

Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid.

Von

A. THIEL.

Mit 3 Figuren im Text.

Bei der üblichen Methode der Zinkbestimmung, nach der das Sulfid aus essigsaurer, durch Natriumacetat in ihrer Acidität noch wesentlich geschwächter Lösung gefällt wird, bedeutet die voluminöse Beschaffenheit des Zinksulfids einen erheblichen Übelstand. Es verstopft, wenn in einigermaßen beträchtlicher Menge vorhanden, die Poren des Filters bald so gründlich, daß diese Filtration zu einer sehr zeitraubenden Operation wird, zumal da der Analytiker mit Rücksicht auf die in jeder Hinsicht wünschenswerte ununterbrochene und nach Möglichkeit beschleunigte Filtration sich nebenher wenig beschäftigen kann. Es ist somit wünschenswert, einen Weg zu finden, der die mühsame Filtration ohne Einbuße an Genauigkeit umgeht.

In erster Linie käme hier der Ausweg einer volumetrischen Zinkbestimmung in Frage. Alle bekannten Methoden dieser Art sind mit so großen Mängeln behaftet, daß sie keinen vollwertigen Ersatz bieten können. Manche davon beruhen auf Grundlagen, die völlig unhaltbar sind, und geben nur zufällig ab und zu brauchbare Resultate. In einer Abhandlung über eingehende Studien zur Volumetrie des Zinks werde ich gemeinsam mit F. W. KÜSTER über diesen Gegenstand berichten.

Ohne irgend eine Beeinträchtigung der Genauigkeit läßt sich auch unter Beibehaltung der gewichtsanalytischen Bestimmung die Filtration vermeiden, wodurch der wirkliche Aufwand an Arbeitszeit bedeutend herabgesetzt wird. Die Zink enthaltende Lösung wird mit einem Überschuss von Ammoniumacetat versetzt, der zur Fällung

nötige Schwefelwasserstoff ebenfalls im Überschuss in Form von Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, und die Flüssigkeit zwei Minuten lang im Rundkolben über freier Flamme gekocht. Wenige Minuten nach Entfernung der Flamme hat sich das Zinksulfid fast vollständig in dichten Flocken abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit erscheint schwach getrübt; bei genauem Zusehen erkennt man als Grund dieser Trübung suspendierte, ganz gut einzeln sichtbare Niederschlagsflocken.

Ist das Absetzen in wünschenswerter Weise erfolgt (wobei man zweckmäßig die Kolben schräg stellt, um beim Dekantieren den Bodenkörper nicht wieder von neuem aufzurühren), so gießt man durch ein gewöhnliches, rasch laufendes Filter (z. B. SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 597) ab; diese Operation ist, wenn die Flüssigkeit noch warm genug ist, bei einer Flüssigkeitsmenge von 400 ccm in etwa zwei Minuten beendet. Durchgehen von Spuren des Niederschlages kommt nur selten vor. Getrenntes Auffangen der ersten Anteile des Filtrates und nochmaliges Durchgießen durch dasselbe Filter führt dann sofort zu ganz klaren Filtraten.

Bei Benutzung SCHOTT'scher 500 ccm-Rundkolben und Anwendung von etwa 5 Millimolen (0.3 g) Zink gelingt leicht das Abgießen bis auf 20—40 ccm. Enthält nun die Lösung keine Salze von Alkalien oder alkalischen Erden (Ammoniumsalze schaden natürlich nichts), so ist damit alles Dekantieren beendet. Bei Anwesenheit derartiger Stoffe ist nochmaliges bzw. mehrmaliges Aufkochen und Dekantieren mit reinem Wasser und etwas H_2S oder eine nochmalige Auflösung und Fällung in derselben Weise, unter Umständen noch eine dritte Fällung, vorzunehmen. Ist die Menge der Verunreinigungen bekannt, so läßt sich aus der Menge der beim Niederschlage zurückbleibenden und der Gesamtflüssigkeit in einfachster Weise bestimmen, wie oft aufzukochen oder die Fällung zu wiederholen ist, damit in 20—40 ccm keine in Betracht kommende Menge von Verunreinigungen mehr enthalten ist.

Für gewöhnlich werden jedoch die Verunreinigungen in so kleiner Menge¹ vorhanden sein, daß einmalige, höchstens doppelte Fällung ausreicht.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Rückstand wird nun in 50 ccm - Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas gespült, was

¹ In der Zinkblende kommen nur selten Gehalte an Ca, Mg, K, Na von zusammen bis 3% vor.

sich mit Hilfe kleiner Trichter leicht bewerkstelligen läßt. Etwa zurückbleibende Reste des Niederschlages werden mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks herausgespült.

Die Verdampfung der Flüssigkeit aus den Erlenmeyerkölbchen wird auf dem Wasserbade vorgenommen. Um den Hals jedes Kölbchens wird eine 1—2 cm dicke Korkscheibe, in der Mitte mit einer entsprechenden Bohrung versehen und mitten durchgeschnitten, gelegt, wobei zur Verbindung der beiden Hälften ein mittelstarker Draht dient (s. Fig. 1). Das Kölbchen wird so bis an den

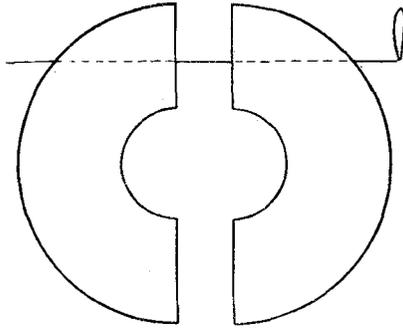


Fig. 1.

Hals in den Dampfraum des Wasserbades versenkt. Zur Beschleunigung der Verdampfung wird ein Luftstrom durch ein vorn etwas verengtes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr in das Kölbchen hineingeblasen.

50 ccm verdampfen auf diese Weise in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Das Ammoniumacetat zerfällt bei dieser Temperatur schon vollständig und verdampft. Von der Reinheit des Ammoniumacetats hat man sich natürlich durch Verdampfen unter denselben Bedingungen zu überzeugen.

Der Verdampfungsrückstand, zu dem man die Asche des für sich zu verbrennenden Filters fügt, wird dann kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stde.) bei etwa 120° getrocknet und schließlich im Schwefelwasserstoffstrom glüht. Dieses Glühen erfolgt in derselben Weise, wie das sonst übliche Glühen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom. Ein Zusatz von Schwefel ist hierbei natürlich überflüssig. Die Kölbchen werden mit Deckeln von Rose'schen Tiegeln bedeckt; zur Zuleitung des Schwefelwasserstoffs kann man gebogene Glasröhren benutzen, die fast bis in die Mitte der Kölbchen hineinreichen.

Zum Schutze gegen das Springen der Kölbchen und zur Erreichung einer genügend hohen Temperatur bedient man sich zweckmäßig eines Ofens aus Asbestpappe, den sich jeder Praktikant mit wenig Mühe selbst herstellen kann. 3 mm starke Asbestpappe wird zu einem 10 cm hohen, 8 cm weiten Rohr aufgerollt und in dieser Lage durch herumgelegte Drahtreifen festgehalten. Dieses Rohr bildet den Mantel des Ofens. Als Boden dient eine 1 mm starke Asbestpappenscheibe von etwas größerem Durchmesser. Sie ist mit einigen konzentrischen, 1 cm weiten Löchern (s. Fig. 2) versehen, welche den Verbrennungsgasen der Heizflamme den Durchzug durch den Ofen, dicht an der Wandung des Kölbchens vorbei, ge-

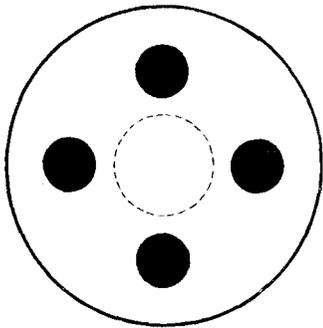


Fig. 2.

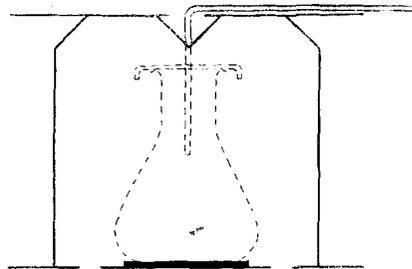


Fig. 3.

statten; zum besseren Abzuge der Heizgase ist der obere Rand des Mantels mit einigen Ausschnitten zu versehen (s. Fig. 3).

Als Deckel kann man eine dünne Asbestpappe oder besser eine dünne Glimmerplatte benutzen, durch deren etwa 1.5 cm weite Bohrung das Gaseinleitungsrohr geführt wird. Zweckmäßig ist auch die Anbringung eines Glimmerfensters in der Ofenwand zur Kontrolle der Flammenstärke.

Zu starke Erhitzung des Kolbenbodens vermeidet man durch vier untergelegte, kreuzweise über einander liegende Asbeststreifen, welche eine direkte Berührung des Kolbens mit dem Boden verhindern.

Nach einstündigem Glühen im Schwefelwasserstoffstrome wird ohne Unterbrechung der Erhitzung der Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff verdrängt, und das Glühen in letzterem noch 10 Minuten fortgesetzt.

Man läßt dann, wie gewöhnlich, im Wasserstoffstrome erkalten.

Der Schwefelwasserstoff ist mit Chlorcalcium, der Wasserstoff sorgfältig mit Chlorcalcium und konz. Schwefelsäure zu trocknen.

Feuchter Wasserstoff giebt bei Abwesenheit von Schwefel leicht Sauerstoffverbindungen des Zinks (Hydroxyd, Oxyd), welche weiterhin zu Zink reduziert werden. Dieses verflüchtigt sich und schlägt sich teilweise am Kolbenhalse und am Deckel wieder als Oxyd nieder.

Es können auf diese Weise beträchtliche Verluste entstehen.

Durch die Umsetzung des Ammoniumacetats mit dem Zinksulfid und darauffolgende Hydrolyse können sich ferner nicht unbedeutende Mengen von Zinkhydroxyd bilden. Nun erfolgt zwar durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome Umwandlung aller Sauerstoffverbindungen in Sulfid, aber bei der während der Verdampfung des Schwefels naturgemäfs herrschenden ziemlich niedrigen Temperatur bleibt diese Reaktion selbst bei $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen oft unvollständig.

Die einfachste Methode, Schwefel längere Zeit bei höherer Temperatur einwirken zu lassen, ist das Glühen im Schwefelwasserstoffstrome. Dieses Gas zerfällt bekanntlich beim Erhitzen teilweise in Schwefel und Wasserstoff und gestattet daher eine bequeme Anwendung von Schwefeldampf bei beliebig hoher Temperatur. Zugleich stellt dieser aus Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefeldampf eine außerordentlich reine Form des Schwefels dar, wie man sie aus dem gewöhnlichen kaum durch mehrfache Destillation erhalten kann.

Es erscheint somit empfehlenswert, das Glühen der Sulfide¹ im Wasserstoffstrome unter Zusatz von Schwefel² zu ersetzen durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrome und Vertreiben der letzten Spuren des Schwefels durch Wasserstoff.

Gewichtskonstanz ist meist schon nach einmaligem Glühen erreicht.

Die im folgenden mitgetheilten Versuche zeigen, dafs die Methode in der abgeänderten Form an Genauigkeit der üblichen mindestens gleichkommt.

¹ ZnS, MnS, FeS, PbS, Cu₂S.

² Bei der Prüfung des Schwefels ist die Verdampfung in H₂-Strome vorzunehmen, weil die häufig sich bildenden, aus organischen Verbindungen herrührenden Rückstände von Kohle sonst übersehen werden, indem sie bei Luftzutritt unter Oxydation verschwinden.

Versuche.

Benutzte Lösungen:

Zinkchlorid, 0.1 äqu. norm., durch Auflösen von reinem Zink in überschüssiger Salzsäure dargestellt.

Ammoniumacetat, 1.5 norm., hergestellt durch Neutralisation von Ammoniak mit Essigsäure. (20 ccm verdampften ohne wägbaren Rückstand.)

Schwefelwasserstoffwasser, bei Zimmertemperatur ca. 0.13 m.-norm.

1. Reihe.

Je 90 ccm ZnCl_2 + 100 ccm $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 130 ccm H_2O + 80 ccm H_2S -Wasser wurden im Rundkolben über freier Flamme zwei Minuten lang flott gekocht. Nach dem Absitzen wurde noch heiß durch ein gewöhnliches, rasch laufendes Filter dekantiert, der Rückstand durch ein Trichterchen in ein 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen gegossen, die letzten am Glase haftenden Spuren nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Ammoniak hinzugefügt. Nach dem Abdampfen im Wasserbade wurde das besonders verbrannte Filter, sowie 3 g reiner Schwefel¹ hinzugefügt, darauf bei $120^\circ \frac{1}{2}$ —1 Stunde getrocknet. Dann wurde im Asbestofen im H_2 -Strome zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, bis aller Schwefel verdampft war, zuletzt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde stark geglüht (es sind hierzu große Brenner, z. B. Teclubrenner, nötig).

Nach dem Glühen zeigten die Kölbchen ein sehr verschiedenes Aussehen; bei manchen war das Glas völlig blank, bei anderen stärker oder schwächer weiß beschlagen; erstere Fälle gaben immer übereinstimmende, letztere regelmäfsig niedrigere, auch unter einander stark abweichende Resultate.

Der Wasserstoff war in trockenem Zustande angewandt worden. Der Beschlag trat immer dann auf, wenn nach dem Verdampfen des Schwefels stärker erhitzt wurde. Es wurden erhalten:

0.4397 g ZnS	—	kein Beschlag
0.4396 g „	—	„ „
0.4393 g „	—	„ „
0.4383 g „	—	Beschlag

¹ 20 g davon hinterliessen, im H_2 -Strome geglüht, 0.0002 g schwärzlichen Rückstand.

0.4396 g	ZnS	—	kein	Beschlag
0.4393 g	„	—	„	„
0.4392 g	„	—	„	„
0.4345 g	„	—	Beschlag	
0.4344 g	„	—	„	
0.4394 g	„	—	kein	Beschlag
0.4392 g	„	—	„	„
0.4380 g	„	—	Beschlag	
0.4390 g	„	—	„	
0.4328 g	„	—	„	

Von 14 Versuchen waren also 6 unter Bildung von Zinkoxyd verlaufen und zeigten beträchtliche Verluste. Die Menge des ZnS schwankte zwischen 0.4328 und 0.4390 g, also um 1.4 %. Die anderen 8 Versuche, welche durch das Fehlen des Beschlages schon dem Auge als gelungen erkennbar waren, gaben Resultate, die zwischen 0.4392 und 0.4397 g ZnS schwankten. Die größte Differenz beträgt 0.0005 g = 0.11 %, die größte Abweichung vom Mittel (0.4394) ist 0.0003 g = 0.07 %. Gelingt also die Bestimmung ohne Auftreten eines Beschlages, so sind die Resultate genau, anderenfalls können beträchtliche Verluste (bis zu 1.5 %) entstehen.

Diese Unsicherheit fällt nun bei Anwendung eines Schwefelwasserstoffstromes weg; dies beweist die

2. Reihe.

Fällung und Verdampfen genau, wie bei der 1. Reihe. Beim Trocknen und Glühen fällt jedoch der Zusatz von Schwefel weg. Es wurde im H₂S-Strome 1 Stunde lang, und zwar von Anfang an stark, geglüht. Zuletzt wurde der Schwefelwasserstoff durch 5—10 Minuten mit Hilfe von Wasserstoff verdrängt. Nochmaliges, $\frac{1}{4}$ stündiges Glühen zeigte meist, daß Gewichtskonstanz eingetreten war.

Es wurden erhalten:

0.4392 g	ZnS	—	kein	Beschlag
0.4394 g	„	—	„	„
0.4397 g	„	—	„	„
0.4395 g	„	—	„	„
0.4393 g ¹	„	—	„	„
0.4392 g	„	—	„	„

¹ Die beiden letzten Versuche wurden in Wirklichkeit mit je 40 cem 0.5 norm. ZnCl₂ angestellt und gaben 0.9763 und 0.9760 g ZnS.

Im Mittel 0.4394 g. Die größte Abweichung der einzelnen Versuche von einander beträgt $0.0005 \text{ g} = 0.11 \%$, die größte Abweichung vom Mittel $0.0003 \text{ g} = 0.07 \%$.

Die Mittelwerte der zweiten Reihe und der beschlagfreien Versuche der ersten Reihe stimmen absolut mit einander überein.

Zwei Analysen, im hiesigen kgl. Betriebslaboratorium von Herrn SCHUNKE, der hierin außerordentliche praktische Erfahrung und Übung besitzt, nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, ergaben auf je 150 ccm 0.1 norm. ZnCl_2

0.7297 und 0.7306 g ZnS , auf die im vorstehenden benutzten Mengen umgerechnet, 0.4378 und 0.4385 g, im Mittel 0.4381 g. Gesamtabweichung $0.0007 \text{ g} = 0.16 \%$.

Das um 0.3% niedrigere Resultat erklärt sich wohl daraus, daß aus ziemlich großen Flüssigkeitsmengen (über 1 l) gefällt wurde.

Die Zinkbestimmung durch Abdampfen und Glühen im Schwefelwasserstoffstrome bietet also ohne die geringste Einbuße an Genauigkeit die Annehmlichkeit eines Minimums an Aufwand von Arbeit und Zeit.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1902.