bringt.

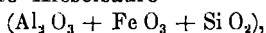
Inzwischen hat man 5 ccm concentrirtes Ammoniak mit ca. 25 ccm Wasser verdünnt und unter Abkühlen in Gegenwart von einem Tropfen Phenolphthalein mit Essigsäure neutralisirt. Diese essigsaure Ammoniaklösung setzt man zur neutralen Thonerde-Eisenoxyd-Lösung, schüttelt durch und erhitzt auf dem Dampfbade. Thonerde und Eisenoxyd fallen aus und werden rasch auf 2 Filtern gesammelt. Man wäscht die Filterchen mit heissem Wasser aus und dampft die das Zink und die alkalischen Erden enthaltenden Filtrate (I) auf dem Dampfbade ein.

Da der Thonerde-Eisenoxyd-Niederschlag noch durch Spuren von Zink und anderen Salzen verunreinigt ist, so durchstösst man

<sup>1)</sup> O. Mühlhaeuser, Zeitschrift für analytische Chemie 1893, Bd. 32, S. 565.

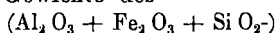
die Filterchen und spritzt die Niederschläge in diejenige Flasche zurück, in welcher die Fällung ausgeführt worden ist. Aus den beiden gut ausgewaschenen Filtern quetscht man das Wasser aus, trocknet und verbrennt sie im Tiegel. Die Asche giebt man ebenfalls in die Flasche zurück. Man versetzt nun mit Salzsäure, um den Niederschlag möglichst in Lösung zu bringen, erhitzt auf dem Dampfbade und fällt mit Ammoniak, indem man davon einen geringen Überschuss zusetzt. Die Fällung wird solange erhitzt, bis sie nur noch ganz schwach nach Ammoniak riecht, man filtrirt wieder durch zwei Filterchen und wäscht die Niederschläge vollständig mit kochend heissem Wasser aus (Filtrat II).

Die beiden Filterchen, welche den Thonerde-Eisen-Niederschlag (1) enthalten, bringt man noch feucht in einen Platintiegel und stellt denselben bei Seite. Die Filtrate und Waschwasser (II) vereinigt man mit dem Filtrate (I) und dampft das Ganze auf einen Raum von ca. 200 ccm ein; da jedoch diese das Zink und die alkalischen Erden enthaltende Lösung stets noch Thonerde und Eisenoxyd in Spuren in sich birgt, so versetzt man mit einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt durch ein kleines Filterchen ab (Filtrat F), wäscht den Niederschlag aus und bringt ihn in den Platintiegel, in welchem sich der feuchte Eisen-Thonerde-Niederschlag (1) befindet. Man verkohlt zunächst die Filterchen bei ganz kleiner Flamme, verbrennt die Kohle, glüht, wiegt und bestimmt so das Eisenoxyd, die Thonerde und etwas beigemischte Kieselsäure



die nicht zur Abscheidung gelangt war.

Um einerseits diese Kieselsäure zur Abscheidung zu bringen und anderseits das Eisen zu bestimmen, schmilzt man den geglühten Niederschlag mit Kaliumbisulfat, löst die klare Schmelze nach dem Erkalten in Wasser auf, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab, versacht das Filterchen, behandelt mit einigen Tropfen Flusssäure und einem Tropfen Schwefelsäure, dampft ab, glüht, wiegt und erfährt so durch den Gewichtsverlust die im Thonerde-Eisen-Niederschlag vorhanden gewesenen Menge Kieselsäure ( $SiO_2$  No. 2), deren Gewicht man zu demjenigen der Hauptmenge ( $SiO_2$  No. 1) zuzählt, aber vom Gewichte des



Niederschlags abzieht. Man erfährt so die Gesamtmenge der  $SiO_2$  und die Menge von  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ .

Zur Bestimmung des Eisens versetzt man das Eisen-haltige Filtrat mit 10 ccm concen-

trirter Schwefelsäure und 5 g Zinkblech und titrirt nach der Reduction mit einer Camäleon-Lösung von bekanntem Gehalte (ungefähr  $\frac{1}{10}$ -Normal). Man subtrahirt die gefundene Menge Eisenoxyd vom Gewichte der  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  und erhält das Gewicht der  $Al_2O_3$ .

Das Filtrat F wird zur Abscheidung des Zinks zunächst mit 15 ccm Essigsäure versetzt und auf ca.  $90^\circ C$ . erwärmt. Dann leitet man während 15—20 Minuten einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung, wobei das Zink<sup>2)</sup> vollständig ausfällt. Man erwärmt etwas auf dem Dampfbade, filtrirt und wäscht mit einer ebenfalls warmen essigsauren Schwefelwasserstoff-Lösung aus, die man sich durch Einleiten von  $H_2S$  in eine ca.  $90^\circ C$ . heisse Mischung von 400 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure bereitet hat. Filtrat (G) und Waschwasser dampft man in einer Platinschale auf ca. 300 ccm ein. Das auf dem Filter befindliche Schwefelzink spritzt man — nach dem Durchstossen des Filters — so vollständig wie möglich in ein Glaskölbchen. Dann verascht man das Filter und fügt die Asche zum Schwefelzink im Kölbchen, löst in (1:8) Salpetersäure, dampft zur Trockniss, versetzt mit Salzsäure, dampft wieder zur Trockne, löst in Salzsäure, filtrirt eventuell von ausgeschiedenem Schwefel in eine Platinschale ab, erhitzt zum Kochen, fällt mit Soda-Lösung<sup>3)</sup>, filtrirt, trocknet, glüht zunächst den vom Filter losgelösten Niederschlag, verascht das Filter nach dem Befeuchten mit einer conc. Ammonitratlösung und bestimmt das Gewicht des Zinkoxyds.

Das Filtrat G neutralisirt man im Kolben mit Ammoniak, versetzt mit einigen Tropfen Schwefelammonium und lässt über Nacht absetzen.  $MnS$  ist meist nicht vorhanden, es scheidet sich aber beinahe immer noch etwas Thonerde ab. Man kann den Niederschlag abfiltriren und auswaschen, wieder in Salzsäure lösen und mit Ammoniak ausfällen. Meist ist aber die Menge desselben so gering, dass man sie vernachlässigen kann, ohne einen merklichen Fehler zu begehen.

<sup>2)</sup> Auf beim Abfiltriren des Schwefelzinks entstehende Trübungen braucht man keine Rücksicht zu nehmen. Vergl. O. Mühlhaeuser, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 731.

<sup>3)</sup> Hat man den Schwefelzinkniederschlag nicht vollständig ausgewaschen, enthält derselbe noch Salmiak bezw. Ammoniumacetat, so kann es vorkommen, dass mit Soda — namentlich wenn man nicht sehr lange kocht — nicht alles Zink ausfällt. Man untersucht daher stets das sodahaltige Filtrat, indem man mit Schwefelammonium versetzt und event. sich abscheidendes Schwefelzink durch Abfiltriren gewinnt und nachbestimmt.

Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und dampft die Flüssigkeit auf ca. 300 ccm ein, filtrirt, oxydirt mit etwas Bromwasser und erhitzt, bis die gelbliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann versetzt man mit Ammoniak im Überschuss, fügt Ammoniumoxalat hinzu, lässt über Nacht absitzen, bringt den Niederschlag von oxalsaurem Kalk auf ein Filter, wäscht aus, löst den Niederschlag in Salzsäure auf, neutralisirt mit Ammoniak, versetzt mit etwas Ammonoxalat, lässt wieder 12 Stunden stehen, filtrirt, glüht heftig und wiegt als  $\text{CaO}$ .

Das Filtrat versetzt man mit Ammoniumphosphat und viel Ammoniak. Nach ca. 24-stündigem Stehen filtrirt man den Absatz, wäscht mit (1:3)-Ammoniakwasser aus, löst den Niederschlag nochmals in Salzsäure u. s. w. und bestimmt schliesslich in bekannter Weise die Magnesia.

Zur Bestimmung der Alkalien nimmt man 2 g feines Mehl und verfährt nach der bei Thonanalysen üblichen Methode.

Dem vorstehenden Arbeitsgang folgend habe ich beispielsweise die Zusammensetzung von Scherben verschiedener Provenienz wie nachstehend gefunden:

	Rheinische Zinkmuffel Proc.	Zinkretorte von Illinois Proc.	Zinkretorte von Kansas Proc.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,38	32,52	28,34
$\text{SiO}_2$	68,84	44,68	52,06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,52	3,60	2,40
$\text{ZnO}$	6,42	19,10	16,88
$\text{CaO}$	0,60	0,10	0,06
$\text{MgO}$	0,12	0,00	0,42
$\text{K}_2\text{O}$	—	0,11	—
$\text{Na}_2\text{O}$	—	0,20	—

### Ueber die Verwendung von oxalsauren Salzen als Titrsubstanz für Kaliumpermanganatlösungen.

Von Dr. Dupré jun. und E. Müller.

Zur Titerstellung von Permanganatlösungen sind eine grosse Anzahl von Titrsubstanz vorgeschlagen. Eine vorzügliche Übersicht nicht nur dieser, sondern sämtlicher Urprüfungssubstanzen findet sich in dem Artikel von Dr. L. Vanino und Dr. E. Seitter „Die Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Litteratur etc.“<sup>1)</sup> Hempel<sup>2)</sup> bediente sich zuerst der Oxalsäure, um Permanganatlösungen einzustellen. An Stelle der Oxalsäure, die schwer von gleichmässiger Zusammensetzung zu erhalten

ist, hat man die verschiedensten Salze der Oxalsäure vorgeschlagen. Ulbricht und Meissl<sup>3)</sup> sowie Meineke<sup>4)</sup> verwenden Kaliumtetraoxalat, Sörensen<sup>5)</sup> Natriumoxalat. Anschliessend an einen kleineren Artikel in dieser Zeitschrift<sup>6)</sup>, der über die Beständigkeit von Kaliumtetraoxalat und Natriumoxalat als Titrsubstanz handelte, haben wir weiterhin die in der Litteratur als Urprüfungssubstanzen für Permanganatlösungen vorgeschlagenen Oxalate, Eisenoxyduloxalat<sup>7)</sup> sowie Bleioxalat<sup>8)</sup> kritisch geprüft und ebenso eine weitere Reihe von Oxalaten auf ihre eventuelle Brauchbarkeit zur Einstellung von Permanganatlösungen untersucht.

Behufs Feststellung des Titers der von uns angewandten Permanganatlösung bedienten wir uns der Methode von Treadwell<sup>9)</sup> mittels elektrolytisch gefällten Eisens.

Von Zeit zu Zeit wurde die Permanganatlösung in derselben Weise kontrollirt.

Das Eisenoxyduloxalat hat Gräger zuerst vorgeschlagen und nach folgender Vorschrift hergestellt: „Eine gesättigte Lösung von Ferrosulfat wird mit einer gesättigten Oxalsäurelösung vermischt und der nach dem Kochen entstandene citronengelbe Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{aq}$  nach 12-stündigem Stehen abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.“ Ein so hergestelltes Präparat ergab, mit Permanganatlösung titirt, folgende Werthe:

Maass-analytisch Proc.	Gewichts-analytisch Proc.	Handelspräparat Proc.
96,24	99,15	92,91
96,43	99,28	93,02
96,34		
96,39		

Die Titration verläuft sehr glatt, das Ferroxalat löst sich farblos in Schwefeläure und reducirt schon in der Kälte Kaliumpermanganat. Der Endpunkt der Oxydation tritt bei vorheriger völliger Entfärbung der Lösung sehr scharf auf. Die gewichtsanalytischen Controllen differiren um mehrere Procente von den maassanalytischen Werthen und ist dieser Fehler wohl auf Grund des niedrigen Äquivalentgewichtes zu setzen; ein Fehler, der bei Benutzung einer minder empfindlichen Wage erheblich grösser wird. Da sowohl Oxalsäure wie Eisenoxydul durch Permanganatlösung zu oxydiren sind, kann nur eine geringe Substanzmenge abgewogen

<sup>3)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 350.

<sup>4)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, 1.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **36**, 639.

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. **15**, 352.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **6**, 209.

<sup>8)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **18**, 600.

<sup>9)</sup> Treadwell, Quantitative Analyse S. 68.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 141.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 168.