

609. Robert Funk: Ueber den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks.

[Mittheilung aus der Physikalisch - technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die kürzlich von Mylius und Fromm¹⁾ mitgetheilten Versuche über die Herstellung von reinem Zink beziehen sich besonders auf die metallischen Verunreinigungen, während die nichtmetallischen Elemente weniger Berücksichtigung gefunden haben. Man weiss allerdings, dass diese Verunreinigungen im Zink relativ gering sind; die meisten Erfahrungen hat man in betreff des Arsengehalts, der sich im gereinigten Zink völlig vermeiden lässt. Dasselbe gilt anscheinend auch vom Phosphor.

Gleichwohl weist der Geruch des aus Zink mit Säure entwickelten Wasserstoffgases auf das Vorhandensein von flüchtigen Wasserstoffverbindungen hin. Schwefel und Kohlenstoff sind diejenigen Elemente, an die man hier zunächst denken muss.

I. Der Schwefelgehalt des Zinks.

Für die Bestimmung der sehr geringen Menge von Schwefel im Zink habe ich mich einer Reaction bedient, welche E. Fischer²⁾ früher in Vorschlag gebracht hat und welche auf der Ueberführung des Schwefelwasserstoffs in Methylenblau durch *p*-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid beruht.

Die grosse Empfindlichkeit der Reaction hebt schon Fischer hervor; ich konnte in 30 ccm Flüssigkeit noch 0.001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und grössere Gehalte durch die intensivere Färbung gut davon unterscheiden, so dass eine colorimetrische Bestimmung für meinen Zweck am Platze erschien.

Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumentheilen einer 2procentigen Zinksulfatlösung und einer $\frac{1}{2}$ procentigen Ammoniaklösung bewährt.

Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: In einem Kölblchen von 200 ccm Inhalt mit aufgeschliffenem Tropftrichter wird das Zink mit Salzsäure in Lösung gebracht; das sich entwickelnde Gas tritt durch ein schräges Pettenkofer'sches Rohr, welches mit 25 ccm des Absorptionsmittels beschickt ist und zum Schutz gegen den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre ein Waschflasche mit Natronlauge trägt.

Nach beendeter Auflösung des Zinks, welche oft lange Zeit in Anspruch nimmt, wird der Inhalt des Rohres in ein kleines, etwa 40 ccm fassendes, cylinderförmiges Standgläschen gegossen, das Rohr

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 144.

²⁾ Diese Berichte 16, 2234.

mit 2 ccm verdünnter Salzsäure ausgespült, und die vereinigte, nunmehr saure Lösung bis auf 30 ccm verdünnt. Darauf versetzt man die Mischung mit 1 ccm einer Lösung von *p*-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1 : 500) und fügt einen Tropfen einer 10procentigen Eisenchloridlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt innerhalb weniger Minuten Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder verändert und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden.

Die käuflich bezogene Salzsäure war niemals ganz frei von schwefliger Säure resp. Schwefelwasserstoff. Zur Reinigung wurde sie mit einer Spur chlorsauren Kalis gekocht, und der Ueberschuss an Chlor durch reines Zink oder durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt.

Die Wirksamkeit des Absorptionsmittels und die Zuverlässigkeit der Methode geht aus einer Reihe von hier nicht mitgetheilten Beleganalysen hervor.

Für die Ausführung der Bestimmungen kommt nun in Betracht, dass, wie ich gefunden habe, das Zink bei der Aufbewahrung im Laboratorium sich stets mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink umkleidet, welche man entfernen muss; es ist daher durchaus nothwendig, das zu analysirende Zink vor dem Versuch mit Salzsäure anzuätzen.

Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab folgende Resultate:

Material	Menge g	Schwefel- gehalt mg	In Millionteln
Zink II von Kahlbaum . . .	22	0.005	0.23
Dasselbe	22	0.0048	0.22
Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtrirt	20	—	—
Zink von Trommsdorff . . .	17	0.003	0.18
Zink von Merck, »absolut chem. rein«	23	—	—
Zink besonders rein von Kahlbaum	24	—	—
Dasselbe gewalzt	22	0.008 ¹⁾	0.36
Zink elektrolytisch gereinigt und sublimirt ²⁾	20	0.002	0.10

¹⁾ Offenbar ist beim Walzen des Zinkstückes die an der Oberfläche haftende Sulfidschicht eingepresst worden.

²⁾ Da sich das Zink wegen seiner grossen Reinheit nur sehr schwierig auflöste, wurde ein Stückchen Platindraht hinzugeworfen.

Man erhält also Werthe für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und $2\frac{1}{2}$ Theilen Schwefel in 10 Millionen Theilen Zink schwanken.

Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren {von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtriren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Es scheint daher, dass Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und dass der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendirte Theile von Zinksulfid zurückgeführt werden muss.

II. Der Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Da der Gehalt der gereinigten Zinksorten an Kohlenstoff nur gering sein kann, so bedarf es scharfer Methoden zur Prüfung.

Herr Fromm hat in der Reichsanstalt versucht, die bei der Eisenanalyse so wirksame Verbrennung auf nassem Wege mit Hülfe von Chromschwefelsäure auf das Zink anzuwenden; technisch ist das Verfahren wohl ausführbar und vielleicht zur Analyse des rohen Metalls zweckmässig; bei der Oxydation des gereinigten Zinks erhielt man stets eine kleine Menge Kohlensäure; es zeigte sich aber bei wiederholten Versuchen, dass es nicht möglich war, das Oxydationsmittel so vollständig von organischen Stoffen zu befreien, wie es für diesen Zweck nothwendig erschien, und darum musste auch dieser Weg aufgegeben werden.

Bei meinen Versuchen wurde ein günstiger Erfolg durch ein Verfahren erzielt, bei welchem die Verbrennung des Zinks durch Sauerstoff unter Vermittlung von Kupferoxyd geschieht.

Ein gewöhnliches starkwandiges Brennrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und etwa 8 cm von diesem Ende entfernt zu einem Winkel von 140° umgebogen. In den kurzen Schenkel füllt man chloresaures Kali, welches durch Schmelzen von jeder Spur organischer Substanz befreit war, und setzt einen losen Asbestpfropfen davor; der längere Schenkel wird bis zur Hälfte etwa mit gekörntem Kupferoxyd beschickt; alsdann folgt das zu verbrennende Zink in einem Porzellanschiffchen oder -Röhrchen, und darauf wieder eine längere Schicht Kupferoxyd.

Man evacuirt das Rohr mit einer Quecksilberluftpumpe und beginnt mit dem Erhitzen. Ist das Zink verflüchtigt, so erhitzt man vorsichtig das chloresaure Kali; in dem Moment, wo Atmosphärendruck im Rohr herrscht, setzt man dasselbe mit einem Pettenkofer'schen Rohr, welches als Absorptionsgefäss dient, in Verbindung.

Als Absorptionsmittel hat sich ausser Barytwasser eine von Dupré und Hake¹⁾ vorgeschlagene 2procentige basische Bleiacetat-lösung bewährt, deren Empfindlichkeit sehr gross ist.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. (1879) 35, 159.

Auch hier wurde die Zuverlässigkeit der Methode durch Beleganalysen erwiesen.

Bei Anwendung genügender Vorsichtsmaassregeln ergaben die Zinkpräparate, welche zur Aufsuchung des Schwefels gedient hatten, beim Verbrennen von 10 g häufig gar keine Trübung der Bleiacetatlösung; bisweilen entstand eine solche; dieselbe war aber so gering, dass sie durch weniger als $\frac{1}{2}$ mg Kohlenstoff hervorgerufen sein musste. Bei Anwendung von Barytwasser blieb die Trübung stets aus.

Es ergab sich ferner, dass in einem weniger reinen kohlenstoffhaltigen Zink (Zink II von Kahlbaum), welches mehrfach umgeschmolzen und durch Asbesttrichter filtrirt worden war, kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass ein etwa vorhandener Gehalt an Kohlenstoff im Zink niemals gelöst, sondern in irgend einer Gestalt darin suspendirt ist, wie man es auch für das rohe Zink öfters gefunden hat.

Es ist also nicht schwierig, Zinkmetall soweit zu reinigen, dass der darin vorhandene Gehalt an Kohlenstoff kleiner ist als 1 : 100000.

Aus meiner Mittheilung geht hervor, dass man auch bei der kürzlich von R. Lorenz¹⁾ empfohlenen Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink keine Verunreinigung des Metalls durch die Kohle der Anode zu fürchten hat.

Endlich ist zu bemerken, dass meine Beobachtungen in Uebereinstimmung sind mit denen von Violette²⁾, welcher fand, dass das aus gereinigtem Zink durch reine verdünnte Säure entwickelte Wasserstoffgas keine merkliche Menge Kohlenwasserstoff enthalte.

Die vorstehende Arbeit ist ausführlicher in der Zeitschrift für anorganische Chemie mitgetheilt.

Ergebniss der Versuche.

1. Schwefel lässt sich im Zink noch nachweisen in einer Verdünnung von 1 : 10 Mill., Kohle noch in einer solchen von 1 : 100000.
2. Die gereinigten Zinksorten des Handels enthalten gewöhnlich Spuren von Schwefel und mitunter Spuren von Kohle.
3. Schwefel und Kohlenstoff sind im metallischen Zink nicht merklich löslich.
4. Zink lässt sich durch Schmelzen und Filtriren von Schwefel und Kohle befreien.
5. Der Geruch des aus Zink mit Säuren entwickelten Gases ist grösstentheils auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

Charlottenburg, im December 1895.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 78. ²⁾ Compt. rend. 77, 940.