

0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in 4 Versuchen:

- 1) 49,8 CC. Kaliumeisencyanidlösung.
- 2) 50,6 „ „
- 3) 51,2 „ „
- 4) 50,0 „ „

Mittel: 50,4 „ „

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,010805 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Neuntes Capitel.

Z i n k.

a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen zwei Methoden vor, welche mir in Folge des Erscheinens des ersten Theiles dieses Werkes freundlich mitgetheilt wurden. Die erste ist von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen, und die zweite von Herrn Max Schaffner in Moresnet bei Aachen.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblich grüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnequell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist

schon oben S. 69 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung wird im System so dargestellt, dass $\frac{1}{30}$ At. oder 10,977 Grm. Kaliumeisencyanür im Litre enthalten sind. Zur Haltbarmachung dieser Lösung giebt man 200 bis 300 CC. Weingeist vor der Auffüllung bis zur Marke hinzu. Sie hält sich also sehr lange und setzt mit der Zeit nur einen sehr unbedeutenden blauen Absatz auf dem Boden der Flasche ab. Ohne den Weingeistzusatz verändert sie sich so bedeutend, dass sie nach einiger Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt allerdings bei diesem Körper wenig, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wollte man eine empirische Lösung darstellen, so würde diese für jedes Metalloxyd eine andere werden. Hat man aber nur ausschliesslich mit einem Metalle zu thun, wie z. B. auf den Zinkhütten, so steht nichts im Wege, der Lösung eine solche Stärke zu geben, die direct das Zink in Grammen angiebt.

Um die Wirkung dieser Lösung auf Zinksalze genau zu bestimmen, muss man eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte haben. Man kann dazu eine Lösung von reinem Zink, oder eine Auflösung eines Zinksalzes anwenden. Da die Zinklösung selbst zu keinen Bestimmungen gebraucht wird, so ist es nur nothwendig, dass sie einen bestimmten und bekannten Gehalt habe. Am zweckmässigsten ist es, solchen empirischen Lösungen die Stärke von 10 Grm. Substanz auf das Litre zu geben, in welchem Falle das CC. 0,010 Grm. enthält. Auch hier eignen sich die Doppelsalze besonders gut, da sie ein hohes Atomgewicht haben und meistens haltbarer und trockener sind, als das einfache Metallsalz. Das schwefelsaure Zinkoxydkali hat die Formel $KO + ZnO + 2SO_3 + 6HO$ und das Atomgewicht 221,64. Darin ist 1 At. Zink oder 32,53 enthalten, und stellt man die Frage, in welcher Menge des Zinksalzes sind 10 Grm. Zink enthalten, so ist diese $\frac{221,64 \cdot 10}{32,53} = 68,134$ Grm. Löst man 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zu 1 Litre auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in 1 CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Hätte man reinen Zinkvitriol, so würden $\frac{143,53 \cdot 10}{32,53}$ oder 44,12 Grm. zu einem Litre gelöst eine ebenso starke Zinklösung geben.

Von einer solchen Zinklösung wurden 10 CC. abpipettirt und mit der Zehent-Kaliumeisencyanidlösung ausgefällt. Es wurden in drei Versuchen verbraucht:

- 1) 33,4 CC.
- 2) 32,6 „
- 3) 33,8 „

im Mittel 33,26 CC. Bei einer vollkommenen Zersetzung ohne Neben-

wirkung würden diese 33,26 CC. mit $\frac{1}{10000}$ At. Zink oder 0,003253 multiplicirt die Menge des Zinkes geben. Dies beträgt 0,108 Grm., während in 10 CC. obiger Zinklösung nur 0,1 Grm. Zink vorhanden war. 0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, erforderten 125,4 CC. Kaliumeisencyanidlösung. Diese berechnen sich zu 0,508 Grm. Zinkoxyd. Es wird also mehr Kaliumeisencyanid gebraucht, als dem Zink entspricht. Dazu ist aber auch noch ein anderer Grund als das Niederschlagen des Fällungsmittels mit dem Niederschlage selbst Schuld. In einer klaren Flüssigkeit wird die kleinste Spur Eisenoxydul durch Kaliumeisencyanid dadurch angezeigt, dass sich eine lichtblaue Färbung zeigt. Taucht man aber weisses Filtrirpapier in eine solche lichtgebläute Flüssigkeit, so lässt sich nicht wahrnehmen, ob dasselbe bloss mit Wasser oder mit der gebläueten Flüssigkeit genässt ist. Erst mit einem gewissen Grade der Concentration der letzteren kann diese Wahrnehmung erfolgen. Deutlich kornblau zeigt sich aber erst die Reaction, wenn ein Tropfen der Lösung einer Lösung von 13 — 14 Milligrammen Kaliumeisencyanid in ungefähr 80 CC. Wasser auf Filtrirpapier gebracht und Eisenchlortür oder eine sonstige Eisenoxydullösung zugefügt wird. In einer 80 CC. messenden Menge ist demnach die oben angegebene Menge vorhandenes Kaliumeisencyanid (Verdünnung von $\frac{1}{6000}$ oder genauer $\frac{1}{5934}$) als Ueberschuss zu betrachten, da sie die auf weissem Papier schon im nassen Zustande sichtbare Reaction hervorbringt.

Alle diese Nebenverhältnisse verlieren ihren Einfluss, wenn man den Werth der vorhandenen Kaliumeisencyanidlösung nicht nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern durch eine titrirte Zinklösung ermittelt.

Die Methode hat einige Vorzüge und Nachtheile. Ein Vorzug ist es, dass die Zinkerze, welche nur Eisen als fremdes Metall enthalten, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure sogleich können geprüft werden. Eisenoxydsalze geben nämlich mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag und sind deshalb nicht hinderlich, wohl aber muss die Gegenwart von Eisenoxydul vermieden werden. Da der Niederschlag von Zinkeisencyanid in Salpetersäure unlöslich ist, so bietet eine Auflösung des Erzes in Salpetersäure das Mittel zur Vorbereitung des Erzes bis zur Zinkbestimmung dar, indem das Zink gelöst und das Eisen oxydirt wird. Man hat deshalb auch nicht nothwendig das Erz vorher zu glühen, wie es bei der ammoniakalischen Ausziehung nothwendig ist.

Dagegen ist es ein unbestrittener Nachtheil, dass man bei der Fällung selbst in der vollkommen trüben und undurchsichtigen Flüssigkeit gar keine Kenntniss über den Stand und Fortgang der Fällung hat, wenn man nicht einen Tüpfelversuch macht. Es kann dadurch leicht ge-

schehen, dass man die erste Probe überstürzt, und es ist anzurathen, die Zinklösung zu 300 CC. zu verdünnen und zu einer Fällung jedesmal 100 CC. herauszuziehen.

Alle anderen Metalloxyde, ausser Eisenoxyd, werden ebenfalls von dem Kaliumeisencyanid gefällt und müssen vorher entfernt sein. Bei Zinkerzen kommen dieselben übrigens so selten vor, dass man kaum darauf Rücksicht zu nehmen hat. Blei kann durch schwefelsaures Natron gefällt werden, Kupfer kann durch metallisches Eisen gefällt und das gebildete Eisenoxydul mit doppelt-chromsaurem Kali oxydirt werden. Man darf das Eisenoxydul nicht durch übermangansaures Kali oxydiren, da das gebildete Manganoxydulsalz gerade wie das Zink gefällt wird.

b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner.

Das Zink wird in eine ammoniakalische Lösung gebracht und mit Schwefelnatrium, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzatronon bereitet, gefällt. Es ist jedoch unmöglich, direct das Ende der Fällung zu sehen, weil keine Farbe verschwindet, wie bei der Kupferlösung, weil der Niederschlag sich erst nach einiger Zeit absetzt, und endlich weil das neugebildete weisse Schwefelzink sehr durchsichtig ist und schwer zu erkennen ist. Es werden deshalb der ammoniakalischen Zinklösung 4 Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, die zunächst als gelbes Eisenoxyd gefällt werden. Beim Zusatz der Schwefelnatriumlösung aus der Bürette soll so lange Schwefelzink gefällt werden, als Zink in der Lösung ist und der Eisenniederschlag mit seiner gelben Farbe erscheint. Sobald ein Ueberschuss von Schwefelnatrium eintritt, wird das Eisenoxyd in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, und damit wäre die Operation beendigt.

Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand ich jedoch den Uebergang der Farbe des Eisenoxyds in Schwarz äusserst langsam vor sich gehend, und bei einigermaassen bedeutenden Zinkmengen wird der schwarze Schwefeleisenniederschlag so durch das Schwefelzink umhüllt, dass man über das Ende der Operation innerhalb weiter Grenzen unsicher ist. Bis zu quantitativen Bestimmungen bin ich mit dieser Methode nicht gekommen, weil jeder analytischen Prüfung dieser Art die Ermittlung der Erscheinung zur Beurtheilung des Endes der Operation vorgehen muss. Ohne Umschütteln ist keine vollständige Fällung möglich, und hat man einmal beide Niederschläge vermischt, so trennen sie sich nachher nicht wieder. Wenn die Reaction richtig wäre, so müsste gefälltes Schwefeleisen von zugesetzter ammoniakalischer Zinklösung wieder in Eisenoxyd verwandelt werden. Dies geschieht aber nicht, und es ist deshalb anzunehmen, dass örtlich gebildetes Schwefeleisen, bevor noch alles Zink gefällt ist, nicht wieder in Eisenoxyd übergeführt wird.

Anwendung von Eisenoxydulsalzen statt des Chlorids gab dieselben Erscheinungen.

Ich versuchte nun, das Zink mit Ueberschuss von Schwefelnatrium zu fällen und diesen Ueberschuss mit Jodlösung zu bestimmen. Es traten dabei wieder alle die Schwierigkeiten ein, welche im ersten Theile Seite 302 bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs beschrieben wurden. Auch lag in dieser Methode noch eine neue Fehlerquelle. Schwefelnatrium bildet durch Oxydation an der Luft unterschwefligsaures Natron; dieses wird von Jodlösung gemessen, während es das Zink nicht fällt. Es würde also ein Körper in Abzug gebracht werden, der gar nicht zur Wirkung kommen konnte.

Endlich versuchte ich nach einer Andeutung von Kieffer den Schwefelzinkniederschlag unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung zu bestimmen. Ist das Schwefelzink bloss in Wasser aufgeschlämmt, so wirkt die Jodlösung gar nicht, indem sich sogleich Jodstärke bildet. Setzt man Säure zu, so kann man das Verriechen von Schwefelwasserstoff nicht verhindern, und es treten dieselben Unbestimmtheiten ein, die eben erwähnt wurden. Wir haben demnach für lösliche und unlösliche Schwefelverbindungen noch gar keine directe maassanalytische Methode, und es bleibt immer die Nothwendigkeit vorliegend, die Schwefelverbindung durch irgend eine Zersetzung in eine äquivalente Sauerstoffverbindung zu verwandeln, die sich zur Maassanalyse eignet. Dies ist auch bereits dreimal im ersten Theile vorgekommen, nämlich bei der Zinkbestimmung von Schwarz (S. 231), wo Schwefelzink in eine äquivalente Menge Eisenchlorür oder Sulphat verwandelt wurde, und bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Fällung mit arseniger Säure und Messung der nicht gefällten arsenigen Säure (Thl. I, S. 303), und jener durch Eisenchlorid und Chamäleon (Thl. I, S. 229). So ist denn auch die Methode von Schwarz zur Bestimmung des Zinkes die einzige directe und tastfreie Methode zu dieser Analyse. Das Bestreben, kurze und leicht ausführbare Methoden für Techniker anzugeben, ist zu billigen, jedoch demselben nicht auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit nachzuhängen. Wozu dient die leichteste und kürzeste Methode, wenn sie keine sichere Resultate giebt; sie ist ein reiner Zeitverlust und führt zu falschen Schlüssen. Die Methode von Schwarz ist auch nicht so ganz umständlich, als man gewöhnlich glaubt, wenn man sich darauf eingerichtet hat. Sie erlaubt nebeneinander 6 und 8 Analysen fast in derselben Zeit, wie eine einzige zu machen. Zu diesem Zwecke muss man die passenden Gefässe, Trichter, gefaltete Filter aus gutem Papier in genügender Menge vorrätzig haben.

Es dürfte passend erscheinen, diejenigen Modificationen dieser Analyse, welche zu der früher (Thl. I, S. 232) beschriebenen hinzugekommen sind oder von derselben abweichen, hier zu beschreiben. Nachdem man das geglühte feingepulverte Erz mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen hat, fällt man den Auszug mit Schwe-

felammonium. Es ist dies wesentlich leichter als mit Schwefelwasserstoffgas zu fällen, weil man nicht zu jeder Analyse eine Gasentwicklung einzuleiten hat, und das Schwefelammonium bequem im Vorrathe bereiten kann. Dass man einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzugegeben erkennt man leicht, wenn man mit einem eingetauchten Glasstabe auf ein trockenes Bleizuckerpapier abstreicht. Wird diese Stelle schwarz, so ist genügend Schwefelammonium zugesetzt, und man giesst die weisse Flüssigkeit auf ein Filtrum. Das Auswaschen dauert so lange, bis ein ablaufender Tropfen auf dem Bleizuckerpapier keine Färbung mehr erzeugt.

In eine mit ziemlich dickem Glasstopfen versehene Flasche von 6 — 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und etwas Schwefelsäure, wirft das ausgewaschene Filtrum mit dem Niederschlage hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Die Flüssigkeit in der Flasche muss von überschüssigem Eisenchlorid immer gelb gefärbt bleiben. Ist zu wenig Eisenchlorid vorhanden, so lüftet sich der Stopfen und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Beim Öffnen der Flasche ist aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden. Man verdünnt stark mit Wasser und misst das Eisenoxydul mit Chamäleon. Das Filtrum und der herumschwimmende Schwefel hindern nicht die Reaction zu erkennen. Das Verschwinden der rothen Farbe durch das Eisenchlorür findet ungleich schneller statt als durch den Schwefel, so dass kein Zweifel über das Ende der Operation bleibt.

Zehntes Capitel.

S c h w e f e l s ä u r e .

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Bleilösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
122) Wasserleere Schwefelsäure	SO_3	40	0,4 Gr.	0,004 Gr.
123) Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	0,49 „	0,0049 „
124) Schwefelsaures Kali	$SO_3 + KO$	87,11	0,8711 „	0,008711 „
125) Schwefelsaures Natron	$SO_3 + NaO$	71	0,71 „	0,0071 „