

11. Elektrolytische Zinkbestimmung in Magnesiumlegierungen

von A. Cohen.

(4. XI. 42.)

Die Bestimmung des Zinks in Magnesiumlegierungen erfolgte bisher entweder nach *E. Q. Laws*¹⁾ gravimetrisch als Zinkoxyd, oder nach *Galetti*²⁾ titrimetrisch als Zinkhexacyanoferrat(II) oder nach *R. Guérin*³⁾ elektrolytisch in essigsaurer Lösung.

Alle diese Methoden liefern bei reinem Magnesium brauchbare Werte. Sind jedoch merkliche Mengen Zinn, Blei, Eisen, Nickel zugegen, so gelingen obige Bestimmungen erst nach Abtrennung dieser Bestandteile, was einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordert.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass bei Aluminiumlegierungen das Zink aus alkalischer Lösung in reiner Form elektrolytisch abgeschieden werden kann⁴⁾, wurde versucht, dieses Prinzip auf Magnesiumlegierungen zu übertragen. Nach einer der elektrolytischen Schnellmethode für Aluminiumlegierungen analogen Vorschrift würden jedoch bei Magnesiumlegierungen keine brauchbaren Werte erhalten. Fügt man nämlich nach dem Auflösen von 1 g Magnesiumspänen in Schwefelsäure einen Überschuss von 20 cm³ 25-proz. Natronlauge hinzu, so wird der grösste Teil des Zinkions vom abgeschiedenen Magnesiumhydroxyd mitgefällt. Fügt man zu der sauren Magnesiumsulfatlösung einen geringen Laugeüberschuss hinzu, so dass nur ein kleiner Teil des Magnesiumhydroxyds ausfällt, so wird das gelöste Zink quantitativ als Zinkhydroxyd oder Zinkoxyd abgeschieden. Dieser Vorgang könnte dazu verwertet werden, um das Zinkion von der Hauptmenge des Magnesiumions zu trennen.

Am einfachsten gelingt die Abtrennung des Zinks durch Fällung als Zinktetrarhodanomercurat(II), $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Die Fällung des Zinkions erfolgt in stark schwefelsaurer Lösung quantitativ. In schwach saurer Lösung ist die Ausfällung nur dann vollständig, wenn die Zinksulfatlösung mit Magnesiumsulfat gesättigt ist. Die Fällung aus der an Magnesiumsulfat ungesättigten, stark sauren Lösung ist jedoch vorteilhafter, weil dabei viel weniger Magnesiumsalz mitgefällt wird als in der konz. Lösung.

Die Isolierung des Zinks aus dem durch Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Manganion verunreinigten Zinkrhodanomercurat(II) erfolgt zweckmässigerweise durch starkes Ausglühen des abfiltrierten Nieder-

¹⁾ *E. Q. Laws*, *Analyst* **66**, 54 (1941).

²⁾ *Lunge-Berl*, *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, 2. Aufl. 1932, Bd. II.

³⁾ *R. Guérin*, *Z. anal. Ch.* **70**, 195 (1927).

⁴⁾ Vgl. die vorangehende Arbeit.

schlages, Auflösung des Zinkoxyds in Natronlauge und elektrolytische Abscheidung des Zinks aus der alkalischen Lösung.

Beim Auflösen kupferhaltiger Magnesiumproben in Schwefelsäure gehen kleine Mengen Kupfer in Lösung, die mitgefällt und beim Glühen in Kupferoxyd übergeführt werden. Bei längerem Kochen in Natronlauge kann ein kleiner Teil dieses Kupferoxyds in Lösung gehen. Dies lässt sich nach dem Vorschlag von *Bauer* und *Eisen*¹⁾ durch Zusatz von Hydrazinsulfatlösung zur Natronlauge vermeiden.

Arbeitsvorschrift.

1 g Magnesiumspäne werden in 25 cm³ 25 Vol.-proz. Schwefelsäure gelöst. Sind grössere Mengen Kupfer zugegen, so wird nach der Auflösung 10 Minuten lang gekocht und heiss filtriert. Nach Zusatz von 15 cm³ konz. Schwefelsäure wird mit Wasser auf 140 cm³ verdünnt. Ergibt sich ein grösseres Flüssigkeitsvolumen, so nimmt man auf je 30 cm³ der überschüssigen Lösung noch 5 cm³ konz. Schwefelsäure mehr. Nach dem Erkalten versetzt man mit 15 cm³ Fällungsreagens²⁾, hergestellt durch Auflösung von 54 g Quecksilber(II)-chlorid und 70 g Ammoniumrhodanid in 1 Liter warmem Wasser. Bei Zinkgehalten über 0,1% ist die Ausfällung nach einer Stunde beendet.

Der Niederschlag wird durch ein aschefreies Filter filtriert und in einem Porzellantiegel im elektrischen Ofen ausgeglüht, bis der Niederschlag zerfallen ist. Nach dem Erkalten löst man den Zinkoxyd-Rückstand durch Kochen in 10 cm³ 25-proz. Natronlauge. Nach dem Erkalten der Lösung wird verdünnt, durch ein Hartfilter filtriert und aus der Natriumzinkatlösung nach Zusatz von 1—2 cm³ 50-proz. Weinsäurelösung das Zink elektrolytisch abgeschieden.

Bei kleinen Zinkmengen nimmt man für die Auflösung des Zinkoxyds nur 5 cm³ Natronlauge, verdünnt nach der Auflösung auf 25 cm³ und kocht nach Zusatz einer Messerspitze Hydrazinsulfat noch 10 Minuten zur Abscheidung von Kupfer. Bei Zinkgehalten über 2% ist die Reduktion mit Hydrazinsulfat nicht notwendig, da die in Lösung gehenden Kupfermengen kleiner sind als die vom Filtrerrückstand zurückgehaltenen Zinkmengen.

Diese Vorschrift wurde geprüft durch Zusatz verschiedener Mengen reinsten Zinks oder aliquoter Mengen einer Zinktyplösung zu Reinmagnesium und zu einer Magnesiumlegierung mit je 0,3 % Kupfer, Eisen, Nickel, Mangan, Zinn und Blei.

Legierung	Sollwert	% Zink gefunden	% Zink im Filter	% Zink total
Reinmagnesium	→	0,01	—	0,01
	0,11	0,11	—	0,11
	2,01	2,00	0,02	2,02
Magnesiumlegierung mit je 0,3% Cu, Fe, Ni, Mn, Sn, Pb	→	0,02	—	0,02
	0,22	0,21	0,01	0,22
	1,02	1,02	0,02	1,04
	5,02	5,00	0,03	5,03
	10,06	9,93	0,15	10,08

¹⁾ *Bauer* und *Eisen*, Metall und Erz **39**, 100 (1942).

²⁾ Diese Reagenzienmenge reicht zur Ausfällung von 0,1 g Zink.

Aus der nebenstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass bei Magnesiumlegierung mit grösseren Zinkgehalten im Rückstand der Natriumzinkatlösung noch einige Hundertstel-Prozente Zink verbleiben. Bei genauen Analysen erfolgt die Bestimmung desselben durch Extraktion des Filters mit Schwefelsäure und Umfällung mit Natronlauge. Die beiden Natriumzinkatlösungen werden dann vor der Elektrolyse vereinigt.

Bei der direkten Wägung des geglühten Zinkoxyds und Umrechnung auf Zink erhalte man etwas zu hohe Resultate, da dieses stets durch Magnesiumoxyd verunreinigt ist. So wurde z. B. bei einer Magnesiumlegierung mit 8,52 % Zink aus dem Gewicht des Glührückstandes 8,81 % Zink berechnet. Durch Kochen mit Natronlauge konnten 8,41 % Zink herausgelöst werden. Der Filterrückstand enthielt noch 0,11 % Zink.

Es wurde geprüft, ob unter den angegebenen Lösungsbedingungen vom abgeschiedenen Kupferschwamm Zink aufgenommen wird. Zu diesem Zweck wurde der Kupferrückstand von 5 g einer Magnesiumlegierung mit einem Kupfergehalt von 7,55 % und einem Zinkgehalt von 8,52 % abfiltriert, in Salpetersäure gelöst, und nach der elektrolitischen Entfernung des Kupfers und Abrauchen mit Schwefelsäure das Zink im Mikrobecher als Rhodanomercurat gefällt. Der Zinkgehalt des Kupferrückstandes betrug 0,008 %. Er kann daher im allgemeinen vernachlässigt werden. Bei Schiedsanalysen empfiehlt es sich jedoch, den metallischen Rückstand durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu lösen und das Kupfer zusammen mit der Hauptmenge des Zinns und Bleis aus der schwefelsauren Lösung elektrolytisch abzuscheiden. Die Bestimmung erfolgt dann auf dieselbe Weise wie bei Aluminiumlegierungen¹⁾.

Zusammenfassung.

Es wird eine Zinkbestimmungsmethode für Magnesiumlegierungen beschrieben, bei welcher das Zink als Zinktetrarhodanomercurat(II) ausgefällt, durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt und nach Auflösung desselben in Natronlauge elektrolytisch abgeschieden wird.

Die Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgt mit Genehmigung der *Direktion der Metallwerke Refonda A.G.*

Metallwerke Refonda A.G., Zürich.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Publikation.
