

Zur Bestimmung des Zinks als Sulfid.

Ein Nachtrag.

Von

A. THIEL und A. M. KIESER.

Vor kurzem hat der eine von uns eine Vereinfachung der Zinkbestimmung beschrieben,¹ welche in der Vermeidung einer Filtration des gefällten Schwefelzinks besteht. War das Verfahren hierbei schon recht einfach bei Abwesenheit fremder Metalle in der Lösung, so glauben wir doch für diesen besonderen Fall noch eine wesentliche Abkürzung und Erleichterung der Methode mitteilen zu sollen, die uns gute Dienste geleistet hat und allen denen willkommen sein wird, welche, etwa zur Untersuchung von Fällungsgleichgewichten, den Zinkgehalt einer Lösung ermitteln oder eine mit annähernder Genauigkeit hergestellte reine Zinklösung genau einstellen wollen.

Enthält eine Lösung lediglich Zinksalz, so ist ja alles Filtrieren, Dekantieren und Auswaschen des gefällten Schwefelzinks vor dem Glühen im Schwefelwasserstrom ganz überflüssig. Es handelt sich hier nur darum, das Zink in wägbarer Form abzuscheiden. Das könnte am einfachsten durch bloßes Eindampfen geschehen. Nun läßt sich aber eine Lösung von Zinkchlorid oder Zinknitrat nicht unzersetzt zur Trockne eindampfen, da infolge der Hydrolyse freie Säure vorhanden ist, die sich dabei zum Teil verflüchtigt, so daß neben unverändertem Salz auch Zinkhydroxyd sich im Verdampfungsrückstande vorfindet. Dagegen läßt sich der Gehalt einer Zinksulfatlösung allerdings durch einfaches Eindampfen mit der wünschenswerten Genauigkeit ermitteln,² was in der prak-

¹ *Z. anorg. Chem.* **33**, 1.

² Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. F. W. KÜSTER.

tischen Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure bei der fraglichen Temperatur seine Erklärung findet.

Versetzt man nun aber die Lösung eines Zinksalzes irgend einer flüchtigen Säure mit Ammoniak, bis das anfangs entstandene Hydroxyd unter Komplexbildung wieder verschwunden ist,¹ fällt dann mit einem Überschufs von Schwefelammonium und dampft ein, so bleiben ausser dem Zinksulfid nur solche Stoffe zurück (Ammoniumsalze der betreffenden Säuren), die beim Erhitzen sich durch Verflüchtigung entfernen lassen.

Die Befürchtung, dafs im Falle des Chlorzinks infolge einer Umsetzung von Schwefelzink mit Chlorammonium durch Verflüchtigung von Chlorzink Verluste entstehen könnten, hat sich bei Anwendung dieser Methode als grundlos gezeigt.

Um also mit möglichst grosser Bequemlichkeit eine Zinklösung zu analysieren, verfährt man wie folgt.

10–20 cem der Zinklösung werden in ein Erlenmeyerkölbchen von 50 cem Inhalt einpipettiert, worauf Ammoniak bis zur vollkommenen Komplexbildung, schliesslich ein Überschufs von Schwefelammonium zugefügt wird. Das Kölbchen wird dann mit einem Korkkragen versehen, und, wie von dem einen von uns l. c. beschrieben, in den Dampfraum eines Wasserbades versenkt, wobei ein Gasstrom, am einfachsten Luft, auf die Oberfläche der Flüssigkeit im Kölbchen geleitet wird. Ist der Kölbcheninhalt trocken, so wird noch $\frac{1}{2}$ –1 Stunde auf etwa 120° erhitzt, worauf in bekannter Weise im Schwefelwasserstoffstrome geglüht wird, und zwar bei Zinkchlorid und -nitrat unter allmählichem Anwärmen. Wird zur Konstanz gewogen, so fügt man vor dem nochmaligen Glühen zweckmässig einige Tropfen Schwefelammonium zu und verdampft diese im Kölbchen.

Das verwendete Ammoniak mufs selbstverständlich ebenso wie das Schwefelammonium auf einen etwaigen nichtflüchtigen Rückstand durch Glühen unter denselben Bedingungen geprüft werden. Wegen der Leichtflüchtigkeit der entsprechenden Ammoniumsalze wird zum Glühen bei Chlorid und Nitrat ein gewöhnlicher Bunsenbrenner genügen, während das schwerer flüchtige Ammoniumsulfat einen Teclubrenner mittlerer Gröfse erfordert. Zwecks sparsamerer Heizung stellt man die Kölbchen in den Asbestofen auf runde Asbestscheiben,

¹ Die Fällung aus dem Ammoniakkomplexe erfolgt aus Gründen, welche in einer späteren Abhandlung dargelegt werden sollen.

die, in einen Eisenblechring gefaßt, auf einem Drahtkreuz montiert sind, so daß die Flamme das Glas zwar nicht direkt bespült, aber doch eine möglichst groÙe Heizwirkung ausübt.

Wird Chlorammonium mit Schwefelzink in einem Strome von Schwefelwasserstoff rasch erhitzt, so daß sich das Chlorammonium lebhaft verflüchtigt, so beschlägt sich das Kölbchen sowie der Deckel innen mit einem Hauche von Schwefelzink, herrührend von verflüchtigtem Chlorzink, das durch den Schwefelwasserstoff zum Teil wieder als Sulfid niedergeschlagen wurde. Ebenso wie an den Deckel gelangt das gebildete Chlorzink aber auch teilweise ins Freie und geht so verloren.

Bei vorsichtigem Anheizen tritt eine Verflüchtigung von Chlorzink aber gar nicht ein, da es ebenso rasch, wie es entsteht, durch den Schwefelwasserstoff wieder zerlegt wird, d. h. ein Gemisch von Chlorwasserstoff (aus dem dissoziierten Chlorammoniumdampfe) und Schwefelwasserstoff wirkt bei genügender Konzentration des letzteren auf erhitztes Schwefelzink nicht ein. Aus diesem Grunde muß für einen gleichmäßigen, nicht zu langsamen Schwefelwasserstoffstrom gesorgt werden.

Beim Erhitzen von Ammoniumnitrat mit Schwefelzink im Schwefelwasserstoffstrome tritt stets eine harmlose Explosion ein, welche bei vorsichtigem Erhitzen jedoch niemals ungünstig auf das Resultat eingewirkt hat. Durch Oxydation kann sich Sulfat oder Oxyd bilden, und wenn irgendwo, so ist hier bei nochmaligem Glühen ein vorheriger Zusatz von Schwefelammonium am Platze.

Die folgenden Beleganalysen wurden mit Lösungen ausgeführt, welche durch Auflösen reinen Zinks durch Salzsäure und durch Salpetersäure in geringem Überschuße bzw. durch Lösen von Zinksulfat hergestellt waren.

I. Zinkchlorid.

Je 10 ccm einer fast genau äquivalentnormalen Lösung wurden mit 10 ccm Ammoniak versetzt, unter schwachem Erwärmen umgeschwenkt, dazu 10 ccm Schwefelammonium gefügt.

Es wurden erhalten:

0.4885; 0.4890; 0.4885; 0.4881; 0.4891; 0.4887; 0.4890; 0.4892;
0.4881; 0.4887; 0.4884; im Mittel 0.4887 g.

Die größte Abweichung vom Mittel beträgt 0.0006 g oder 0.12 %.

II. Zinknitrat.

Die Mengenverhältnisse der Flüssigkeiten waren dieselben.

Es wurden erhalten g ZnS:

0.4880; 0.4881; 0.4880; 0.4880; 0.4884; 0.4880; im Mittel 0.4881.

Der größte mittlere Fehler ist 0.0003 g oder 0.08 ‰.

III. Zinksulfat.

Dieselben Flüssigkeitsmengen.

Es wurden erhalten g ZnS:

0.4890; 0.4890; 0.4900; 0.4895; 0.4890; 0.4891; 0.4891; 0.4897;
im Mittel 0.4893.

Der größte mittlere Fehler ist 0.0007 g oder 0.14 ‰.

Bei der Untersuchung einer Zinksulfatlösung anderer Konzentration wurden folgende Mengen ZnS gefunden:

0.3865; 0.3865; 0.3863; 0.3867 g; im Mittel 0.3865 g.

Die größte Abweichung vom Mittel ist 0.0002 g oder 0.06 ‰.

Um eine Verunreinigung der angewandten geprüften Lösungen von Ammoniak und Schwefelammonium durch Auflösung der Glassubstanz der Vorratsflaschen zu verhindern, wendet man zweckmäßig innen paraffinierte Gefäße an.¹

Die Zinkbestimmung gibt also in der vorliegenden denkbar einfachsten Form recht gute Resultate.

¹ Nach etwa zwei Monate langem Stehen in Glasflaschen hatte Ammoniak vom spez. Gew. 0.90 0.17 g nichtflüchtige Substanz im Liter gelöst, molekularnormales Schwefelammonium 0.008 g im Liter, während die in paraffinierten Flaschen aufbewahrten Lösungen völlig unverändert geblieben waren.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, Januar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1903.