II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks. In einer ausführlichen Arbeit über verschiedene Bestimmungsmethoden des Zinks theilt Max Bragard*) seine Erfahrungen mit. Die Abscheidung des Zinks als Sulfid bewirkt man gewöhnlich in der Art, dass man das Zink in die Salze gewisser organischer Säuren, wie der Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure oder Rhodanwasserstoffsäure überführt, und deren Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Unter diesen verschiedenen Methoden hat Bragard namentlich die Fällung in ameisenaurer Lösung an einer Reihe von Versuchen studirt. Diese Art der Fällung hat zuerst Delffs**) angewandt und versucht, auf diese Weise zugleich das Zink von den anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe zu trennen. Nachdem von anderer Seite***) die Methode verworfen worden war, hat W. Hampe†) dieselbe neuerdings empfohlen. Nach Hampe's Angabe ist zur Trennung des Zinks von Nickel und Eisen eine grosse Menge freier Ameisensäure nöthig. Bragard hat daher zunächst geprüft, wie weit der Zusatz von Säure gesteigert werden kann, ohne die vollständige Fällung des Zinks zu verhindern. Seine Versuche zeigen, dass erst bei einem grossen Ueberschusse, bei 20 cc freier Ameisensäure ††) auf 0,0325 g Zink in 200 cc Lösung, Zink in Lösung bleibt. Ausser der absoluten Säuremenge kommt das Verhältniss der Säure zum Volumen der Flüssigkeit in Betracht; unter sonst gleichen Bedingungen ist die Fällung bei grösserem Volumen vollständiger. Auch die absolute Menge des Zinks ist von Einfluss, indem dieselbe Säuremenge, die bei einer kleinen Zinkmenge nachtheilig wirkt, bei einer grösseren Menge Zink die Fällung nicht hindert. Andererseits wird aber bei einer grösseren Zinkmenge eine grössere Menge Ameisensäure frei, so dass aus diesem Grunde

*) Inaugural-Dissertation, Berlin 1887.

**) Zeitschrift für Chem. und Pharm. 1860, p. 4.

***) Vergl. F. Beilstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 11, 1715.

†) Chemiker-Zeitung 9, 543. — Diese Zeitschrift 24, 588.

††) Käufliche Ameisensäure von 1,1136 spec. Gew.

doch der Säurezusatz nicht proportional gesteigert werden darf. Bei einem Gehalt von 0,0325 g Zink in 200 cc Flüssigkeit dürfen höchstens 15 cc Säure zugesetzt werden. Am zweckmässigsten erscheint dem Verfasser, das Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte vorzunehmen und dann erst zu erwärmen, da hierbei die Fällung rascher erfolgt und der Niederschlag doch beim Erwärmen alle Eigenschaften des heiss gefällten Niederschlags annimmt.

Aus in gleicher Weise mit Nickellösung angestellten Versuchen geht hervor, dass aus nur schwach ameisensaurer Lösung, so gut wie aus essigsaurer Lösung, selbst eine vollständige Fällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff stattfinden kann, und zwar fällt in der Wärme mehr wie in der Kälte, und es vermehrt sich die Abscheidung von Schwefelnickel bei längerem Stehen.

Dagegen scheint das Volumen der Flüssigkeit ohne Einfluss auf die Fällung zu sein, da aus einer verdünnten Lösung nicht mehr Nickel fällt, wie aus einer concentrirten. Bei etwas grösserem Ueberschuss von Säure, etwa 5 cc Ameisensäure auf 0,0240 g Nickel, scheidet sich dagegen kein Nickel aus. Bragard gibt daher zur Ausführung der Trennung von Zink und Nickel folgende Regeln:

1. Die Lösung muss hinreichend sauer sein, um die Fällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff zu hindern, und zwar beträgt der Zusatz etwa 5 cc Ameisensäure (spec. Gew. 1,1136) auf 0,03 g Nickel.
2. Der Gehalt an freier Säure darf aber einen bestimmten Grad nicht übersteigen, wenn das Zink vollständig fallen soll.

Wenn ein solcher aber (bei viel Nickel) nöthig ist, so ist

3. die Lösung hinreichend zu verdünnen (500—600 cc).
4. Soll die Fällung in der Wärme geschehen, so ist ein grösserer Säurezusatz als in der Kälte erforderlich.

Unter Benutzung dieser Vorsichtsmaassregeln angestellte Versuche ergaben häufig ein durch beigemengtes Schwefelnickel dunkel gefärbtes Schwefelzink. In solchen Fällen wurde die Fällung wiederholt, indem der Niederschlag in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff verjagt und nach Zusatz von Ammon und Ameisensäure wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde.

No.	Zn <i>g</i>	Ni <i>g</i>	Vol. in <i>cc</i>	CH ₂ O ₂ in <i>cc</i>	Im 1. Filtrat Ni <i>g</i>	Ge- funden Zn S <i>g</i>	Ent- haltend Zn <i>g</i>	Im 2. Filtrat Ni <i>g</i>	Mitge- fallen % Ni
1	0,0325	0,0048	300	5	0,0023	0,0483	0,0324	0,0026	54,2
2	"	"	"	6	0,0029	0,0485	0,0325	0,0018	37,5
3	"	"	"	7	0,0036	0,0480	0,0322	0,0011	22,9
4*)	"	"	250	7	0,0048	0,0488	0,0327	—	—
5	"	"	300	10	0,0049	0,0486	0,0325	—	—
6	"	0,0096	500	"	0,0096	0,0484	0,0325	—	—
7	"	0,0240	"	"	0,0236	0,0483	0,0324	0,0005	2,1
8*)	"	0,0480	"	"	0,0482	0,0488	0,0327	—	—
9	0,3250	0,0960	400	"	0,0691	0,4853	0,3252	0,0270	28,1
10	"	"	500	20	0,0782	0,4846	0,3247	0,0177	18,4
11	"	"	600	30	0,0885	0,4851	0,3250	0,0077	8,0
12	"	"	"	40	0,0959	0,4847	0,3248	—	—

Aus den mitgetheilten Beleganalysen ist ersichtlich, dass die Methode zur Trennung des Nickels von Zink durch Schwefelwasserstoff in ameisensaurer Lösung, wenn obige Regeln genau eingehalten werden, und, wenn nöthig, die Fällung wiederholt wird, stets zu günstigen Resultaten führt.

Unter Einhalten derselben Vorsichtsmaassregeln lässt sich auch eine Trennung des Zinks von Eisen bewirken, doch muss, da das Eisen leichter wie das Nickel in den Zinkniederschlag übergeht, die Menge der freien Säure gesteigert und demgemäss das Volumen der Flüssigkeit entsprechend vergrössert werden.

No.	Zn <i>g</i>	Fe <i>g</i>	CH ₂ O ₂ in <i>cc</i>	Vol in <i>cc</i>	Eisengehalt des Zn S <i>g</i>	In % des vorhande- nen Fe
1	0,0318	0,0072	5	300	0,00110	15,3
2	"	"	6	"	0,00083	11,5
3	"	"	7	"	0,00056	7,8
4	"	"	10	400	0,00026	3,6
5	"	0,0360	"	"	0,00028	0,8
6	0,0636	"	"	"	0,00032	0,9
7	"	"	15	"	—	—
8	0,6360	0,3600	"	500	0,00071	0,2
9	"	0,7200	17	"	0,00012	0,02
10	"	"	20	"	—	—

*) Bei den Nummern 4 und 8 geschah die Fällung in der Kälte, bei allen übrigen in der Wärme.

Die Methode der Fällung des Zinks in citronensaurer Lösung^{*)} bietet gegenüber der Fällung in ameisensaurer Lösung keinen Vortheil. Es ist zwar bei einer geeigneten Menge von freier Säure die Abscheidung des Zinks eine vollständige, ohne dass Nickel mit niedergeschlagen wird, doch hat das erhaltene Schwefelzink grosse Aehnlichkeit mit dem durch Fällung mit Schwefelammonium erhaltenen und ist, wie dieses, ungemein schwierig zu filtriren und auszuwaschen.

Bragard prüfte ferner die von H. Tamm^{**)} empfohlene Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat, welches durch Fällung mit phosphorsaurem Natron bei Gegenwart von Chlorammonium erhalten wird. Derselbe fand, dass die Ausfällung des Zinks am besten gelingt, wenn etwa 0,2—0,4 g Zink in 400 cc Lösung enthalten sind, und man den Niederschlag 24 Stunden stehen lässt. Um ein Durchlaufen des Niederschlags beim Auswaschen zu vermeiden, empfiehlt es sich, dem Waschwasser anfangs die Temperatur des Filtrats zu geben und es nur allmählich heisser anzuwenden.

Da das von Tamm vorgeschlagene Trocknen des Niederschlags bei 100° C. umständlich und zeitraubend ist, versuchte der Verfasser die Wägung als Pyrophosphat. Tamm hatte hiervon abgesehen, weil beim Glühen des Niederschlags immer ein Verlust durch Verflüchtigung von Zink stattfand. Bragard hat nun nachgewiesen, dass diese Verflüchtigung nur durch die reducirende Wirkung der Filterkohle veranlasst wird; dagegen der Niederschlag für sich, erst mit kleiner Flamme und allmählich stärker in der Weise erhitzt, dass eine Einwirkung der reducirenden Flammengase ausgeschlossen ist, Pyrophosphat ohne Verflüchtigung von Zink ergibt. Stärkeres Erhitzen ist unnöthig und zu vermeiden, da hierbei das Pyrophosphat zusammenschmilzt und alsdann nur schwierig wieder in Lösung zu bringen ist, und zudem bei dem Erkalten auch leicht der Porzellantiegel springt. Um die reducirende Wirkung der Filterkohle aufzuheben, filtrirt man den Niederschlag auf ein möglichst kleines Filter ab, trennt denselben nach dem Trocknen sorgfältig vom Filter und verbrennt letzteres entweder vorsichtig unter Zusatz oxydirender Mittel, wie Befeuchten mit Salpetersäure oder Tränken mit salpetersaurem Ammon, oder man löst den am Filter noch haftenden Niederschlag in wenig Salpetersäure und dampft die Lösung sammt

^{*)} Vergl. F. Beilstein, diese Zeitschrift 18, 262.

^{**)} Chem. News 24, 148. — Diese Zeitschrift 13, 320.

Waschwasser in dem zum Glühen des Niederschlags bestimmten Tiegel zur Trockne. In dieser Weise ausgeführt, liefert die Methode ganz zufriedenstellende Resultate.

Die von G. Lösekann und Th. Meyer*) gemachte Angabe, dass sich durch phosphorsaures Natron und überschüssiges Ammon wohl eine Trennung des Zinks von der Magnesia, nicht dagegen von Mangan bewirken lasse, fand Bragard in so fern bestätigt, als die Trennung von Magnesia gelingt, wenn dieselbe nicht in allzu grosser Menge vorhanden ist, während Mangan nur bei kleinen Mengen frei von Zink niederfällt.

Ueber die Bestimmung des Cadmiums und die Trennung des Cadmiums vom Kupfer. Die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Cadmiums sind von A. Kohnner**) einer erneuten Prüfung unterworfen worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lasse ich kurz zusammengefasst folgen:

1. Die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd gibt, wie bereits bekannt***), häufig etwas zu niedrige Resultate, in Folge der leichten Reducirbarkeit des Cadmiumoxyds.

2. Die Methode von Ad. Carnot und P. M. Proromont†), nach welcher das Cadmium als Pyrophosphat bestimmt wird, kann nach dem Verfasser keinen Anspruch auf Genauigkeit machen und ist daher wenig empfehlenswerth.

3. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium ist, da auch aus neutraler Lösung immer etwas Schwefel mit niederfällt, als keine absolut genaue zu bezeichnen, liefert aber für technische Zwecke genügende Resultate.

Das Schwefelcadmium ist zweckmässig bei 50° C. zu fällen, nach dem Auswaschen durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder schwefeligsurem Natron††) von beigemengtem Schwefel zu befreien und alsdann bei 115° C. zu trocknen.

Eine titrimetrische Bestimmung des Schwefelcadmiums kann man ferner auf das Verhalten desselben gegen Salzsäure gründen. Die Zer-

*) Chemiker-Zeitung 10, 729. — Diese Zeitschrift 26, 78.

**) Inaugural-Dissertation, Berlin 1886.

***) Vergl. O. Follenius, diese Zeitschrift 13, 279.

†) Compt. rend. 101, 59. — Diese Zeitschrift 25, 410.

††) Abspritzen des Niederschlags in eine Schale und Erwärmen mit schwefeligsurem Natron.