

schicht dient dazu, die erste Kollodiumschicht beim Auftragen der zweiten vor Auflösung zu schützen. Das trockene Blaubild wird dann mit Rotkollodium übergossen und das entsprechende Teilnegativ so aufgelegt, daß sich die Konturen des Negativs mit denen des Blaubildes genau decken. Man exponiert wieder dem Licht, fixiert, wäscht und erzeugt schließlich in ganz gleicher Weise das Gelbbild. Wegen der vollkommenen Durchsichtigkeit der äußerst feinen Häutchen und der Brillanz der verwendeten Farben erscheinen die Kopien sehr einheitlich, und kommen besonders die Mischfarben ausgezeichnet zur Geltung.

Die Menge der zur Verwendung kommenden Leukobasen ist infolge der enormen Ausgiebigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe sehr gering, ein Bild von 200 qcm Oberfläche enthält nur etwa 2 mg Farbstoff.

Die Lichtechtheit der Bilder ist natürlich keine absolute; wenn auch relativ echte Farbstoffe zur Herstellung der Teilbilder verwendet werden. Am unechtesten ist das Blau, das aber immerhin die sogenannten Eisenblaudrucke (Cyanotypien) an Lichtechtheit übertrifft.

Erwägt man die Schwierigkeiten, die sich bisher dem Kopieren von Dreifarbennegativen entgegenstellten, so ist das neue als „Pinachromie“ bezeichnete direkte Kopierverfahren der Höchster Farbwerke als außerordentlicher Fortschritt zu bezeichnen. Farbige Diapositive waren bekanntlich schon verhältnismäßig leicht herzustellen, die Dreifarbenphotographie konnte aber so lange nicht populär werden, als es nicht möglich war, in einfacher Weise Papierbilder zu erzeugen. Das, so glauben wir, leistet unser Kopierverfahren selbst für den ungeübten Amateur. Hoffentlich wird es dazu beitragen, das etwas erlahmende Interesse für die Photographie neu zu beleben.

## Über die Bestimmung von Silber im Zink und den Silbergehalt mehrerer Zinksorten des Handels.

Von K. FRIEDRICH.

(Mitteilung aus dem metallurgischen Laboratorium  
der kgl. Bergakademie Freiberg.)  
(Eingeg. d. 18./8. 1904.)

Der Silbergehalt des Handelszinks ist schon mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. In Tabelle 1 habe ich die hierbei erhaltenen Resultate unter Beifügung der Namen der Autoren zusammengestellt.

Diese Untersuchungen sind nun schon älteren Datums. Ferner ist die Zahl der

untersuchten Zinksorten immer noch eine verhältnismäßig geringe. Vor allem aber besitzen die Resultate nur einen beschränkten Wert. Denn von den genannten Autoren haben nur einige den von ihnen eingeschlagenen Weg angegeben, und auch diese haben sich nur mit einer kurzen Angabe des Verfahrens begnügt, ohne über seinen Genauigkeitsgrad nähere Mitteilungen zu machen. Dies gilt auch für Malaguti und Durocher. Bekanntlich haben ja diese Forscher über die Genauigkeit der von ihnen unter anderem auch zur Silberbestimmung im Zink angewandten trockenen Probe sehr schöne und sorgfältige Untersuchungen angestellt. Dieselben wurden nun wohl mit Blei und Silber, nicht aber zugleich auch mit Zink ausgeführt.

Dieser Mangel an neuerem, umfassenderem und auf seine Genauigkeit näher geprüftem Zahlenmaterial veranlaßte mich in eine Reihe von Untersuchungen einzutreten, welche die Feststellung des Silbergehaltes in verschiedenen Zinksorten des Handels nach erfolgter Ermittlung des Genauigkeitsgrades des hierzu gewählten Bestimmungsverfahrens zum Ziele hatten. Über diese Untersuchungen soll in den nachfolgenden Zeilen kurz berichtet werden.

### Wahl des Verfahrens.

Karsten<sup>1)</sup> löste 30 g Zink in Salpetersäure und versetzte die konzentrierte Auflösung mit einigen Tropfen Salzsäure.

Malaguti und Durocher<sup>2)</sup> oxydierten 30 g Zink und schmolzen das Oxyd mit reiner Glätte und schwarzem Fluß. Der hierbei fallende Bleikönig wurde dann sehr wahrscheinlich direkt auf der Kapelle abgetrieben.

Im Anschluß hieran sei das Verfahren erwähnt, welches Kerl<sup>3)</sup> empfiehlt, und welches man zur Ermittlung des Silbergehaltes verhältnismäßig silberreicher Zinklegierungen auf den Hütten zumeist anwenden dürfte. Hiernach wird das Zink mit der 16 fachen Bleimenge und 15—20 % Borax im Scherben bei sehr hoher Temperatur angesotten. Der fallende Bleikönig wird dann in der üblichen Weise auf einer Kapelle abgetrieben.

Pufahl<sup>4)</sup> endlich löste ungefähr 300 g Zink in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und untersuchte den hierbei verbleibenden Metall-

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1842, 679.

<sup>2)</sup> „Über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers“, Deutsch von Carl Hartmann, S. 85.

<sup>3)</sup> Kerl, „Metallurgische Probierkunst“, 2. Aufl., 1882, 307.

<sup>4)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1882, 63.

Tabelle 1.

Nr.	Herkunft und Marke des Zinks	Gefunden % Ag.	Autor
1	Schlesisches Zink	—	Karsten <sup>5)</sup>
2	nicht näher bezeichnet	Spur	Malaguti u. Durocher <sup>6)</sup>
3	Zink von Cilli, Steiermark	—	} Schneider <sup>7)</sup>
4	" " Brixlegg, Tirol	0,0016	
5	" " „Giesches Erben“	0,001	
6	" " der Lydogniahütte	0,0006	
7	" " der Hohenloehütte { Durchschnitt v. dreif. Proben	0,002	} Pufahl <sup>8)</sup>
8	" " Vieille Montagne	—	
9	Missouri-Zink	—	} L. Schneider <sup>9)</sup>
10	Zink von der Georgshütte	0,0017	
11	" " Marke CH	Spur	
12	" " „Giesches Erben“	0,0007	
13	" " der Hüttenverwalt. in Sagor	Spur	Dr. H. Peterson <sup>9)</sup>

schwamm auf Silber auf trockenem Wege. Zu diesem Zwecke schmolz er den Rückstand unter Cyankalium zusammen und trieb den resultierenden Bleikönig ab.

Die von Karsten angewandte Methode erscheint als die unzuverlässigste. Denn Chlorsilber ist, wie allerdings erst in den späteren Jahren nachgewiesen wurde, unter anderem nicht nur in Salzsäure und einer großen Anzahl von Chloriden, zu welchen einige Forscher auch das Zinkchlorid rechnen <sup>10)</sup>, sondern auch in Salpetersäure <sup>11)</sup>, Bleinitrat <sup>12)</sup>, ja sogar in Wasser <sup>13)</sup> nicht unmerklich löslich. Da es sich bei den in Frage stehenden Untersuchungen um Silbergehalte in der Höhe von nur wenigen Gramm pro t handelte, so glaubte ich von der Anwendung des von Karsten benutzten Verfahrens Abstand nehmen zu müssen.

Weit genauere Resultate verspricht der rein trockene Weg, wie er von Malaguti und Durocher eingeschlagen wurde, und von Kerl empfohlen wird. Trotzdem erschienen mir diese beiden Verfahren ebenfalls nicht empfehlenswert. Bei dem geringen Silbergehalte des Handelszinks muß man zur Untersuchung oft mehrere Hundert Gramme Material in Arbeit nehmen. Kerl gibt nun an, daß man mit dem 16 fachen Überschuß an Blei arbeiten soll. Für die Untersuchung von beispielsweise 200 g Zink würden dann

3200 g Probierblei erforderlich sein. Durch solche große Bleimengen aber wird die Untersuchung nicht nur sehr zeitraubend, sondern auch kostspielig. In dem angegebenen Falle würde eine einzelne Probe etwa 8 Stunden Zeit beanspruchen, während sich der Probieraufwand auf etwa 6,50 M <sup>14)</sup> belaufen würde. Nun ist eine Einwage von 200 g Zink noch gar nicht als besonders hoch zu bezeichnen, gibt es doch Zinksorten, bei denen man erst bei Anwendung von 1000 g ein wägbares Silberkorn erhält.

Bei dem von Malaguti und Durocher gewählten Verfahren wird man allerdings mit einem geringeren Überschuß an Blei auskommen, insofern man hier mit Glätte und Fluß arbeitet. Die Probe wird dadurch, was die Bestimmung des Silbers anbetrifft, weniger zeitraubend und auch weniger kostspielig. Dafür aber erheischt sie wiederum eine Reihe von Vorarbeiten (Überführung des Zinks in Oxyd, Darstellung von silberarmer Glätte, Untersuchung der zur Verwendung gelangenden Reagenzien auf ihre Reinheit), welche bei dem gewünschten Grade der Genauigkeit mit großer Sorgfalt ausgeführt werden müssen und deshalb auch sehr viel Zeit beanspruchen.

Als das eleganteste und bei weitem einfachste Verfahren ist der kombinierte nasse und trockene Weg zu bezeichnen. Hierbei wird das Zink in Säure gelöst und der verbleibende Metallschwamm auf trockenem Wege auf Silber geprüft. In der von Pufahl an-

<sup>5)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1842, 679.  
<sup>6)</sup> „Über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers“, 1851, 30.

<sup>7)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1877, 82.  
<sup>8)</sup> do. 1882, 63.  
<sup>9)</sup> Österr. Berg- u. Hüttenmännisches Jahrbuch 1885, 193.

<sup>10)</sup> Schnabel, „Handbuch der Metallhüttenkunde“, 1. Band, 2. Aufl. 1901, 610, 611.

<sup>11)</sup> Kerl, „Metallurgische Probierkunst“, 1882, 336.

<sup>12)</sup> Hampe, Z. Berg. Hütt. Sal. in d. preuß. Staate 18, 195 ff.

<sup>13)</sup> Berl. Berichte 1881, 836.

<sup>14)</sup> Diese Zahl ergibt sich wie folgt:

ca. 80 Scherben (à 0,02 M) . .	1,60 M
3,2 kg Probierblei (à 0,61 M) . .	1,95 „
0,03 kg Borax (à 2,00 M) . . . .	0,06 „
1 Kapelle (à 0,03 M) . . . . .	0,03 „
ca. 100 kg Steinkohle zum Heizen des Muffelofens (à 0,024 M) . .	2,40 „
Holzkohle für die Muffel, Muffel- verschleiß . . . . .	ca. 0,46 „
	6,50 M

gewandten Form ist dies Verfahren nun allerdings nicht ganz einwandfrei. Denn Silber wird von schmelzendem Cyankalium merklich angegriffen. Dies geht aus den in Tabelle 2 verzeichneten Ergebnissen einiger Untersuchungen hervor, welche ich mit chemisch reinem Granaliensilber und Kalium cyanatum purissimum pro analysi, der besten Marke von E. Merck, Darmstadt, angestellt hat. Der Silbergehalt des letzteren<sup>15)</sup> (12 g pro t) störte hierbei nicht, da das Silber, wie die Prüfung von 153 g Substanz ergab, im Cyankalium in wasserlöslicher Form enthalten war, und man bei den Untersuchungen die Schmelze in Wasser auflöste. Die Behandlung der Granalien mit Cyankalium erfolgte bei einer Temperatur von etwa 800° in einem Porzellantiegel in der Muffel. Bei diesen wie bei allen späteren Untersuchungen wurde zum Ein- und Auswiegen der Silberkörner eine Wage benutzt, welche bei einer Belastung von 1 g noch auf  $\frac{1}{50}$  mg einen deutlichen Ausschlag gab.

Tabelle 2.

Nr.	Angewandt		Die Beschickung wurde im Schmelzen erhalten Min.	Ausgebracht Ag mg	Verlust an Ag	
	Ag mg	Cyankalium g			mg	%
1	53,11	20,0	15	52,71	0,40	0,75
2	52,71	20,0	15	52,20	0,51	0,97
3	52,20	20,0	3	52,16	0,04	0,08
4	52,16	20,0	1	52,14	0,02	0,04

Es ist nun allerdings unstatthaft, die gefundenen Resultate ohne weiteres zur Beurteilung der Genauigkeit des Pufahlschen Verfahrens heranzuziehen. Meist ist nämlich in dem beim Lösen des Zinks verbleibenden Rückstand ein großer Überschuß von Blei vorhanden. Das fein verteilte Blei hüllt dann das Silber ein und schützt es wirksam vor dem Angriff des Cyankaliums. Es gibt aber auch Zinksorten, welche so arm an Blei sind, daß beim Schmelzen des Rückstandes mit Cyankalium gar kein König entsteht. In einem solchen Falle sind naturgemäß Silberverluste nicht zu vermeiden. Ja sie werden sogar noch bedeutend höher sein, als durch obige Untersuchungen ermittelt wurde, da hierbei das Silber in äußerst fein verteilter, leicht angreifbarer Form vorhanden ist. Ein Zusatz von gekörntem Probierblei aber wird dem Mangel an fein verteiltem Blei nie vollständig abhelfen können. Jedenfalls liegt in dem Schmelzen mit Cyankalium eine Fehlerquelle, welche insofern recht unangenehm ist, als sich die Höhe der Silberverluste schwer und nur von Fall zu Fall bestimmen läßt.

Demgegenüber bietet das viel näher liegende, mindestens ebenso einfache Verfahren der reinen Ansiedeprobe hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate eine unvergleichlich höhere Sicherheit. Hierbei wird das Filter samt Metallschwamm im Scherben verascht und der verbleibende Rückstand mit Probierblei und Borax angesotten. Der fallende König wird auf der Kapelle zu Ende getrieben. Wohl entstehen nun auch beim Ansieden Verluste. Dieselben lassen sich aber leicht kontrollieren und können außerdem von dem bei der trockenen Probe überhaupt erwachsenden, an und für sich schon geringen Gesamtverluste wieder nur einen ganz geringen Bruchteil ausmachen. Der bei weitem größere Verlust entsteht erst beim Abtreiben auf der Kapelle. Und diese Verlustquelle ist auch dem Pufahlschen Verfahren eigen, da auch hier der beim Schmelzen fallende König auf der Kapelle zu Ende getrieben wird. Die reine Ansiedeprobe dürfte deshalb den Vorzug vor dem Cyankaliumverfahren verdienen.

Das Pufahlsche Verfahren in der eben beschriebenen modifizierten Form ist so überaus einfach und bequem, daß es der Mühe wert erschien, es einer Prüfung auf seine Genauigkeit zu unterziehen.

#### Untersuchungen über die Genauigkeit des kombinierten nassen und trockenen Weges.

Die Untersuchungen begannen naturgemäß mit der Herstellung von Zinksilberlegierungen von genau bekanntem Silbergehalte. Hierbei lag es nahe, zunächst von solchen Legierungen auszugehen, welche lediglich aus Zink und Silber bestanden und unter Verwendung möglichst reiner Materialien hergestellt worden waren. Hierzu benutzte ich Feinsilber mit einem Feingehalte von 999 Tausendteilen und chemisch reines Zink von E. Merck in Darmstadt. Der Silbergehalt des letzteren war in der später zu beschreibenden Weise zu 0,05 g pro t ermittelt worden. Das Zusammenschmelzen erfolgte unter Cyankalium. Ein merklicher Verlust an Silber stand hierbei nicht zu befürchten, da man immer mit einem großen Überschuß an Zink arbeitete, und bei der gewählten Arbeitsweise das Silber als solches mit schmelzendem Cyankalium nur vorübergehend in Berührung kommen konnte. Als Cyankalium verwendete ich Kalium cyanatum fusum purum von Dietz & Richter in Leipzig, in welchem bei einer Einwage von 150 g kein Silber nachgewiesen werden konnte<sup>16)</sup>.

<sup>15)</sup> K. Friedrich, diese Z. 16, 776.<sup>16)</sup> K. Friedrich, l. c.

Bei der Herstellung der Legierungen verfuhr man in folgender Weise. Zunächst schmolz man von dem granulierten Zink eine annähernd abgewogene Menge in einem Tiegel unter einer Cyankaliumdecke in der Muffel ein. Da sich hierbei das Zink oftmals nicht zu einem einzigen Könige vereinigte, so goß man dasselbe in einen zweiten vorgewärmten Tiegel um. Schließlich fand in einem dritten, mit dem genau abgewogenen Silberkorn beschickten, vorgewärmten Tiegel das Legieren statt. Um nun hierbei möglichst einen einzigen König zu erhalten, faßte man nach dem Eingießen des Zinks den Tiegel rasch mit der Gabelkluft und versetzte ihn so lange in drehende Bewegung, bis das Cyankalium und endlich auch das Zink zu erstarren angingen. Auf diese Weise gelang es oftmals, kleinere Körnchen, welche sich beim Eingießen vom Hauptkönige getrennt hatten, mit demselben wieder zu vereinigen. Der Tiegel wurde in noch warmem Zustande in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß gebracht, um das Cyankalium auszulaugen. Zeigten sich hiernach neben dem Hauptkönige noch kleinere Körnchen, was trotz der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht ganz zu vermeiden war, so wurden diese für sich in Salzsäure gelöst. Der verbleibende Rückstand wurde dann auf trockenem Wege durch Ansieden und Abtreiben auf Silber geprüft. Hierbei konnte man Silber meist gar nicht oder aber nur in Spuren nachweisen. Damit hatte man die Gewißheit, daß das Silber mit der Hauptmenge des Zinks legiert war. Um nun beim Lösen mit Säure an Zeit zu sparen, entschloß man sich, diese Zinksilberlegierung wieder zu granulieren. Hierzu schmolz man den König nach dem Trocknen und Wägen noch einmal in einem Tiegel ein, erhielt das Metall einige Minuten im Fluß und goß schließlich in ein größeres mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß aus. Die hierbei im Tiegel verbliebenen, im Verhältnis zur gesamten Legierung sehr geringen Körnchen und Oxydhäutchen wurden, um ganz sicher zu gehen, wieder in der bereits beschriebenen Weise auf Silber geprüft. Diese Untersuchungen bestätigten ohne Ausnahme, daß das Silber mit dem Zink vollkommen legiert war. Denn man konnte bei armen Legierungen Silber gar nicht, bei sehr reichen Legierungen aber nur in geringen Mengen und immer in einem der Zinkmenge entsprechenden Betrage nachweisen. Im letzteren Falle brachte man natürlich die gefundene Silbermenge von dem Gewichte des anfangs zugesetzten Silbers in Abzug, um den wirklichen Silbergehalt der Granalien zu erhalten. Die in den späteren Tabellen (Tab. 4, 5) an-

gegebenen Beträge der angewandten Silbermengen stellen bereits die auf diese Weise korrigierten Werte dar. Endlich wurde noch das Gewicht der Granalien festgestellt.

Bevor man nun zu den eigentlichen Untersuchungen mit diesen Zinksilberlegierungen schritt, stellte man einige Voruntersuchungen an. Hierzu verwendete man eine verhältnismäßig silberreiche Legierung mit einem Silbergehalte von 49,2 g. pro t. Im ganzen wurden damit sechs Proben angesetzt, wobei man immer je 50 g Legierung mit 2,46 mg Silber in Arbeit nahm. Zum Lösen benutzte man bei diesen wie bei allen späteren Untersuchungen Salzsäure von 1,124 spez. Gew. Auf die Schwefelsäure, die als Lösungsmittel ebensogut hätte in Frage kommen können, habe ich die Untersuchungen nicht ausgedehnt.

Bei der ersten Probe nun ließ man die Lösung mit dem Rückstande nach erfolgter Auflösung des Zinks 48 Stunden, bei der zweiten Probe 17 Stunden lang in Berührung. Bei Probe 3 filtrierte man ab, sobald man bemerkte, daß das Zink gelöst war. Bei Probe 1 war nach Verlauf der angegebenen Zeit vom Rückstande keine Spur mehr wahrzunehmen. Sämtliches Silber war hierbei in Lösung gegangen. Der bei Probe 2 und 3 verbliebene Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und nach dem Versaschen des Filters mit 2 Ztr. (7,5 g) Probierblei und etwas Borax angesotten. Das Abtreiben wurde auf der Kapelle in der üblichen Weise beendet. Neben diesen als Hauptproben bezeichneten Proben wurden nun auch Kontrollproben ausgeführt. Die letzteren dienten zur Ermittlung des beim Ansieden und Abtreiben entstehenden unvermeidlichen und der trockenen Probe eigentümlichen Verlustes. Hierzu verwendete man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die gleiche Menge Blei (7,5 g) und eine ähnliche Menge Silber (ca. 2,5 mg), wie bei der Hauptprobe. Vor allem aber bemühte man sich, bei beiden Proben unter möglichst gleichen Temperatur- und Zugverhältnissen zu arbeiten. Zu diesem Zwecke führte man Haupt- und Gegenprobe in derselben Muffel aus und setzte die Probiergefäße dicht nebeneinander. Unter Berücksichtigung des beim Ansieden und Abtreiben entstehenden Verlustes fand man so bei Probe 2 statt 2,46 mg nur 1,10 mg, bei Probe 3 aber 2,39 mg.

Hieraus folgt, daß man zur Vermeidung größerer Silberverluste tunlichst rasch filtrieren muß.

Um ganz sicher zu gehen, wird man also schon mit der Filtration beginnen, noch

bevor sämtliches Zink in Lösung übergegangen ist. Hierbei muß man wieder damit rechnen, daß ein Teil des Zinks ungelöst bleibt und bei der trocknen Probe mit vorläuft. Es entsteht nun die Frage, ob hierdurch die Genauigkeit der trocknen Probe beeinträchtigt wird. Ich habe deshalb auch über den Einfluß des Zinks auf die Genauigkeit der Ansiedeprobe einige Untersuchungen angestellt. Dieselben sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit insofern noch von besonderem Interesse, als sie zugleich einen Aufschluß über die Genauigkeit des von Kerl empfohlenen Verfahrens geben. Bei diesen Untersuchungen ging man wieder von Zinksilberlegierungen von genau bekanntem Silbergehalte aus. Da man verhältnismäßig große Zinkmengen in Ar-

beit nahm, mußte man konzentrieren. Im Übrigen erfolgte das Ansieden und Abtreiben in der bekannten Weise. Neben jeder dieser Proben wurde eine Kontrollprobe mit Blei und Silber unter Beobachtung der bereits früher erwähnten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Dieselbe diente wiederum zur Ermittlung des beim Ansieden und Abtreiben entstehenden unvermeidlichen Verlustes an Silber. Die Differenz zwischen diesem und dem bei der Hauptprobe beobachteten Verluste stellt dann den Verlust dar, welcher auf Rechnung des Zinks zu setzen ist. Im Interesse der Genauigkeit der Resultate zog man es vor, die großen Silberkörner in Salpetersäure zu lösen und ihren Silbergehalt mittels der Volhard-Probe zu bestimmen. Alles andere ist aus der Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3.

Hauptprobe							Kontrollprobe					Differenz der prozentualen Verluste der Haupt- u. Kontrollprobe
Nr.	Angewandt				Ausgebracht Ag mg	Verlust an Ag mg %	Zu Nr.	Angewandt		Ausgebracht Ag mg	Verlust an Ag mg %	
	Zn g	Ag mg	Probierblei g	Überschuß v. Zink bezogen a. die Silbermeng.				Ag mg	Probierblei g			
1.	30,0	79,65	600	376-fach	76,90	2,75 3,45	1.	165,43	600	159,86	5,57 3,38	+ 0,07
2.	42,0	180,34	600	233 "	174,74	5,60 3,11	2.	181,02	600	175,55	5,47 3,02	+ 0,09
3.	45,0	69,97	500	643 "	67,62	2,35 3,36	3.	70,45	500	67,92	2,53 3,59	— 0,23
4.	40,0	121,06	500	330 "	117,90	3,16 2,61	4.	122,40	500	119,22	3,18 2,60	+ 0,01

Vorstehende Untersuchungen lehren, daß die von Kerl empfohlene Methode zur Bestimmung von Silber im Zink sehr zufriedenstellende Resultate liefert. Es liegen also auch keine Bedenken vor, die Behandlung des Zinks mit Salzsäure abzubrechen, noch bevor sämtliches Zink in Lösung gegangen ist.

Dies wurde des weiteren noch durch Probe 4 bestätigt. Hierbei wurden 50 g der oben erwähnten Legierung wieder in Salzsäure gelöst. Man filtrierte nun so zeitig ab, daß noch ein Teil des Zinks ungelöst blieb. Nach dem sorgfältigen Auswaschen des Filters samt Rückstand ermittelte man den Silbergehalt in der bekannten Weise auf trockenem Wege statt erwarteter 2,46 mg zu 2,41 mg.

Es ist bekannt, daß Silber bei Gegenwart von Salzsäuredämpfen bei höheren Temperaturen leicht in Chlorsilber umgewandelt wird<sup>17)</sup>. In dieser Form aber ist das Silber bei Anwesenheit anderer leicht zu verflüchtigender Chlormetalle selbst zur Verflüchtigung geneigt<sup>18)</sup>. Daß auch im vorliegenden Falle bei Gegenwart von Salzsäure ganz merkliche Silberverluste entstehen können, geht

aus einer fünften Probe hervor. Hierbei wurden wieder 50 g Legierung mit Salzsäure behandelt, bis eben sämtliches Zink in Lösung gegangen war. Man filtrierte so rasch als möglich ab und wusch den Rückstand so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser chlorfrei war. Das Filter brachte man in einen Scherben und tränkte es daselbst mit 3 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. Von nun ab verfuhr man zur Bestimmung des Silbers wie früher. Hierbei fand man unter Berücksichtigung der bei der trocknen Probe entstehenden unvermeidlichen Verluste statt 2,46 mg nur 2,08 mg.

Die Probe 6 behandelte man genau wie Probe 5 nur mit dem Unterschiede, daß man hierbei das Filter nicht mit Salzsäure, sondern mit einer konzentrierten Zinkchloridlösung tränkte. Man hatte dieselbe aus chemisch reinem Zink dargestellt und zur Entfernung von freier Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft. Die bei dem Versuche angewandte Zinkmenge betrug 0,5 g. Zur Verschlackung der beim Versuchen gebildeten geringen Mengen von Zinkoxyd mußte man etwas Borax zusetzen. Statt erwarteter 2,46 mg fand man hier nur 1,83 mg Silber.

Die Resultate der beiden letzten Proben lassen deutlich erkennen, daß es unerlässlich

<sup>17)</sup> Plattner, Die metallurgischen Röstprozesse 1856, 275.

<sup>18)</sup> Plattner, l. c. S. 274.

ist, den beim Lösen verbleibenden Rückstand samt Filter gut auszuwaschen. Tut man aber dies, und gebraucht man außerdem die Vorsicht, sofort nach oder besser noch kurz vor erfolgter Auflösung des Zinks abzufiltrieren, so erhält man mit dem kombinierten nassen und trocknen Weg, wie schon die Proben 3 und 4 gezeigt haben, sehr zufriedenstellende Ergebnisse.

Nach diesen Voruntersuchungen ging man nun zu den Hauptuntersuchungen mit den reinen Zinksilberlegierungen über, wobei man Legierungen mit ganz verschiedenen Silbergehalten in Arbeit nahm. Die hierbei angewandten Zink- und Silbermengen, sowie die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Zur näheren Erläuterung sei nur folgendes hinzugefügt.

Bei größeren Zinkmengen verteilte man die Granalien auf mehrere Bechergläser, wobei man nur auf einmal nur geringe Säuremengen zusetzte und die mit Zinkchlorid angereicherte Lösung nach Verlauf einiger Minuten vom Rückstande trennte, um dieselbe sofort wieder durch eine gleiche Quantität frischer Säure zu ersetzen. Auf diese Weise konnte man innerhalb einer Stunde 200 g Zink lösen und filtrieren. Bei den Proben 1 bis 3 erschien es mit Rücksicht auf den hohen Silbergehalt des Rückstandes angezeigt, das Silber auf nassem Wege zu bestimmen. Dies geschah mit Hilfe der Volhard-Probe. Bei den Proben 4 bis 8

jedoch wählte man den trocknen Weg. Im übrigen verfuhr man nach dem Muster der oben beschriebenen Proben Nr. 3 oder Nr. 4. Eine Bestimmung nahm selbst bei den größten Zinkmengen nur etwa 3 Std. Zeit in Anspruch. Die durch die Volhard-Probe erhaltenen Resultate bedurften keiner besonderen Korrektur, da die Titerstellung der Rhodanlösung mittels desselben Feinsilbers erfolgte, welches man zum Legieren verwendet hatte, und die angewandten Zinkmengen so gering waren, daß man auf den Silbergehalt des Zinks Rücksicht nicht zu nehmen brauchte. Dagegen machte sich für die durch die trockne Probe erhaltenen Resultate eine Richtigstellung nötig, wozu man besondere Untersuchungen ausführen mußte. Dieselben erstreckten sich auf die Ermittlung des beim Ansieden und Abtreiben entstehenden Verlustes an Silber und auf die Bestimmung des Silbergehalts im angewandten Zink.

Die erstgenannten Untersuchungen wurden unter den schon früher erwähnten Vorsichtsmaßregeln mit gleichen Mengen Blei (2 Ztr. = 7,5 g) und Borax und ähnlichen Mengen von Feinsilber ausgeführt.

Zur Untersuchung des chemisch reinen Zinks nahm man 1000 g in Arbeit und verfuhr damit ganz in der gleichen Weise wie mit den Legierungen. Hierbei ermittelte man seinen Gehalt an Silber zu 0,05 g p. t.

Im übrigen kann auf die Tabelle 4 verwiesen werden.

Tabelle 4.

Hauptprobe					Kontrollprobe					Somit	
Nr.	Angewandt			Ausgebracht Ag mg	Nr.	Angewandt Ag mg	Ausgebracht Ag mg	Verlust an Ag beim Ansieden u. Abtreiben mg	Zuwachs an Ag aus dem Zink mg	korr. Ausbringen an Ag mg	wirklicher Verlust an Ag mg
	Zn g	Ag mg	Überschuß v. Zink bezogen auf die Silbermenge								
1.	27,1	537,65	50-fach	537,35	1.	—	—	—	—	537,35	0,30
2.	43,8	107,70	407 "	107,40	2.	—	—	—	—	107,40	0,30
3.	52,7	118,77	444 "	118,53	3.	—	—	—	—	118,53	0,24
4.	45,5	9,05	5 028 "	8,78	4.	8,99	8,76	0,23	—	9,01	0,04
5.	52,55	1,25	42 040 "	1,15	5.	1,30	1,25	0,05	—	1,20	0,05
6.	70,65	0,83	85 120 "	0,74	6.	0,81	0,78	0,03	—	0,77	0,06
7.	252,7	0,27	935 926 "	0,23	7.	0,30	0,28	0,02	0,01	0,24	0,03
8.	210,0	0,15	1 400 000 "	0,12	8.	0,18	0,16	0,02	0,01	0,13	0,02

Die hier stehenden Resultate bestätigen die bereits früher erkannte hohe Genauigkeit des kombinierten nassen und trocknen Weges sowohl für silberreichere als auch vor allem für sehr silberarme Legierungen.

Darnach erübrigte noch, die Untersuchungen auch auf Legierungen auszudehnen, welche neben Zink und Silber die wichtigsten im Handelszink vorkommenden Verunreinigungen enthielten. Als solche sind hier zu nennen: Blei, Kadmium, Eisen, Arsen, Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn.

Diese Untersuchungen begannen naturgemäß wieder mit der Herstellung der Legierungen. Dabei verfuhr man in der Weise, daß man zunächst das Zink mit den genannten Metallen außer Silber zusammenschmolz, die Legierungen auf Silber untersuchte und dann erst mit Silber selbst legierte. Hierzu verwendete man neben Feinsilber und chemisch reinem Zink von E. Merck Probierblei, metallisches Kadmium, Eisenfeile, metallisches Arsen, Elektrolytkupfer, chemisch reines Wismut, Antimon und Zinn. Die letz-

genannten drei Metalle verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Brunck. Sämtliche Metalle außer Zink, Silber und Probierblei waren auf trockenem Wege untersucht worden, wobei störende Mengen an Edelmetall nicht nachgewiesen werden konnten.

Über die Herstellung der Legierungen sei kurz folgendes erwähnt. Man trug die einzelnen Metalle außer Zink und Silber in abgewogenen Mengen in einen vorgewärmten Tiegel ein, wobei man das Probierblei als Decke benutzte. Sodann goß man ohne Verzug das vorher schon in einem zweiten Tiegel eingeschmolzene Zink darüber und setzte den Tiegel samt Legierung noch einige Minuten in die rotglühende Muffel ein. Hierbei verblieb nun auf der Oberfläche des Metallbades immer eine ungeschmolzene Kruste. Die qualitative Prüfung ergab, daß sie aus Eisen bestand. Eisen und Zink legieren sich bekanntlich sehr langsam miteinander. Da in dieser Kruste andere Metalle in größeren Mengen nicht nachgewiesen werden konnten, und auch eine Verflüchtigung von solchen beim Schmelzen nicht beobachtet worden war, so ermittelte man die Zusammensetzung der Legierung durch Rechnung, wobei man die Einzelgewichte der angewandten Metalle mit Ausnahme des Eisens und das Gesamtgewicht der Legierung zugrunde legte. Zuvor hatte man den Gehalt an Eisen durch eine besondere quantitative Untersuchung bestimmt.

Insgesamt stellte man sich drei Legierungen mit folgenden Gehalten dar.

	Legierung I	Legierung II	Legierung III
Blei	3,30	3,59	3,40
Kadmium	0,68	0,67	0,70
Eisen	—	0,05	0,16
Arsen	—	0,71	1,30
Kupfer	0,22	0,24	0,24
Wismut	0,01	0,01	0,01
Antimon	0,03	0,04	0,04
Zinn	0,22	0,24	0,24
Zink (aus d. Dif. fferenz)	95,54	94,45	93,91.

Diese Legierungen granuliert man und prüfte einen Teil der Granalien mit Hilfe des kombinierten nassen und trocknen Weges auf Silber. Hierbei fand man in 150 bis 200 g Substanz 0,03 mg Silber. Den Rest der Granalien endlich legierte man unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit genau abgewogenen Silbermengen.

Die Untersuchung der hierbei fallenden Granalien erfolgte nun in ganz derselben Weise wie bereits an anderer Stelle beschrieben worden ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es ist nur noch hinzuzufügen, daß man bei den Kontrollproben auch eine entsprechende Menge Kupfer zusetzte, da bekanntlich die Silberverluste bei der Ansiedeprobe bei Gegenwart von Kupfer etwas höher ausfallen als sonst.

Tabelle 5.

Hauptprobe						Kontrollprobe					Somit		
Nr.	Angewandt				Ausge- bracht Ag mg	Zu Nr.	Ange- wandt Ag mg	Ausge- bracht Ag mg	Verlust an Ag beim Ansieden u. Abtreiben mg	Zuwachs an Ag aus der Zink- legierung mg	korr. Aus- bringen an Ag mg	wirklicher Verlust an Ag mg	
	Zinklegierung			Überschuß der Legierrg. bez. a. d. Silbermenge									
	Nr. I g	Nr. II g	Nr. III g										
1.	190,0	—	—	1,24	153 226-fach	1,12	1.	1,30	1,20	0,10	0,03	1,19	0,05
2.	—	196,6	—	0,32	614 375 "	0,27	2.	0,35	0,31	0,04	0,03	0,28	0,04
3.	—	—	50,0	1,96	25 510 "	1,79	3.	1,85	1,72	0,13	0,01	1,91	0,05
4.	—	—	50,0	1,96	25 510 "	1,80	4.					1,92	0,04

Diese Untersuchungen dürften genügen, um zu zeigen, daß die Genauigkeit des kombinierten nassen und trocknen Weges in der beschriebenen Ausführungsart auch durch die Gegenwart anderer Metalle nicht merklich beeinträchtigt wird. Bezüglich seiner Genauigkeit dürfte das genannte Verfahren den Anforderungen, welche man an ein solches überhaupt stellen kann, vollkommen entsprechen und in dieser Hinsicht auch kaum hinter den rein trocknen Proben zurückstehen. Den letzteren aber ist es entschieden insofern überlegen, als es in kürzerer Zeit mit ganz geringem Kostenaufwande unbegrenzte Zinkmengen zu untersuchen gestattet. Ich ent-

schloß mich deshalb auch zu seiner Anwendung bei den geplanten Untersuchungen verschiedener Zinksorten des Handels, über welche nunmehr noch zu berichten übrig bleibt.

#### Bestimmung des Silbergehaltes in Zinksorten des Handels.

Das zu untersuchende Zink wurde in Granalienform gebracht und in Salzsäure gelöst. Mit der Filtration wurde begonnen, noch bevor sämtliches Zink in Lösung gegangen war. Nachdem man den Metallschwamm samt Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen hatte, trock-

nete man letzteres in einem Scherben und sott nach dem Veraschen den hierbei verbleibenden Rückstand mit 2—4 Ztr. (7,5—15 g) Probierblei unter Zusatz von etwas Borax an. Das Treiben wurde auf der Kapelle beendet. Die Silberkörnchen wurden schließlich noch in Salpetersäure gelöst, wobei man bei einigen

derselben Spuren von Gold fand. Eine Bestimmung erforderte selbst bei Anwendung von 1000 g Substanz nur etwa 4 Stunden Zeit. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Hierbei ist bei den meisten Resultaten nun noch eine besondere Korrektur angebracht worden.

Tabelle 6.

Nr.	Herkunft und Marke des Zinks	Ange- wandt g	Ausge- wogen Ag mg	Korrektur		Korr. Ge- wicht d. Silber- korns	Gehalt des Zinks an Ag in		Bemer- kungen
				in % v. Ge- wicht d. Silber- korns	in mg		%	g p. t.	
1.	Zink von Oberschlesien (Hütte nicht bekannt)	100,0	1,58	4,0	0,06	1,64	0,00164	16,4	
2.	Zink von der Paulshütte	167,0	1,75	4,0	0,07	1,82	0,00109	10,9	
3.	Wilhelminehütte	212,0	2,18	4,0	0,09	2,27	0,00107	10,7	
4.	Normahütte	157,0	1,74	4,0	0,07	1,81	0,00115	11,5	
5.	Elektrolytzink von Friedrichshütte	492,0	31,10	2,5	0,78	31,88	0,00648	64,8	Spur Gold
	Raffiniertes Zink von der Lazyhütte	192,0	1,09	4,0	0,04	1,13	0,00059	5,9	
7.	Georgshütte	228,0	1,68	4,0	0,07	1,75	0,00077	7,7	
8.	Marke GH Guidohütte	229,9	3,01	3,0	0,09	3,10	0,00135	13,5	
	Zink von der Hohenloehütte	260,3	7,69	2,5	0,19	7,88	0,00303	30,3	
10.	Kunigundehütte	250,9	5,40	2,5	0,14	5,54	0,00221	22,1	
11.	Unraffiniertes Zink von Muldenhütten	154,5	2,73	3,0	0,08	2,81	0,00182	18,2	
12.	Raffiniertes Zink von Muldenhütten	189,5	0,77	5,0	0,04	0,81	0,00043	4,3	
13.	Rohzink S. S. der Zinkhütte Dortmund	195,0	1,62	4,0	0,06	1,68	0,00086	8,6	
14.	Raffiniertes Rohzink der Zinkhütte Dortmund	202,0	1,61	4,0	0,06	1,67	0,00083	8,3	
15.	Rohzink von Grillo, Oberhausen	322,5	2,10	4,0	0,08	2,18	0,00068	6,8	
16.	Feinzink von Grillo, Oberhausen	348,0	0,05	—	—	0,05	0,000014	0,14	
17.	Zink vom Märkisch Westfälischen Bergwerksverein Letmathe	260,8	0,27	5,0	0,01	0,28	0,00011	1,1	Spur Gold
18.	Zink von der Rheinisch Nassauischen Gesellschaft Stolberg	227,0	1,92	4,0	0,08	2,00	0,00088	8,8	Spur Gold
19.	Marke Berzelius, Bensberg-Gladbacher Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Bensberg	246,0	1,82	4,0	0,07	1,89	0,00077	7,7	
20.	Marke A. X. B. der Soc. Anon. Métallurgique Austro Belge Corphalie, Belgien	220,0	1,60	4,0	0,06	1,66	0,00075	7,5	
21.	Marke Corphalie der Soc. Anon. Métallurgique Austro Belge Corphalie, Belgien	494,0	1,15	4,0	0,05	1,20	0,00024	2,4	Spur Gold
22.	Marke Laminne von den Etablissements L. de Laminne, Ampsin Belgien	306,0	0,26	5,0	0,01	0,27	0,00009	0,9	
23.	Zink von der Société Métallurgique de Boom in Antwerpen	216,0	0,22	5,0	0,01	0,23	0,00011	1,1	
24.	Zink von der Société Vieille Montagne Chénée, Belgien	237,0	1526,0	Silber nicht mit Sicherheit nachweisbar					
25.	Zink von Brunner, Mond & Co., London	1005,0	0,02	—	—	0,02	0,000002	0,02	
26.	Pure Zinc Joseph Wharton, Bethlehem Pa.	1000,0	0,02	—	—	0,02	0,000002	0,02	
27.	Zink arsenfrei von Dr. Heinr. König, Leipzig	300,0	7,22	2,5	0,18	7,40	0,00247	24,7	
28.	Zinkstaub	200,0	1,44	4,0	0,06	1,50	0,00075	7,5	
29.	Metall. Zink arsenfrei, granuliert	800,0	Silber nicht mit Sicherheit nachweisbar						von E. Merck, Darmstadt.
30.	Zincum metall. puriss. granuliert	800,0	0,05	—	—	0,05	0,000006	0,06	
31.	Zinc. metall. purissimum chem. rein, granuliert	1000,0	0,05	—	—	0,05	0,000005	0,05	



Dieselbe betrifft wiederum die beim Ansieden und Abtreiben entstehenden, unvermeidlichen Verluste an Silber. Bei den kleinsten Silberkörnern wird nun im vorliegenden Falle dieser Verlust durch den Zuwachs an Silber aus dem Proberblei nahezu ausgeglichen. Der letztere beträgt nämlich bei Anwendung von 4 Ztr. (15 g) Proberblei mit einem Silbergehalte von 0,5 g p. t. 0,0075 mg. Der Verlust an Silber aber für ein Silberkorn von 0,10 mg wird sich unter den bei den Untersuchungen obwaltenden Verhältnissen auf etwa 0,01 bis höchstens 0,02 mg belaufen. Da die Genauigkeit der Auswage selbst nur 0,02 mg beträgt, so kann man für Silberkörner unter 0,10 mg auf eine Korrektur verzichten. Der Zuwachs an Silber aus dem Proberblei stellt nun bei Anwendung gleicher Bleimengen immer eine konstante Größe dar. Der Verlust an Silber aber kann seinem absoluten Betrage nach innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Während man also im vorliegenden Falle den Zuwachs mit Rücksicht auf die Höhe des Wägefehlers immer vernachlässigen kann, erreicht der Verlust bei Silbermengen über 0,10 mg bald eine solche Höhe, daß es geboten erscheint, ihn zu berücksichtigen. Bei Silberkörnern von 0,20 bis 1,00 mg kann der Verlust an Silber zu 5%, bei Körnern von 1,01 mg bis 2,50 mg zu 4,0%, von 2,51 bis 5,00 mg zu 3,0% und bei Körnern über 5,00 mg zu 2,5% vom Gewichte des Silberkorns angenommen werden. Diese Zahlen sind Durchschnittswerte und haben sich aus einer größeren Reihe von Untersuchungen ergeben, welche der Verfasser zur Bestimmung des Silberverlustes bei der trocknen Probe angestellt hat. Sie sind gültig für die in Frage kommenden Bleimengen, für Kapellen, welche aus 8 Teilen Holzasche, 2 Teilen gelöschtem Kalk und 5 Teilen Knochenasche bestehen, und für den Fall, daß mit Federglätte getrieben wurde. Die in den Rubriken „Prozent“ und „Gramm pro Tonne“ verzeichneten Zahlen sind unter Zugrundelegung des auf die genannte Weise korrigierten Gewichtes des Silberkorns ermittelt worden. In Wirklichkeit wird allerdings der Silbergehalt im Zink noch um eine Kleinigkeit höher sein, da bei dem angewandten Bestimmungsverfahren, wie die früheren Untersuchungen gezeigt haben, die Gesamtverluste an Silber durchgängig etwas höher als die durch die Kontrollprobe ermittelten sind.

Von den in Untersuchung genommenen 31 Zinkproben konnte man nur bei zwei Sorten Silber nicht mit Sicherheit nachweisen. Die höchsten Silbergehalte zeigten die schlesischen, die niedrigsten neben dem

englischen und amerikanischen Zink die belgischen Proben.

Am Schlusse dieser Mitteilung möchte ich nicht versäumen, nochmals allen denjenigen den verbindlichsten Dank auszusprechen, welche durch gütige Überweisung von Untersuchungsmaterial Interesse an der vorliegenden Arbeit bekundeten. So stellten mir die Firma Aron Hirsch & Sohn in Halberstadt die Zinksorten Nr. 6—10 und 17—23, das Kgl. Oberhüttenamt Freiberg die Proben Nr. 11 u. 12 und Herr Prof. Schiffner die Probe Nr. 26 freundlichst zur Verfügung. Zu ganz besonderem Danke aber bin ich Herrn Chemiker A. Grönningaeter aus Trondhjem verpflichtet, welcher mich bei der Ausführung der Untersuchungen in tatkräftiger und gewissenhafter Weise unterstützte.

### Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre.\*)

Von P. P. FEDOTIEFF.

(Eingeg. d. 29./6. 1904.)

Das Ammoniaksodaverfahren ist einer der wichtigsten Prozesse der Gegenwart. So wurden i. J. 1902 von den 1760 000 t Soda, welche überhaupt fabriziert wurden, nur noch 150 000 t (also weniger als 10%) nach dem alten Le Blancschen Verfahren gewonnen. Obgleich die ersten Versuche der Sodadarstellung mittels Ammoniumbikarbonat in die dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts fallen, gewann dieses Verfahren seine industrielle Bedeutung doch erst durch die Verbesserungen E. Solvays, dessen Namen der Prozeß auch trägt. Der Schöpfer dieses berühmten Verfahrens drückt in seinem „Coup d'oeil retrospectif sur le procédé de soude à l'ammoniaque“ auf dem letzten Kongresse in Berlin sich sehr bildreich aus, indem er sagt, daß in der seit der Begründung der ersten Fabrik verflossenen Zeit sowohl das Verfahren, wie auch sein Schöpfer Greise geworden sind.

Doch trotz dieses Alters des Prozesses haben wir bis jetzt noch nicht seine Theorie. Es gibt nur einige fragmentarische und zufällige Beobachtungen, die ohne streng durchdachten Plan ausgeführt sind<sup>1)</sup>. Natürlich

\*) Diese Abhandlung ist zuerst in der Z. physikal. Chem. 49, 162 erschienen. Auf Anregung des Verf. geben wir sie wegen ihres großen technischen Interesses mit Genehmigung der Redaktion der genannten Z. hier vollständig wieder. Ausführlicher beschreibt der Verf. seine Versuche in russischer Sprache in den Nachrichten des St. Petersburger Polytechnikums. R.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Berl. Berichte 7, 272, 644. — Ann. Chim. anal. appl. (4) 14, 5. Alle diese nicht zahlreichen Daten kann man in dem bekannten Lungeschen Handbuch der Sodaindustrie finden.