Zur Theorie der H_2S -Fällung der Metalle.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze.

Von

STANISLAUS GLIXELLI.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Theorie der analytischen Einteilung der Metalle in die Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppen ist von OSTWALD¹ auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation angegeben worden. Diese Theorie ist somit mit der Voraussetzung verknüpft, daß die Einwirkung des H_2S auf die Salzlösungen reversibel verläuft. Nun ist das Verhalten der Co und Ni Sulfide ein drastisches Beispiel, daß die Zugehörigkeit der Metalle zu der H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Gruppe keineswegs allein durch das Löslichkeitsprodukt ihrer Sulfide bedingt wird. Werden doch die NiS und CoS auch aus schwachsauren Lösungen nicht gefällt, während sie einmal gefällt auch in starken Säuren unlöslich sind. Zur Erklärung dieser Tatsachen wird meistens die Existenz leicht löslicher NiS und CoS-Modifikationen angenommen².

Im Gegensatz zu den Ni- und Co-Salzen wird das Verhalten der Zn-Salze, die aus schwach sauren Lösungen wohl, aus stark sauren aber durch H_2S nicht fällbar sind, allgemein als ein gerade klassisches Beispiel einer umkehrbaren analytischen Reaktion, deren Gleichgewicht bequem bestimmbar ist, angegeben. Diese Meinung hat sich so fest eingewurzelt, daß auch in dem in jeder Hinsicht so wertvollen Handbuch der anorg. Chemie von ABEGG³ Versuchsergebnisse von W. WERNICKE, in denen absolut keine Rücksicht auf die

¹ OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie 1904, 4. Aufl.

² Siehe OSTWALD l. c. — HERZ, *Z. anorg. Chem.* **28**, 342. Die interessanten Versuche von H. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **94**, **95**), die dieser Auffassung nicht günstig sind, sind wohl unberücksichtigt geblieben.

³ ABEGG, Handbuch d. anorg. Chemie, 2. Bd., 2. Abt., S. 347.

sichere Erkenntnis eines wirklichen Gleichgewichtes genommen worden ist, als wahre Gleichgewichtszustände zitiert werden. Aus den unten mitzuteilenden Resultate wird klar ersichtlich, daß die Reaktion $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ keineswegs reversibel erfolgt, und daß im Gegenteil die Zn-Salze sich ganz analog den Ni und Co-Salzen verhalten, von denen sie sich nur durch die geringere Stabilität ihrer falschen Gleichgewichtszustände unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht

1. Die Gleichgewichte der Reaktion:

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen, ebenso wie die Stabilität der falschen Gleichgewichte in sauren Lösungen festzustellen.

Da dieses Gleichgewicht nicht nur mit dem aus sauren Lösungen gefällten ZnS bestimmt sein sollte, sondern auch die aus alkalischen Lösungen gefällten Sulfide mit angezogen werden sollten, so mußte zuerst entschieden werden, inwieweit sich die verschiedenen Zn-Sulfide voneinander chemisch unterscheiden. In der älteren Literatur¹ werden meistens auf Grund bloßen Analysenresultaten verschiedene Hydrate des ZnS angenommen, ohne daß die dazu angegebenen Gründe als zwingend zu betrachten wären. Die genaue Beantwortung der schwierigen Frage über die Existenz dieser amorphen Hydrate ist nur durch passende Anwendung des Phasengesetzes möglich.

Für den uns hier interessierenden Zweck habe ich auch nur einige Analysen ausgeführt, um festzustellen, ob das ZnS keine Sulfhydrate bildet, und wie sich die verschiedenen ZnS-Modifikationen bei den Trocknungsversuchen verhalten. Die Analysen sind in folgender Weise ausgeführt worden.

Der S ist durch Zerlegung des ZnS mit HCl, Auffangen des entwickelten H_2S in eine titrierte Jodlösung nach MARCHLEWSKI² bestimmt.

Für die Zn-Bestimmung wurden die ZnS-Proben in HCl gelöst, mit Soda gefällt und nach Glühen als ZnO gewogen.

¹ DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie, 2. Bd., 2. Teil, S. 488. — SOUCHEY, *Zeitschr. analyt. Chem.* 7, 78.

² MARCHLEWSKI, *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 403.

Das H_2O wurde entweder als Differenz berechnet oder auch durch Glühen der gewogenen Probe mit Schwefel im Roséschen Tiegel im Wasserstoffstrome direkt bestimmt.

Ich verzichte auf Wiedergabe sämtlicher Analysenprotokolle und entnehme aus denselben nur die Hauptresultate. Das aus sauren Lösungen gefällte ZnS (Abkürzung: $\alpha \text{ ZnS}$) ebenso wie das alkalisch gefällte (Abkürzung: $\beta \text{ ZnS}$) ist vollkommen amorph. Bei einer Vergrößerung von 2000 im Polarisationsmikroskop bestand das $\alpha \text{ ZnS}$ aus winzigen isotropen Körnern, an denen keine Krystallflächen zu bemerken waren.

Das Verhältnis $\text{Zn} : \text{S}$ ist für beide Zn-Sulfide gleich eins. Es wurde gefunden:

$$\text{für } \alpha \text{ ZnS } \frac{\text{Zn}}{\text{S}} = 0.991; 1.007$$

$$,, \beta \text{ ZnS } \frac{\text{Zn}}{\text{S}} = 1.009; 0.999.$$

Werden die Zn-Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz unter Atmosphärendruck getrocknet, so ist das $\beta \text{ ZnS}$ stärker wasserhaltig.

Es wurde z. B. gefunden:

$$\begin{array}{l} \text{für } \beta \text{ ZnS } 15.1\% \text{ H}_2\text{O} \\ ,, \alpha \text{ ZnS } 7.3\% \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

Wird das Trocknen bei höheren Temperaturen vorgenommen, so werden diese Unterschiede bedeutend kleiner. Die bei 55° zur Gewichtskonstanz getrocknete Proben ergaben:

$$\begin{array}{l} \beta \text{ ZnS } 6.8\% \text{ H}_2\text{O} \\ \alpha \text{ ZnS } 6.2\% \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

Diese Resultate lassen die Zn-Sulfide als wasserhaltige Absorptionsverbindungen im Sinne von BEMMELEN¹ erscheinen. Es wäre wohl möglich (s. unten), daß die Unterschiede beider Modifikationen in der Korngröße bestehen konnten. Mit der Auffassung der Zn-Sulfide als Absorptionsverbindungen steht in Einklang, daß ich an ihnen die Erscheinungen des „Alterns“, das Auftreten zeitlichen Veränderungen wahrgenommen habe (s. weiter unten S. 301).

¹ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 13, 233; 15, 90.

Gleichgewicht bei konstanter H_2S -Konzentration. ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ Atm.}$)

a) Die Fällung des ZnSO_4 durch H_2S .

Versuchsanordnung. ZnSO_4 -Lösungen von bekannter Konzentration wurden in große, unten zu einer Kugel ausgeblasenen Eproutetten gebracht und im Thermostaten bei 25° mit einem andauernden H_2S -Strom behandelt (s. Fig. 1).

Fig. 1.

Der H_2S wurde bei sämtlichen Versuchen aus BaS und HCl entwickelt und passierte vorher eine mit MgSO_4 -Lösung gefällte Waschflasche. Die Zinkbestimmung wurde bei diesen Versuchen gravimetrisch ausgeführt, und zwar durch doppelte Fällung mit Na_2CO_3 . Der mit Soda gefällte Niederschlag ist bei Gegenwart von SO_4 -Ionen immer sulfathaltig¹; durch doppelte Fällung läßt sich aber dieser Übelstand beheben.

Beleganalyse.

0.4114 reinstes ZnO wurde in überschüssiger H_2SO_4 gelöst, nach zweimaliger Fällung mit Na_2CO_3 und Glühen des Niederschlages wurde 0.4110 ZnO gefunden.

Lösungen, die schon sehr wenig Zink enthielten, wurden nur einmal gefällt.

In der unten angegebenen Tabelle ist der Verlauf der Fällung von ZnSO_4 -Lösungen verzeichnet. Es bedeuten t die Einwirkungs-dauer in Stunden, A der ursprüngliche Zn -Gehalt in 10 ccm Lösung, $A - x$ die zurzeit t gefundene Menge.

Tabelle 1.

$\frac{1}{2}$ mol. ZnSO_4 .	$A = 0.327 \text{ g Zn.}$
t	$A - x$
0.5	0.173
1.5	0.112
6	0.0053
70	0.001

$\frac{1}{4}$ mol. ZnSO_4 .	$A = 0.1635.$
t	$A - x$
5	0.012
7	0.0028

30 weder mit Na_2SO_3 noch mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ein Niederschlag.

¹ TREADWELL, Anal. Chem., 2. Bd., 4. Aufl., S. 102.

Ebenso werden $\frac{1}{8}$ Mol. ZnSO_4 -Lösungen durch andauernde Einwirkung von H_2S so weit gefällt, daß der Zn-Gehalt dieser Lösungen unter der mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bestimmbaren Grenze sich befindet.

b) Löslichkeit der Zn-Sulfide in H_2SO_4 bei $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ Atm.).

Die beiden (s. oben) Modifikationen des ZnS, ebenso wie reine natürliche Zinkblende sind mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 im H_2S -Strome behandelt worden. In angegebenen Zeitintervallen sind Proben herauspipettiert worden und ihr Zn-Gehalt gravimetrisch bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 verzeichnet. Die Zahlen bedeuten den Zinkgehalt in 10 ccm Lösung.

Tabelle 2.

$T = 25^\circ$

$\frac{1}{2}$ mol. H_2SO_4 . $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ Atm.

Zinkblende v. Santander	α ZnS	β ZnS		
0.00068 und 0.0005	Bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Zinksulfid			
	0.002—0.003 (die Auflösung dauerte 3—5 Stunden)	0.012—0.007 Die Auflösung dauerte 2—6 Stunden		
	Bei 0° gefälltes Zinksulfid			
	Auflösungs- dauer 5 Min. 0.018	frisch ge- fälltes ZnS	3 Tage nach der Fällung	5 Tage nach der Fällung
		Auflösungs- dauer 5 Minuten 0.0316	Auflösungs- dauer 5 Min. — 0.017 30 Min. — 0.0068	Auflösungs- dauer 5 Min. — 0.016 30 Min. — 0.006

Aus den Zahlen ersehen wir, daß das β ZnS sich anfänglich viel mehr löst, und diese Zinklösungen werden dann von H_2S gefällt, indem das β ZnS sich in das α ZnS umwandelt und sichtlich grobkörniger wird. Auch frisch und alt gefälltes Zn-Sulfid zeigen keine übereinstimmende Löslichkeit, indem durch das Altern das Zn-Sulfid schwer löslicher wird. Ähnliches wird auch durch Temperaturerhöhung bewirkt¹.

¹ Auf derartige Erscheinungen haben bereits VILLIERS, *Compt. rend.* **120**, 97 und OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* **19** (1879), 468 hingewiesen.

Werte, die mit bei gewöhnlicher Temperatur gefällten α ZnS gefunden worden sind (0.003—0.002 in 10 ccm Lösung), sind größer als diejenigen, die durch andauernde Fällung $\frac{1}{2}$ Mol. ZnSO_4 gewonnen wurden. Diese Diskrepanz konnte wohl dadurch verursacht werden, daß das ZnS, welches ich mich möglichst schnell darzustellen bemühte, absorbierten ZnSO_4 enthielt, das dann in $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 in Lösung ging, und solche stark saure Lösungen werden von H_2S nur äußerst langsam gefällt.

Gleichgewicht der Reaktion $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ bei veränderlicher H_2S -Konzentration.

Da in der $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 das β ZnS rasch in wenig lösliche Modifikationen umgewandelt wird, und zu dem bei $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ Atm. das Gleichgewicht so stark auf die linke Seite verschoben ist, so habe ich versucht, das oben genannte Gleichgewicht in verdünnter H_2SO_4 bei einer veränderlichen Konzentration des H_2S , wie sie bloß durch Lösen des Zn-Sulfids geliefert wird, zu messen. Diese Versuche forderten besondere Vorsicht in der Beschaffung der Versuchsstoffe. Zur Darstellung des α ZnS wurde $\frac{1}{10}$ Mol. ZnSO_4 andauernd mit H_2S gefällt, dann wurde die saure Lösung dekantiert und durch ausgekochtes Wasser ohne H_2S -Stromunterbrechung ersetzt. Nach mehrmaliger Dekantation wurde zum Austreiben des H_2S durch das Wasser, in dem sich das suspendierte ZnS befand, ein Wasserstoffstrom geführt, und zwar einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann kurze Zeit bei 100°, und dann wieder bis zum Abkühlen bei Zimmertemperatur.

Das β ZnS wurde durch Füllen einer ZnSO_4 -Lösung mit einem geringen Überschuß Na_2S dargestellt. Der Niederschlag wurde 8 Tage lang in der Kälte (bei ca. 0°) mit ausgekochtem Wasser dekantiert, dann im geschlossenen Trichter in einer Wasserstoffatmosphäre, zuerst mit ausgekochtem Wasser und dann mit 0.001 Mol. H_2SO_4 durchgewaschen. Die in der angegebenen Weise dargestellten Zn-Sulfide wurden dann in Druckflaschen gebracht und die Flaschen mit passenden Säurelösungen vollgefüllt. Die Flaschen wurden mit angeschliffenen, stark zugeschraubten Glasplatten geschlossen. Vor den Messungen wurden die Sulfide schon in den Druckflaschen mit 0.001 Mol. H_2SO_4 dekantiert. In sämtlichen Versuchen sind die untersuchten Zn-Sulfide ungewechselt geblieben. Es sind nur die Säurelösungen gewechselt worden. Die Druck-

flaschen wurden in Thermostate bei 25° aufgehängt und öfters stark durchgeschüttelt.

In passenden Zeitintervallen wurden Proben von 75 ccm oder 25 ccm herauspipettiert und der Gehalt an H_2S mit einer Jod und Thio-sulfatlösung bestimmt. Um den Verlust von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurde die Lösung, durch ein mit Watte gefülltes Rohr, welches mit der Pipette dicht verbunden war, filtriert und so von dem suspendierten Sulfid befreit. Anstatt den Zinkgehalt in der Lösung zu bestimmen, bediente ich mich der jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, wodurch verhältnismässig leicht solche Mengen bestimmt werden konnten, die der Gewichtsanalyse nur schwer zugänglich sind. Der grossen Verdünnung halber gab ich jedesmal 1 g KJ zu, um genauer das Ende der Reaktion zu erfassen, und bestimmte das Verhältnis von Jod zu Thiosulfat in denselben Volumen jeder der geprüften Säure, welches zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes genommen wurde. In sehr verdünnten Säuren wurde die Lösung in $\frac{1}{500} \cdot 0.99$ normale Jodlösung eingelassen. Die Übereinstimmung der bei solcher Verdünnung erhaltenen Resultate kaum als genügend betrachtet werden, besonders wenn man erwägt, daß die blaue Opalisation des in sehr verdünnten Lösungen ausgeschiedenen Schwefels der Beobachtung des Ende der Reaktion hinderlich ist. Die nächstfolgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate an. (S. Tabelle 3, S. 304.)

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stellt sich das Gleichgewicht schnell ein. Für α ZnS bleibt die Löslichkeit innerhalb der Fehlergrenze bei jeder Säure konstant und wächst mit der Konzentration der Säure. Dasselbe bezieht sich auch auf β ZnS bei der Konzentration 0.001—0.01 Mol. H_2SO_4 , indem die Löslichkeit von β ZnS gröfser ist, als die von α ZnS. Bei der Konzentration 0.05 Mol. H_2SO_4 hat die erste herausgenommene Probe der Lösung die gröfste Löslichkeit. Es handelt sich hier sichtlich um eine allmähliche Umwandlung von β ZnS in ein weniger lösliches Sulfid, das sich allmählich der α ZnS-Modifikation nähert, wie das auch der Fall war in den früher beschriebenen Versuchen. Es folgt daraus, daß sich die Modifikationen α und β nicht scharf voneinander abgrenzen lassen, wie das für polymorphe Körper der Fall ist, wo ein konstanter Unterschied zwischen der Löslichkeit jeder Modifikationen besteht¹.

¹ Der Unterschied in dem Verhalten der Modifikation α und β könnte möglicherweise auf der verschiedenen Korngröfse beruhen. Den Einfluß der

Tabelle 3.

Konzentrat. der Säure (Molarität)	ccm heraus- pipettierten Lösung	ccm Jodverbrauch					Mittel ccm Jod	H ₂ S-Gehalt pro 1 l Lösung	
		I	II	III	IV	V		in g	Milli- mol
α ZnS									
0.001	75	nach 14 ^h	1 ^h	1 ^h			1.82	0.00082	0.024
		1.89	1.94	1.63 ¹					
0.01	75	14 ^h	1 ^h	1 ^h			15.7	0.00705	0.207
		15.8	15.9	15.5 ¹					
0.05	75	12 ^h	1 ^h	2 ^h	1 ^h		14.05	0.0315	0.927
		14.42	13.35	14.05	14.40 ²				
0.25	25	14 ^h	14 ^h	1.5 ^h	4 ^h	4 ^h	22.07	0.1491	4.376
		21.39	23.25	20.86	23.05	21.92 ²			
β ZnS									
0.001	75	nach 1 ^h	2 ^h	2 ^h	4 ^h	4 ^h	8.4	0.00377	0.111
		8.13	8.96	8.79	8.07	8.00 ¹			
0.01	75	1.5 ^h	1.5 ^h	2.5 ^h	2.5 ^h ²		13.5	0.03036	0.893
		14.48	12.14	14.44	13.07				
0.05	25	14 ^h					20.47	0.1381	4.06
		20.47 ²							
0.05	25	14 ^h	2.5 ^h				12.55	0.0847	2.49
		12.56	12.54 ²						
0.05	25	2.5 ^h					10.70	0.0722	2.12
		10.70 ²							

¹ Titer der Jodlösung = $0.99 \cdot \frac{1}{600}$ norm.

² Titer der Jodlösung = $0.99 \cdot \frac{1}{100}$ norm.

Vergleichen wir nun die auf der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Das Gleichgewicht zwischen dem Schwefelwasserstoff, den Zinksalzen und dem gelösten Zinksulfid gestaltet sich in der Ionendeutungsweise folgendermaßen:

nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir

$$[\text{ZnS}] = [\text{Zn}^{++}] [\text{S}''] = K_1. \quad (2)$$

Die Ionenkonzentration von S'' gegenüber den H'-Ionen der Säure wird bestimmt durch

Korngröße auf die Löslichkeit wurde von OSTWALD für das rote und gelbe Quecksilberoxyd (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 495) und von HULETT für die Gipslösungen (*Zeitschr. phys. Chem.* 37, 385), nachgewiesen.

$$S'' = K_2 = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2}. \quad (3)$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt

$$\frac{[Zn^{++}][H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{K_1}{K_2}. \quad (4)$$

Bei der Auflösung von Zinksulfid in Säure kommen in der Lösung äquivalente Mengen von Zink und Schwefelwasserstoff, da derselbe in saurer Lösung äußerst wenig dissoziiert ist. In diesem Falle wird also

$$[Zn^{++}] = [H_2S].$$

Dann kann die Gleichung (4) in folgende Gestalt gebracht werden:

$$\begin{aligned} \frac{[H_2S]^2}{[H^+]^2} &= \frac{K_1}{K_2} \quad \text{oder} \\ \frac{[H_2S]}{[H^+]} &= \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Konzentration der H^+ -Ionen ist gleich

$$[H^+] = 2\alpha_v [H_2SO_4] \quad (6)$$

wo α_v den Dissoziationsgrad der Schwefelsäure bei der Verdünnung V bezeichnet. Die Gleichungen (5) und (6) ergeben:

$$\frac{[H_2S]}{\alpha_v [H_2SO_4]} = 2 \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}.$$

Bezeichnen wir mit C die Konzentration der zur Auflösung benutzten Säure in Molen pro Liter, und mit C_1 die Konzentration von H_2S gleichfalls in Molen pro Liter, indem wir wegen des Überschusses an H^+ H_2S als total undissoziiert ansehen, und berücksichtigen, daß durch Auflösung des Zinksulfids die Säurekonzentration auf $C - C_1$ gesunken ist, so bekommen wir die nachstehende Gleichung:

$$\frac{\alpha_v (C - C_1)}{C_1} = 2 \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = K. \quad (7)$$

Wenn wir nach dieser Gleichung die auf der Tabelle 2 zusammengestellten Werte umrechnen, bekommen wir für K folgende Werte (Tabelle 4):

Tabelle 4.

α ZnS			
C	α	$C_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$
0.001	0.944	0.024	26.1
0.010	0.717	0.207	29.5
0.050	0.619	0.927	30.5
0.250	0.539	4.376	33.8
			29.8
β ZnS			
0.001	0.944	0.111	131
0.010	0.717	0.893	137
0.050	0.619	4.06	142
			137

$$\frac{K_{\beta \text{ ZnS}}}{K_{\alpha \text{ ZnS}}} = \frac{137}{29.8} = 4.6$$

Die Werte von α für 0.01 Mol. H_2SO_4 sind aus den von HARRY C. JONES¹ angegebenen Werten extrapoliert; für die übrigen Konzentrationen der Säure sind die Werte DRUCKER² benutzt worden. Die Werte K der Tabelle 4 stimmen überein innerhalb der Fehlergrenzen. Die größte Abweichung weist K auf für αZnS bei 0.001 Mol. H_2SO_4 , was wohl durch die Schwierigkeit der H_2S -Bestimmung in diesem Falle zu erklären ist.

Da sich die Gleichung innerhalb so breiten Grenzen bewährt (von 0.001 bis 0.250 Mol. H_2SO_4), können wir die Zn-Konzentration, im Falle, daß die Lösung mit H_2S unter Atmosphärendruck gesättigt ist, aus der Gleichung (4) berechnen. Wenn wir den Absorptionskoeffizient von H_2S im Wasser bei $25^\circ \text{C} = 2.6^3$, und die Löslichkeit von H_2S in $1/4$ Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.9$ desselben Wertes im Wasser⁴, d. h. 104.6 Millimol. H_2S pro Liter annehmen, so bekommen wir für αZnS :

I. In 0.25 Mol. H_2SO_4 würde die Zn-Konzentration betragen 0.189 Millimol. = 0.0123 g Zn pro Liter, oder 1 Teil Zn auf 82000 Teile Säurelösung.

II. In 0.05 Mol. H_2SO_4 würde die Zn-Konzentration betragen 0.00822 Millimol. = 0.000537 g Zn pro Liter, oder 1 Teil Zn auf 1860000 Teile Säurelösung.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Resultaten langdauernder Fällung der ZnSO_4 -Lösungen mit H_2S : 0.25 Mol. ZnSO_4 wurde soweit gefällt, daß sich das übrig bleibende Zn in kleinen Lösungsmengen überhaupt nicht bestimmen liefs.

¹ HARRY C. JONES, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 529.

² DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 602.

³ DAMMER, *Handbuch der anorg. Chemie*, 1. Bd., S. 609.

⁴ MC LAUCHLAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **44**, 615.

Die in den Analysen vorkommenden Lösungen schwanken um 0.05 Mol. pro Liter; wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, entsprechen in diesen Fällen die übrigbleibenden Zn-Mengen den Genauigkeitsansprüchen der Analyse.

Wenn wir die Gleichung (4) auf $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 anwenden, so bekommen wir, daß in der mit H_2S gesättigten Lösung noch 0.049 g Zn pro Liter in Lösung bleiben; dieser Wert nähert sich demjenigen, welchen wir erhalten haben durch Auflösung der Zinkblende in mit H_2S gesättigten $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 .

Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und des falschen Gleichgewichtes $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Schon die ersten Versuche über die Fällung des Zinksulfides mit Schwefelwasserstoff (S. 300) beweisen deutlich, daß die Reaktion in Endstadien, wo die Säurekonzentration stark vorwaltet, immer langsamer wird. Es wurden nun Versuchsreihen angestellt um die Reaktionsgeschwindigkeit im System $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Da eine große Anzahl von Analysen auszuführen war, wurde eine volumetrische Zinkbestimmung mittels Ferrocyankalium nach PROUST und DE KONINCK¹ gewählt. Der Titer der K_4FeCy_6 -Lösung wurde mit einer empirischen normalen Zn-Lösung (10 g reines Zn pro Liter) bestimmt. Die Bestimmungsweise, welche auch bei der eigentlichen Analyse benutzt wurde, war die folgende. Zu einer abgemessenen Menge Zinklösung, nachdem H_2S durch Kochen vertrieben war, wurde Soda bis zur Neutralisierung der Säure zugesetzt, dann mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert, und K_4FeCy_6 aus der Bürette in Überschuß zugesetzt. Um den Niederschlag $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ in $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}$ überzuführen, wurde die Rücktitrierung erst nach 15 Minuten ausgeführt. Nachher wurde aus der Bürette die Zinkgrundlösung zugegossen bis die Tüpfelprobe mit Uranylacetat keine Braunfärbung mehr zeigte. Der Endpunkt der Reaktion läßt sich stets scharf bestimmen. Um sich von der Brauchbarkeit der Methode zu überzeugen, wurden mehrere Kontrollbestimmungen ausgeführt.

I. 0.249 reines ZnO wurde in Überschuß von HCl aufgelöst. Es wurde zur Analyse verbraucht 32.00 ccm K_4FeCy_6 (1 ccm = 0.009137 Zn) und 9.08 ccm Zn (1 ccm = 0.010 Zn)

¹ CLASSEN, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie, 1. Bd., S. 340.

Gefunden: 0.2016 g Zn

Berechnet: 0.2001.

II. 0.3954 reines Zink wurde in H_2SO_4 aufgelöst; gefunden wurde 0.3967.

Zur Bestimmung wurden immer 10 ccm bzw. 20 ccm der untersuchten Lösung verwendet. Lösungen, welche weniger als 0.010 Zn pro 10 cm³ enthielten, wurden gewichtsanalytisch untersucht. Die Ergebnisse sind überall im Zn-Gehalt pro 10 ccm Lösung angegeben.

Die Fällung geschah in dem Gefäß Fig. 1. Die Proben zur Analyse wurden automatisch herausgenommen. Es wurde ein Druck ausgeübt durch die Zuleitungsrohre für H_2S und die Flüssigkeit strömte durch das Röhrchen *a* auf ein dazu bestimmten Filter. Vom Filtrat wurde die zur Analyse notwendige Menge abgemessen.

Bereits in den ersten Versuchen wurde der maßgebende Einfluß des schon ausgefällten Sulfids auf die Fällungsgeschwindigkeit konstatiert.

Es sei z. B. folgender Versuchsprotokoll ausgeführt.

Fällung des $\frac{1}{2}$ mol. $ZnSO_4$ (10 ccm = 0.327 g Zn).

Nach 0.5 Stunden in 10 ccm 0.280 Zn.

„ 1.5 „ „ „ 0.219 „

Ein Teil der Lösung wurde rasch abfiltriert und in ein anderes Gefäß gefüllt und dann in der Weise weiter gefällt, daß nach jeder Zinkbestimmung die Lösung vom Sulfidniederschlag abfiltriert worden ist.

Lösung mit Sulfid		Abfiltrierte Lösung	
nach 3.5 ^h	0.104 g Zn	nach 3.5 ^h	0.157 g Zn
5.5 ^h	0.0376 g Zn	5.5 ^h	0.0942 g Zn
9.0 ^h	0.0185 g Zn	9.0 seit der letzten Probe hat sich kein Niederschlag gebildet.	

Nach 5.5 Stunden in der Lösung, von der der Niederschlag immer abfiltriert wurde, blieb circa 3 mal soviel Zn, als bei der parallelen Fällung ohne Abfiltrieren des gebildeten Sulfids. Zuletzt liefs sich das klare Filtrat nicht mehr fällen, erst am nächsten Tag war eine geringe Trübung vorhanden.

Nachdem so der Einfluß des ausgeschiedenen Sulfids auf die nachherige Fällung der Zinksalze erkannt war, wurde die systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener analytisch wichtiger Faktoren auf die Fällungsgeschwindigkeit in Angriff genommen. Wie bekannt, bietet die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen beträchtliche Schwierigkeiten, da die Be-

schaffenheit der festen Phase vom allergrößten Einfluß ist. In unserem Falle hat die feste Phase, d. h. das Zinksulfid ein bedeutendes spezifisches Gewicht und setzt sich rasch ab, so daß sogar ein starker Strom von H_2S nicht imstande ist, ihn in der Lösung gleichmäßig zu verteilen; außerdem ist eine Veränderung des Sulfids während der Fällung nicht ausgeschlossen.¹ In Anbetracht alles dessen können die Ergebnisse nicht so weit untereinander übereinstimmen, daß es sich lohnen sollte, sie nach den Formeln der chemischen Kinetik umzurechnen. Ich werde mich hier lediglich mit der Anführung der Analysenprotokolle begnügen und die Ergebnisse in graphischen Tabellen wiederzugeben (s. unten). In den Tabellen bedeutet A die ursprüngliche Zn-Konzentration pro 10 ccm Lösung, $A - x$ die Konzentration des Zinkes zurzeit t , t die Dauer der H_2S -Durchleitung in Stunden. Die Versuche wurden im Thermostat bei 25° ausgeführt.

Tabelle 5.

Fällungen in neutralen Lösungen.

$\frac{1}{2}$ Mol. $ZnSO_4$ ($A = 0.327$).

I. t	$A - x$	II. t	$A - x$
0.5	0.246	0.5	0.191
1.5	0.185	1.5	0.097
2.5	0.133		
3.5	0.087	3.5	0.041
4.5	0.058	(Bei II war der H_2S -Strom bedeutend rascher als sonst).	
6.5	0.0178		
9.5	0.0026		

$\frac{1}{4}$ Mol. $ZnSO_4$ ($A = 0.1635$).

$\frac{1}{8}$ Mol. $ZnSO_4$ ($A = 0.0817$).

t	$A - x$	t	$A - x$
0.5	0.106	0.5	0.008
1.5	0.041	1.5	0.001
2.5	0.023	2.5	0.0006
3.5	0.0035	3.5	0.00013 ²
4.5	0.0016	4.5	0.00016 ²
5.5	0.0011		

¹ In Lösungen, in welchen die Fällungsgeschwindigkeit erheblich ist, kompliziert sich noch die Sache dadurch, daß wenigstens in den ersten Fällungsphasen die Konzentration von H_2S nicht gleich der Sättigungskonzentration sein kann.

² Die zwei letzten Proben wurden mit $(NH_4)_2S$ gefällt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst, abgedampft und ausgeglüht.

Tabelle 6.

Fällung in sauren Lösungen.

1. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{10}$ Mol. H_2SO_4 ($A = 0.333$: Theoret. 0.327).

t	$A - x$		Bemerkungen:
0.5	I. 0.275	II. 0.257	Im Versuch II war das Volumen der Lösung 3 mal kleiner, und die Geschwindigkeit des H_2S -Stromes rascher, als sonst. Diese Parallelenversuche gehen auseinander viel weniger, als die parallelen Versuche in neutralen Lösungen (s. Tabelle 5).
1.5	0.236	0.210	
2.5	0.200	0.173	
3.5	0.173		

2. $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4 .

t	$A - x$	Bemerkungen:
0.5	0.294	Der Nieder-
1.5	0.239	schlag bildete
2.5	0.216	sich erst nach
3.5	0.195	10 Minuten.
5.75	0.141	

3. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$ Mol. H_2SO_4 .

t	$A - x$	Bemerkungen:
0.5	0.330	Der Nieder-
1.5	0.302	schlag bildete
2.5	0.281	sich erst nach
3.75	0.256	15 Minuten.

4. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 .

t	$A - x$	Bemerkungen:
1.5	0.333	Nach 1 Stunde war eine schwache Opalescenz zu bemerken.
2.5	0.333	
4.75	0.330	

Die Beziehungen zwischen den Fällungsgeschwindigkeiten und der Konzentrationen der freien Säuren sind aus der Fig. 2 zu ersehen; die Ordinaten geben die $A - x$ in Milligramm und die Abszissen die Zeit in Stunden.

Der Kurvenverlauf weist deutlich auf, daß bei konstanter Zn-Konzentration die Fällungsgeschwindigkeit erheblich mit der Säurekonzentration sinkt; gleichzeitig wächst die Zeit, welche verstreicht, bevor überhaupt ein Niederschlag erscheint (ich will sie Induktionszeit nennen), so daß in Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 die Reaktion praktisch gar nicht zum Anfang kommt. Nun wissen wir, daß in $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 gesättigt mit H_2S sich nicht mehr als 0.003 Zn pro 10 ccm auflösen kann (wahrscheinlich stellt diese Zahl nur noch eine obere Grenze). Wenn wir diese Tatsachen mit der Erscheinung zusammenstellen, daß bei 100 mal größerer Zn-Konzentration die entgegengesetzte Reaktion praktisch gar nicht in Gang gesetzt wird, so wird sich leicht die Analogie mit den an Ni- und Co-Salzen beobachteten Erscheinungen ergeben. Die Fällung von ZnS ist

somit keine reversible Reaktion und es treten dabei deutlich falsche Gleichgewichtszustände zum Vorschein.

Fig. 2.

1. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4	4. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 (I)
2. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$ Mol. H_2SO_4	5. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 (II)
3. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4	6. $\frac{1}{2}$ Mol. ZnSO_4

Über den Reaktionsverlauf in verschiedenen konzentrierten Lösungen geben die folgenden Tabellen Auskunft.

Tabelle 7.

Fällung $\frac{1}{4}$ Mol. ZnSO_4 [$A = 0.166$].			
$\frac{1}{4}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$	Mol. H_2SO_4 .	$\frac{1}{4}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$	Mol. H_2SO_4 .
t	$A - x$	t	$A - x$
0.5	0.145	1.0	0.166
1.5	0.113	2.0	0.160
2.5	0.101	4.25	0.147
3.5	0.085	6.25	0.113
4.5	0.066		

Fällung $\frac{1}{8}$ Mol. ZnSO_4 [$A = 0.083$].

$\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 .		$\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4 .	
t	$A - x$	t	$A - x$
0.5	0.054	0.5	0.081
1.5	0.037	1.5	0.066
2.5	0.023	2.5	0.053
4.5	0.0066	3.5	0.040
6.5	0.003	5.5	0.0176

Fällung $\frac{1}{16}$ Mol. ZnSO_4 [$A = 0.0409$].

$\frac{1}{16}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 .	
t	$A - x$
0.5	0.031
1.0	0.027
2.0	0.0143

In der Fig. 3 ist der Gang der Fällung graphisch dargestellt. Die Ordinaten geben die Zn-Konzentrationen in Prozenten des Anfangswertes an, die Abszissen — die Zeit in Stunden. In Weise können die Fällungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von Zn untereinander verglichen werden.

Wie aus dem Verlauf der Kurven, bei denen das Verhältnis von Zn zur Säure = 1:1 ist, zu ersehen ist, sinkt die Fällungsgeschwindigkeit bedeutend mit der absoluten Zunahme der Säurekonzentration: in $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 wurde nach fünf Stunden nicht mehr als 1% gefällt, in $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4 aber 80%. In den Fällen, wo die Reaktion durch H_2SO_4 bedeutend verlangsamt ist, hat die Kurve einen geraden Verlauf ($\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4), oder ihre Neigung gegen X-Achse nimmt zu ($\frac{1}{4}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$ Mol. H_2SO_4); mit anderen Worten ungeachtet der Abnahme der Zn-Konzentration und der Zunahme der Säurekonzentration bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit konstant oder nimmt sogar zu. Dieser für autokatalytische Reaktionen charakteristische Zuwachs ist wohl durch die Wirkung des gefällten Zinksulfids verursacht, dessen Menge fortwährend zunimmt. Wenn aber in den Endstadien der Fällung die Konzentration der Säure bedeutend größer wird im Vergleich mit den stets abnehmenden Konzentrationen von Zn, die Menge des ZnS aber fast unverändert bleibt, dann, entsprechend unseren Voraussetzungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wie dies aus der Kurve $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 zu erblicken ist.

Um die Einwirkung von ZnS und anderer Stoffe auf die Fällungs-

geschwindigkeit näher kennen zu lernen, ist eine Versuchsreihe angestellt mit der Lösung $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 , welche wie mehrfach beobachtet wurde, binnen mehrerer Stunden praktisch

Fig. 3.

1. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4	5. $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4
2. $\frac{1}{4}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$ Mol. H_2SO_4	6. $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4
3. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{4}$ Mol. H_2SO_4	7. $\frac{1}{16}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4
4. $\frac{1}{4}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{8}$ Mol. H_2SO_4	

nicht mehr fällbar ist. Um sich zu vergewissern, ob etwa ZnS an und für sich keine größere Menge ZnSO_4 absorbieren kann, wurde ZnS mit neutralen und sauren Lösungen von ZnSO_4 längere Zeit behandelt, und das Titer der Zinklösung von Zeit zu Zeit bestimmt.

Tabelle 8.

9 g ZnS und 50 ccm Lösung.			
Neutrale Lösung $A=0.609$ Zn.		$\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 $A=0.327$.	
t	$A-x$	t	$A-x$
0.5	0.608	0.5	0.327
16	0.602	16	0.324

Die Absorption des ZnSO_4 durch ZnS ist also so klein, daß sie für die uns hier interessierenden Erscheinungen ohne Belang ist.

Jedenfalls war jeder der zu untersuchenden Stoffe zuerst längere Zeit mit der Lösung $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 digeriert, dann wurde die Lösung abgegossen, durch eine neue ersetzt, und nun erst zur Fällung mit H_2S geschritten.

Tabelle 9.

Fällung $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 in Gegenwart von Katalysatoren.

$A = 0.333$ (theoret. 0.327).

Katalysator: 18 g frisch gefällten ZnS.		18 g ZnS (3 Tage alt).	
t	$A-x$	t	$A-x$
1. 0.5	0.274	2. 0.5	0.288
1.5	0.223	1.5	0.271
2.5	0.188	2.5	0.244
3.5	0.154	3.5	0.220
4.5	0.137	4.5	0.187
Katalysator: 16 g ZnS, ausgeglüht im Rosaschen Tiegel.		4.5 g frisches ZnS.	
t	$A-x$	t	$A-x$
3. 0.5	0.321	4. 0.5	0.308
1.5	0.309	1.5	0.295
2.5	0.292	2.5	0.284
3.5	0.274	4.5	0.263
Katalysator: 9.0 g CuS.		Katalysator: 9.5 g CuS.	
t	$A-x$	t	$A-x$
5 a. 1.2	0.272	5 b. 1.0	0.196
3.25	0.100	3.5	0.142
Katalysator: 5.5 g CdS.			
t	$A-x$	t	$A-x$
6. 1.0	0.318		
2.0	0.300		
3.0	0.287		
Katalysator: Kieselsäuregel aus 20 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.			
t	$A-x$	t	$A-x$
7 a. 1.5	0.270	7 b. 5.0	0.180
4.6	0.235		

Fig. 4 stellt den Fällungsverlauf graphisch dar. Die Ordinaten bezeichnen die Werte von $A - x$, die Abszissen die Zeit in Stunden.

Fig. 4.

1. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4
2. $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{3}$ Mol. H_2SO_4 + 5.5 g CdS
3. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 + 16 g ZnS ausgeglüht
4. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 + 4.5 g ZnS
5. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 Kieselsäuregel
6. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 + 18 g ZnS (alt)
7. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 + 18 g ZnS (frisch)
8. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 + 9.5 g CuS.

Wie aus Kurvenlauf im Vergleich mit der Fällungskurve der reinen Lösung $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 zu ersehen ist, wird durch die zugesetzten Stoffe die Fällung stark beschleunigt. ZnS im Rosenschen Tiegel geglüht, beschleunigt die Fällung viel weniger

als das frisch dargestellte Sulfid; schon nach 3 tägigem Stehen nimmt die Aktivität des ZnS sichtlich ab. Ähnlich wie ZnS wirken auch andere Sulfide CdS, CuS, das letztere sogar stärker als ZnS.¹ Die katalytische Wirkung von CdS und CuS erklärt die Tatsache, daß, wenn man mit H₂S Cd- und Cu-Salze in Gegenwart von Zn fällt, auch in stark sauren Lösungen immer etwas Zn mitgefällt wird.² Außer den Sulfiden auch Kieselsäuregel wirkt beschleunigend auf die Fällung.³ Da im letzteren Falle jede chemische Umsetzung ausgeschlossen werden muß, so dürfen wohl die katalyschen Wirkungen der obengenannten Stoffe in erster Linie den Oberflächenwirkungen zugeschrieben werden.

Es wurde oben erwähnt, daß in angesäuerten Lösungen erst nach einer gewissen Zeit (wir werden sie Induktionszeit nennen) sich der Niederschlag zu bilden anfängt. Die Induktionszeit wächst schnell mit der Konzentration der Säure.

Es ist von größter Wichtigkeit, die Grenze dieses falschen Gleichgewichtszustandes zu bestimmen. Zu diesem Zwecke habe ich Beobachtungen angestellt über die Dauer der Induktionszeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Es wurden in kleine Reagensröhrchen mit je 10 ccm Lösung gefüllt, durch ein enges Röhrchen ein rascher Strom von H₂S bei 25° durchgeleitet und dann wurde die Zeit notiert von Anfang der Durchleitung bis zum Auftreten einer Opaleszenz von bestimmter normaler Intensität (als Normale wurde eine sehr schwache Emulsion vom Kölnischen Wasser benutzt). Die Beobachtung wurde ausgeführt mit bloßem Auge senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtes auf dunklem Hintergrunde.

Die Tabelle 10 enthält die Ergebnisse als Mittelwerte aus mehreren Beobachtungsreihen. Ich habe auch die Zeit des Auftretens eines deutlichen Niederschlages notiert.

In den Fällen, wo das ZnS erst nach einer längeren Zeit zu

¹ Eine Umsetzung zwischen CdS und CuS und der Zn-haltigen Lösung ist ausgeschlossen, da diese Sulfide weniger löslich sind als ZnS, und dementsprechend werden sie aus neutralen Lösungen durch ZnS gefällt, wie von SCHÜRMANN, *Lieb. Ann.* 249, 326, bereits nachgewiesen worden ist.

² FRESSENIUS, Anleitung zur quant. Analyse I, S. 599, 6. Aufl.

³ Daß Siliciumhydroxyd auf die Fällung stark saurer Lösungen einen Einfluß ausübt, folgt auch aus einem unten S. 318 beschriebenen Versuch. Eine Lösung von $\frac{1}{16}$ Mol. ZnSO₄ · $\frac{20}{16}$ H₂SO₄ (pro 10 ccm — 0.0409 Zn) wurde mit H₂S gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren $2\frac{1}{2}$ Monat aufbewahrt. Es hatte sich kein Niederschlag gebildet, während in Gegenwart von Kieselsäuregel nur folgende Zn-Menge in Lösung blieben: I. 0.0318, II. 0.0350 pro 10 ccm.

Tabelle 10.

		$\frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{2}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{3}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{4}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{5}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{6}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{7}{16}$ Mol. H_2SO_4
$\frac{1}{2}$ Mol. ZnSO_4	Auftreten der Opalescenz nach	15''	54''		3' 30''	10' 30''	winziger Niederschlag nach Verlauf 1 Stunde	
	Bildung des Niederschlags nach	35''	1' 25''		5' 40''	19'		
$\frac{1}{4}$ Mol. ZnSO_4	Opalescenz nach		1' 40''		12'			
	Niederschlag nach		2' 20''		23'			
$\frac{1}{16}$ Mol. ZnSO_4	Opalescenz nach	1' 40''	6'	17'				
	Niederschlag nach	2' 50''	12'	27'				

fällen fängt, läßt sich dieser Moment nicht bestimmen, da keine Opalescenz mehr entsteht, sondern an den Wänden des Gefäßes sich langsam ein Niederschlag bildet. Wie aus der Tabelle 10 zu ersehen ist, wächst die Induktionszeit sehr schnell mit der Zunahme der Säurekonzentration und der Abnahme der Konzentration von Zn.

Fig. 5.

Die diesbezüglichen Verhältnisse sind in der Fig. 6 verzeichnet, wo die Ordinaten die Induktionszeit in Minuten und die Abscissen die Konzentration von H_2SO_4 in Mol. pro Liter bezeichnen.

Um sich zu überzeugen, ob sich mittelst steigender Konzentration der freien Säure die Grenze bestimmen läßt, wo die Fällung vollkommen aufhört, habe ich auf längere Zeitdauer Versuche ange-

stellt mit einer Lösung von $\frac{1}{16}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 + n/\frac{1}{16}$ Mol. H_2SO_4 ($n = 0 \dots 32$). Je 10 ccm der untersuchenden Lösungen wurden in Röhren angefüllt. Die Röhren waren vorher mit konzentrierter HCl und Kaliumpermanganat gewaschen, um die Verunreinigung der Wände zu entfernen, da dieselben einen deutlichen Einfluß auf das Auftreten des Niederschlages ausüben. Nach Sättigung mit H_2S wurden die zugeschmolzenen Röhren $2\frac{1}{2}$ Monate bei Zimmertemperatur während der Sommerferien stehen gelassen. Bei vollständiger Fällung wurde in dem Falle von $\frac{1}{16}$ Mol. ZnSO_4 die Konzentration von H_2S beinahe auf 50 % herabsinken.

In der Röhre mit $\frac{1}{16}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{6}{16}$ H_2SO_4 war der Niederschlag nach einigen Tagen entstanden und bedeckte vollkommen die Gefäßwände. In den saureren Lösungen hatte sich weniger Niederschlag gebildet. Der Niederschlag war kompakt und fest an der Gefäßwand haftend. Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten wurde der Röhreninhalt analysiert. Die Werte I und II der Tabelle 11 bezeichnen den Gehalt an Zn: $A - x$, d. h. die Menge Zn in Lösung pro 10 ccm in zwei parallelen Proben. Die ursprüngliche Zn-Konzentration in 10 ccm war 0.0409 g. Nach weiteren $2\frac{1}{2}$ Monaten wurde eine zweite Versuchsreihe analysiert.

Tabelle 11.

$A = 0.0409 \text{ g Zn.}$

$\frac{1}{16}$ Mol. ZnSO_4	$\frac{6}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{8}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{10}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{12}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{14}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{16}{16}$ Mol. H_2SO_4	$\frac{20}{16}$ Mol. H_2SO_4
nach $2\frac{1}{2}$ Mon.	I 0.0014 II 0.0016	I 0.0018 II 0.0022	0.0030	I 0.0138 II 0.0048	I 0.0200 II 0.0240	I 0.0300 II 0.0286	
nach 5 Monat.	0.0010		0.0032	0.0074	0.0168	0.0214	I 0.0392 II 0.0390

Tabelle 11 zeigt, daß die Lösung $\frac{1}{16}$ Mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot \frac{6}{16}$ Mol. H_2SO_4 , in welcher ein deutlicher Niederschlag erst nach mehreren Tagen entstanden war, sich nach längerer Zeit bis zu einem sehr hohem Betrage fällen liefs, obwohl die Konzentration von H_2S zuletzt bis zur Hälfte sinken mußte, und die Konzentration von H_2SO_4 um 17 % des ursprünglichen Wertes gestiegen war. Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten war in $\frac{20}{16}$ Mol. H_2SO_4 kein deutlicher Niederschlag zu sehen, er trat erst nach 5 Monaten äußerst spärlich auf; sein Gehalt an Zn war 0.0018. Die Proben mit $\frac{24}{16}$ Mol. H_2SO_4 bis $\frac{32}{16}$ Mol. H_2SO_4 waren auch nach 5 monatlichem Verweilen keineswegs zum Anfang

der Fällung gebracht: es hat sich kein Niederschlag in diesen Proben gebildet.

Somit haben wir hier mit einer außerordentlichen Verlangsamung der Reaktion zu tun, welche nur schwach beschleunigt wird unter dem Einfluß des sich bildenden ZnS (infolge seiner geringen Menge und kompakten Gefüges). Die in zwei Versuchen unter identischen Bedingungen erhaltenen Werte für $\frac{10}{16}$ und $\frac{12}{16}$ Mol. H_2SO_4 weichen stark auseinander, denn die Erhaltung übereinstimmender Zahlenwerte bei Behebung labiler Zustände von so vielen Umständen beeinflusst wird, daß sie öfters gar nicht realisierbar ist. Der Niederschlag bildete sich überall ausschließlich an den Wänden oder auf dem Meniskus zwischen der Flüssigkeit und dem Gasraum. Der Verlauf der Reaktion bietet somit viel Ähnlichkeit mit den Erscheinungen, welche an Gassystemen beobachtet werden. Der falsche Gleichgewichtszustand, welcher während der Induktionszeit besteht, wird durch die katalytische Einwirkung der Gefäßwände aufgehoben.

Wenn wir diese Tatsachen vergleichen mit den von BAUBIGNY an Ni- und Co-Salzen beobachteten Erscheinungen,¹ so finden wir eine vollkommene Analogie, nur ist die Induktionsdauer für Zn-Salze viel größer, als für Ni- und Co-Salze. Aus einigen Angaben BAUBIGNY läßt sich z. B. berechnen, daß für $\frac{1}{20}$ Mol. $\text{NiSO}_4 \cdot \frac{1}{20}$ Mol. H_2SO_4 die Induktionszeit circa 3 Monate dauern würde, für eine entsprechende Lösung von ZnSO_4 kaum 1—2 Minuten. Die drei Metalle bilden eine Reihe mit wachsenden Induktionszeiten: Zn, Co, Ni; der Unterschied in der Induktionszeit zwischen Zn einerseits und Ni und Co zweiterseits ist bedeutend größer, als der zwischen Ni und Co. Die Trennung des Zn von Ni und Co in saurer Lösung mittelst H_2S ² beruht somit nicht auf einem Unterschiede in den Gleichgewichtszuständen, sondern in den Induktionszeiten.

Zusammenfassung.

1. Es bestehen keine hinreichende Gründe, um die verschiedenen Zinksulfide als bestimmte Hydrate aufzufassen. Dieselben werden viel mehr entsprechender als Absorptionsverbindungen aufgefaßt.

2. Es wurde die Löslichkeit von αZnS und βZnS in H_2SO_4 bei verschiedenen Säurekonzentrationen untersucht. Das βZnS ist in verdünnten Säuren etwa 4.6 mal mehr löslich als αZnS .

¹ *Compt. rend.* 94, 95.

² TREADWELL, *Anal. Chemie*, 4. Aufl., 2. Bd., S. 115—119.

3. Die Fällungsgeschwindigkeit des ZnS sinkt stark mit Zunahme der Säurekonzentration; parallel damit wächst die Induktionszeit, indem zuletzt die sauren Lösungen nicht mehr gefällt werden können. Somit ist die ZnS-Fällung ein irreversibler Vorgang mit hartnäckig bestehenden falschen Gleichgewichtszuständen. Diese falschen Gleichgewichte werden unter der Einwirkung der Gefäßwände, ebenso wie gewisser Stoffe, wie ZnS, CdS, CuS, Kieselsäuregel aufgehoben.

4. Die Trennung des Zn von Ni und Co in saurer Lösung mit H_2S beruht nicht auf einem Unterschiede in Gleichgewichtszuständen, sondern in den Induktionszeiten.

Diese Untersuchung wurde am II. Chem. Laboratorium der Krakauer Universität ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, Herrn Prof. J. SCHRAMM, ebenso wie Herrn Privatdozent Dr. LUDWIK BRUNER, auf dessen Anregung die Untersuchung ausgeführt worden ist, meinen Dank auszusprechen.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1907.