

Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat.

Von

WILHELM EULER.

Schon vor einer längeren Reihe von Jahren hat VOLHARD¹ gezeigt, daß die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans in Form seines wasserfreien Oxydulsulfats eine ebenso bequeme wie genaue Methode darstellt, nachdem man dieses viele Jahre zuvor bereits geübte Verfahren auf die Autorität H. ROSE's² hin als unzuverlässig wieder hatte fallen lassen.

Wie dann späterhin F. A. GOOCH und M. AUSTIN³ nachgewiesen haben, ist für die genaue Durchführung des von VOLHARD wieder empfohlenen Sulfatverfahrens keineswegs soviel Zeitaufwand erforderlich, wie VOLHARD es seinen diesbezüglichen Versuchen entsprechend angiebt, welchen Umstand die beiden genannten Forscher wohl ganz mit Recht als eine der Hauptursachen dafür ansehen, daß VOLHARD's Empfehlung dieser Methode nicht die Aufnahme verschafft habe, „welche sie nach ihrer Einfachheit und Exaktheit beanspruchen könnte“.

Es schien mir daher von Interesse, zu prüfen, ob das Sulfatverfahren, das für die Bestimmung des Mangans als in jeder Hinsicht bewährt befunden worden, nicht auch zur quantitativen Bestimmung des Zinks sich geeigneter erweisen möchte, als dies nach H. ROSE's⁴ diesbezüglichen Angaben anzunehmen ist, oder richtiger gesagt, bisher wohl allgemein angenommen worden zu sein scheint;

¹ VOLHARD, *Ann.* **198** (1879), 329.

² H. ROSE, *Pogg. Ann.* **110** (1835), 125; H. ROSE, *Handbuch*, 6. Aufl., Ed. FINKENER (Leipzig 1871) II, 76.

³ F. A. GOOCH und M. AUSTIN, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 264.

⁴ *Handbuch* II, 117.

wenigstens habe ich bei sorgfältigster Nachforschung eine die Bestimmung des Zinks in Form seines Sulfats empfehlende oder auch nur erwähnende Notiz nirgends weiter finden können. ROSE resp. FINKENER äußert sich an der letztzitierten Stelle über die „Bestimmung des Zinks als schwefelsaures Zinkoxyd“ folgendermaßen: „Es ist schwerer, das Zinkoxyd, wenn es mit Schwefelsäure oder mit solchen Säuren verbunden ist, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, als schwefelsaures Zinkoxyd zu bestimmen, als die Magnesia als schwefelsaure Magnesia. Man kann indessen durch vorsichtiges Erhitzen es dahin bringen, die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen.“ Jedenfalls ist diese Angabe über die Sulfatmethode beim Zink weit eher dazu angethan, meine oben ausgesprochenen Erwartungen gerechtfertigt erscheinen zu lassen, als dies nach ROSE's¹ Kritik über das gleiche Verfahren beim Mangan anzunehmen war, bezüglich dessen unter anderem ausdrücklich bemerkt wird: „Diese Bestimmung des Mangans ist indessen eine unsichere und ist nicht zu empfehlen.“

Durch eine Reihe von Versuchen, deren Resultate ich im einzelnen nachstehend angebe, gelangte ich zu der Überzeugung, daß auch bezüglich des Zinks das Sulfatverfahren als ebenso bequem und einfach, wie exakt und sicher gelten darf.

Wie ich gleich hinzufügen will und auch aus dem folgenden hervorgeht, hat diese an sich schon sehr zweckmäßige Methode noch den besonderen, nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß durch die verhältnismäßig leichte und glatte, einfach durch starkes Glühen bewirkte Überführung des Zinksulfats in das Oxyd eine Kontrollbestimmung sich bequem und rasch bewerkstelligen läßt.

Bei der Ausführung der Versuche bediente ich mich, in ähnlicher Weise wie früher VOLHARD, eines sogenannten Ringbrenners, den ich schon seit mehreren Jahren mit großem Vorteile bei quantitativen Arbeiten anwandte, wenn es sich darum handelte, eine Lösung zur völligen Trocknis einzudampfen, insbesondere einen Überschufs von Schwefelsäure ohne Spritzverluste abzurauchen, Operationen, wie sie häufig genug bei gewichtsanalytischen Bestimmungen geübt werden. Der von mir benutzte Ringbrenner² besteht

¹ Handbuch II, 76.

² Es existieren im Handel verschiedene, aber alle auf ein und demselben Prinzip beruhende Konstruktionen. Ringbrenner der oben beschriebenen Form liefert bei bester Ausführung sehr preiswert die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig.

aus einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, auf dessen obere Öffnung ein ringförmiger Aufsatz horizontal aufgeschraubt ist, welcher letzterer auf der Innenseite des Ringes bei einem lichten Durchmesser von etwa $5\frac{1}{2}$ cm zwölf Durchbohrungen als Gasausströmungsöffnungen in gleichen Abständen enthält. Die Größe der Gasflämmchen läßt sich bequem mittels einer Schraube regulieren. Innerhalb des Flammenringes läßt sich der auf einem vertikal verstellbaren Platindreieck sitzende Platintiegel nach Belieben verschieben, so daß eine lokale Erhitzung des Tiegels, sozusagen zonenweise, möglich ist.

Auf der hierdurch geschaffenen Möglichkeit, den mit der Substanz beschickten Tiegel von oben her mit der Heizquelle in Berührung zu bringen und den unterhalb der Flammenzone befindlichen Teil nur durch Wärmeleitung und Strahlung auf eine natürlich stets geringere Temperatur zu erhitzen, beruht die ganz außerordentlich einfache und dabei sehr exakte Durchführung des Sulfatverfahrens.

Wenn ich nunmehr die bei meinen Versuchen erhaltenen Ergebnisse im folgenden anführe, so möchte ich zuvor noch ausdrücklich darauf hinweisen, daß die betreffenden Resultate nicht etwa eine Auswahl der beststimmenden Werte unter einer größeren Anzahl von Versuchen darstellen, vielmehr sämtliche Daten ohne Ausnahme — es mißglückte nicht ein einziger Versuch — angegeben werden sollen. Um ferner dem etwaigen Einwande, wie er bei solchen „speziellen“ Methoden gern und oft mit Recht erhoben wird, die gute Übereinstimmung der Werte möchte vielleicht auf durch Zufälligkeit bedingte günstige Verhältnisse zurückzuführen sein, zu begegnen, habe ich die einzelnen Versuche unter möglichst verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt, die ich daher gleichfalls mit angebe.

Aus einer Bürette wurden verschiedene Mengen einer ihrem Gehalte nach bekannten Zinksulfatlösung in einen tarierten Platintiegel abgelassen, und die Lösung zunächst auf dem Wasserbade zur Trocknis verdampft. Die weitere Behandlung des Verdampfungsrückstandes war bei den einzelnen Versuchen je nach dem beabsichtigten Sonderzweck eine etwas verschiedene; wie dieselbe sich im allgemeinen für die eigentliche quantitative Bestimmung des Zinks gestaltet, soll dann an der Hand der zunächst aufzuführenden Versuchsergebnisse angegeben werden.

Die für die einzelnen Versuche verwendete Lösung enthielt in 10 ccm 0.0983 g Zink, welche Menge sich als Mittelwert aus einer

größeren Reihe von Bestimmungen ergeben, die in der bekannten Weise durch Fällung als basisches Karbonat und nachherige Überführung in das Oxyd ausgeführt worden.

Versuch I. 10 ccm Zinksulfatlösung. a) Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbliebene Rückstand wurde im bedeckten Platintiegel auf das Dreieck des Ringbrenners in der Weise eingesetzt, daß unter allmählich gesteigerter Temperatur nach wenigen Minuten der obere Teil des Tiegels — etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Tiegelhöhe — ringsum als rotglühendes Band erschien. Nach einstündigem¹ Erhitzen wog die erhaltene reinweiße Masse 0.2433 g und blieb bei abermaligem einstündigen Erhitzen unverändert. Als wasserfreies Zinksulfat angesehen, ergibt diese Menge auf Zink berechnet 0.09854 g Zn. b) Die bei a) erhaltene Sulfatmenge wurde nun auf einem guten Bunsenbrenner eine Viertelstunde lang bis zur beginnenden Weißglut erhitzt. Es hinterblieben 0.1226 g Glührückstand, der auch nach 5 Minuten langem Glühen auf dem Gebläse konstant blieb. Derselbe entspricht, als Zinkoxyd betrachtet, einem Zinkgehalt von 0.09850 g Zn. c) Der bei b) gewonnene Glührückstand wurde in etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft, und schließlich die infolge überschüssiger Schwefelsäure flüssige Masse auf dem Ringbrenner in der bei a) angegebenen Weise erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen, was nach etwa 15 Minuten der Fall war. Das Gewicht des Rückstandes, das auch nach erneutem und zwar halbstündigem Erhitzen unverändert geblieben, betrug 0.2436 g $\text{ZnSO}_4 = 0.09866$ g Zn. d) Die bei c) erhaltene Masse bildete mit einigen Tropfen Wasser versetzt eine klare Lösung, die nach dem Abdampfen und 10 Minuten langem Behandeln auf dem Ringbrenner 0.2433 g Sulfat, die 0.09854 g Zink entsprechen, hinterließ. e) Das unter d) gewonnene Sulfat wurde wiederum in etwas Wasser gelöst, das Lösungsmittel zunächst verdampft und das noch wasserhaltige Produkt nunmehr direkt stärker, bis zur beginnenden Weißglut, erhitzt. Nach 10 Minuten war das Gewicht bereits konstant und betrug diesmal 0.1226 g Zinkoxyd = 0.09850 g Zink. f) Nach abermaligem Lösen des bei e) erhaltenen Oxyds in verdünnter Schwefel-

¹ Die Zeitdauer wurde hier absichtlich so lange gewählt; wie sich späterhin zeigen wird, sind zur Erzielung der Gewichtskonstanz nur wenige Minuten erforderlich.

säure, Verdunsten des Wassers und völligem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure blieben $0.2435 \text{ g ZnSO}_4 = 0.09862 \text{ g Zn}$.

Versuch II. 21 ccm derselben Zinksulfatlösung hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Ringbrenner 0.5108 g ZnSO_4 , die nach abermaligem und zwar 20 Minuten langem Erhitzen unverändert blieben und einem Zinkgehalt von 0.20689 g Zn entsprechen.

Nach 8 Minuten langem Erhitzen bis zur beginnenden Weissglut ergaben sich: $0.2575 \text{ g Zinkoxyd} = 0.20688 \text{ g Zn}$.

Dieser letzterhaltene Glührückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die gesamte Lösung zur Prüfung auf etwa noch vorhandenes Sulfat mit Chlorbaryumlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln und längerem Stehen entstand eine äusserst minimale Trübung. Demnach ist also immer noch eine wenn auch nur ausserordentlich geringe Menge Sulfat, welche nicht zersetzt worden, vorhanden, die aber ihrer Geringfügigkeit wegen hier wenigstens zu vernachlässigen ist. Diese Beobachtung stimmt mit der vor einigen Jahren schon von TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS¹ gemachten überein, die durch besonders sorgfältige und peinlich genaue Versuche feststellten, dass im Durchschnitt für die Menge von 1 g Zinkoxyd , wenn dasselbe durch Glühen des Sulfats gewonnen wird, sich ein Mehr von 0.00025 g ergibt, welches durch die Anwesenheit von unzersetztem Sulfat bedingt wird. Dieser Fehler, der unstreitig bei exakten Untersuchungen, wie Atomgewichtsbestimmungen sie erfordern, ins Gewicht fällt, ist jedenfalls bei gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmungen ohne Bedenken zu vernachlässigen, hat doch seiner Zeit BAUBIGNY² auf eben dieses Verhalten des Zinksulfats, bei höherer Temperatur in Zinkoxyd überzugehen, eine Atomgewichtsbestimmung des Zinks gegründet, die zu einem dem heute gültigen äusserst nahe kommenden Werte führte.

Der Vollständigkeit halber seien auch noch die folgenden in derselben Weise wie Versuch II ausgeführten Bestimmungen angegeben:

Versuch III. 15 ccm Lösung ergaben: $0.3643 \text{ g ZnSO}_4 = 0.14755 \text{ g Zn}$ und $0.1833 \text{ g ZnO} = 0.14727 \text{ g Zn}$.

Versuch IV. 25 ccm Lösung lieferten: $0.6065 \text{ g ZnSO}_4 = 0.24565 \text{ g Zn}$ und $0.3061 \text{ g ZnO} = 0.24593 \text{ g Zn}$.

¹ *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 1.

² *Compt. rend.* **97** (1883), 906.

Auf ein und dieselbe und zwar auf die bei Versuch I angewandte Menge von 10 ccm der Versuchslösung berechnet, ergaben sich folgende Werte für den Zinkgehalt:

Versuch I (10 ccm).

Aus ZnSO_4 :	Aus ZnO :
a) 0.09854 g	b) 0.09850 g
c) 0.09866 g	
d) 0.09854 g	e) 0.09850 g
f) 0.09862 g	

Versuch II (21 ccm).

0.20689:2.1 = 0.09852 g	
0.20688:2.1 =	0.09852 g

Versuch III (15 ccm).

0.14755:1.5 = 0.09837 g	
0.14727:1.5 =	0.09818 g

Versuch IV (25 ccm).

0.24565:2.5 = 0.09826 g	
0.24593:2.5 =	0.09837 g

Wie diese übersichtliche Zusammenstellung der gewonnenen Resultate zeigt, sind die durchweg nur Bruchteile von Milligrammen betragenden Differenzen durchschnittlich innerhalb einer und derselben Versuchsreihe geringer als die betreffenden Wertunterschiede zwischen den bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Daten, ein Umstand, der mir darauf hinzudeuten schien, daß der beim Abmessen der einzelnen Lösungsmengen mittels der Bürette nicht zu vermeidende Ablesungsfehler hier infolge der Exaktheit der Bestimmungsmethode einen merklichen Einfluß ausüben dürfte. Um diesen Fehler von vornherein auszuschließen, stellte ich noch zwei weitere Versuche an, bei denen ich von möglichst reinem, krystallinischem $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ausging.

Versuch V. 1.0281 g des wasserhaltigen Sulfats wurden auf dem Ringbrenner unter allmählichem Anwärmen schließlic in der bei Versuch I unter a) angegebenen Weise erhitzt. Das Gewicht des Rückstandes, das bereits nach 15 Minuten konstant blieb, betrug 0.5777 g, nach stärkerem Erhitzen auf dem Gebläse bis zur beginnenden Weißglut des ganzen bedeckt gehaltenen Tiegels, wobei schon nach 5 Minuten Gewichtskonstanz beobachtet wurde, 0.2913 g.

Auf Zink berechnet ergaben sich: 0.23398 g resp. 0.23404 g Zink, während der theoretische Wert des Zinkgehaltes der angewandten Menge von $1.0281 \text{ g ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$: 0.23380 g beträgt.

Versuch VI. 1.0910 g Substanz, in derselben Weise behandelt, lieferten: $0.6128 \text{ g ZnSO}_4 = 0.2482 \text{ g Zink}$, $0.3091 \text{ g ZnO} = 0.2483 \text{ g Zink}$; theoretisch = 0.2481 g.

Die bei oben erwähnten Versuchen erhaltenen Resultate dürften zur Genüge beweisen, daß das Sulfatverfahren entschieden mit Vorteil als quantitative Bestimmungsmethode auch auf das Zink anwendbar ist, indem es neben größter Exaktheit und dabei äußerst bequemer und schneller Ausführung noch den besonderen Vorzug besitzt, daß sich im unmittelbaren Anschluß an dieselbe in wenigen Minuten eine Kontrollbestimmung bewerkstelligen läßt.

Die praktische Handhabung bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks nach dem Sulfatverfahren ergibt sich aus den obigen Darlegungen von selbst; immerhin möge dieselbe hier nochmals im Zusammenhange kurz angedeutet werden.

Man dunstet die zu bestimmende Zinksalzlösung,¹ die selbstverständlich außer Schwefelsäure nur solche Säuren enthalten darf, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, in einem mit Deckel tarierten Platintiegel unter eventuellem Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab. Hierbei ist darauf zu halten, daß das zur Ausscheidung gelangende Sulfat sich nicht an den oberen Teilen der Innenwände, sondern möglichst auf dem Boden des Tiegels absetzt, was in der Regel ohnedies der Fall ist; andernfalls spült man zeitweise mit der Spritzflasche die jeweilig ausgeschiedenen festen Anteile möglichst herunter bei stetigem Eindampfen. Nun setzt man den Tiegel bedeckt in solcher Höhe in die Mitte des Brennringes, daß die einzelnen, zunächst kleiner gehaltenen Flämmchen eben den oberen Tiegelrand nebst dem Deckelrand auf beginnende Rotglut erwärmen, bis ein eventuell vorhandener Überschufs von Schwefelsäure verjagt ist. Erhitzt man nun noch etwa 5—10 Minuten lang in der Weise, daß ungefähr das oberste Drittel des Tiegels ringsum als ein in Rotglut erstrahlendes Band erscheint, so ist auch

¹ Bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Basen oder bei Gegenwart solcher Säuren, die durch Schwefelsäure nicht ausgetrieben werden können, fällt man das Zink in der bekannten Weise als Sulfid oder basisches Karbonat und führt es so in einen für das Sulfatverfahren geeigneten Zustand über.

bei reichlicheren Substanzmengen in der Regel das Gewicht konstant, und das Zink in Form seines wasserfreien Sulfats vorhanden, Zur Kontrolle kann man dann durch starkes Erhitzen des ganzen Tiegels bis zur beginnenden Weißglut auf einem guten Bunsenbrenner oder dem Gebläse, dessen Anwendung namentlich bei geringeren Substanzmengen nicht unbedingt erforderlich ist, das Sulfat noch in das Oxyd überführen.

Auch auf einem anderen, gewissermaßen in entgegengesetzter Richtung führenden Wege versuchte ich im Anschluß an das erörterte Sulfatverfahren zu einer Kontrollbestimmung zu gelangen. Derselbe bestand einfach darin, das erhaltene wasserfreie Sulfat in das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende überzuführen. Zu dem Ende wurde das zunächst beim Sulfatverfahren gewonnene wasserfreie Sulfat in etwas Wasser gelöst, wobei deutlich wahrnehmbare Wärmeentwicklung auftrat, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade wieder möglichst eingedunstet und der Rückstand schließlich im Thermostaten längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz auf eine zwischen 100 und 200° liegende Temperatur¹ erhitzt.

Wenngleich die auf diesem Wege gewonnenen Resultate an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen, und bis zur Erzielung der Gewichtskonstanz ein größerer Zeitaufwand erforderlich ist — zwei Umstände, die diese Methode weniger zweckmäÙig erscheinen lassen — so mögen dieselben immerhin zum Schlusse hier einen Platz finden.

Die bei Versuch I unter f) erhaltenen 0.2435 g ZnSO_4 wurden in wenig Wasser gelöst, der Überschuß des letzteren auf dem Wasserbade möglichst verdunstet, und der Verdampfungsrückstand im Thermostaten wie folgt behandelt:

1 Stunde	auf 135°	ergaben	0.2734 g $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5 Stunden	„ 140°	„	0.2734 g „
1½ Stunde	„ 185°	„	0.2728 g „
3 Stunden	„ 195—200°	„	0.2726 g „

Diese Mengen würden einem Zinkgehalt entsprechen von:

0.0996 g, resp. 0.0994 g, resp. 0.0993 g statt 0.0983 g Zn.

Bei einem zweiten in demselben Sinne angestellten Versuche wurden 15 ccm der bereits früher verwendeten Versuchslösung zunächst wieder auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand, im Thermostaten behandelt, ergab bei einer Erhitzungsdauer von:

¹ Nach GRAHAM beginnt bei 205° auch das „Halhydratwasser“ wegzugehen. GRAHAM-OTTO, Anorg. Chem. (4. Aufl.) III, 173.

$\frac{1}{2}$ Stunde auf 125°	ergaben	0.4073 g $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\frac{1}{2}$ „ „ 165°	„	0.4066 g „
$1\frac{1}{2}$ „ „ 180°	„	0.4065 g „
$1\frac{1}{2}$ „ „ 195°	„	0.4062 g „
1 „ „ $195-200^{\circ}$	„	0.4063 g „

Der letzte konstant gebliebene Wert ergibt auf Zink umgerechnet 0.1480 g statt 0.1474 g nach Maßgabe des Titors der Versuchslösung.

Auch bei zwei weiteren Versuchen, bei denen ich, von je etwa 1 g reinem $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ausgehend, mehrere Stunden auf zwischen 150 und 200° liegende Temperaturen im Thermostaten erhitzte, bekam ich etwas zu hohe Werte, und zwar durchschnittlich ca. $\frac{4}{10}\%$ zuviel.

Es scheint demnach außer dem einen Molekül „Halhydratwasser“ stets ein gewisser Anteil des „molekular gebundenen“ Kristallwassers oberhalb 100° hartnäckig zurückgehalten zu werden, der sich zwar mit steigender Temperatur mehr und mehr verringert, indessen erst bei Temperaturen zum Verschwinden gebracht werden dürfte, bei welchen das „Halhydratwasser“ bereits wegzugehen beginnt.

Jedenfalls bedürfen die letzterwähnten Untersuchungen, die ich noch nicht als abgeschlossen betrachten möchte, einer weiteren eingehenden Prüfung, und sollen daher die diesbezüglichen Angaben mehr den Charakter einer vorläufigen Mitteilung besitzen.

Leipzig, I. Chem. Univ.-Laboratorium, den 9. Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1900.