

Über Zinksulfhydrat

von

Victor v. Zotta.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag
(Prof. Dr. Maly).

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1889.)

Gegen die Sulfhydrate der Alkalien verhalten sich die Metallsalze der Schwefelammoniumgruppe in der Regel so, dass unter Bildung eines Sulfidniederschlages Schwefelwasserstoff frei wird.

Abweichend davon nimmt Julius Thomsen¹ das Verhalten der Zinksalze an; er sagt, wenn Zinksulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsulfhydrat niedergeschlagen wird, ist die Zersetzung vollständig, der Niederschlag enthält die ganze Zinkmenge und sei wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Thomsen² hat dann auch die Wärmetönung dieser Prozesse untersucht, durch welche er seine Annahme begründet, indem er sagt: „Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Moleküle Schwefelwasserstoff geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat eine um 2160 *c* grössere Wärmetönung, als ein Molekül, was nur von der Bildung des Zinksulfhydrates herühren kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840 *c*, ebenso wie sich Zinkoxydhydrat in Natriumhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst“.

Ich versuchte nun die Existenz des bisher nicht bekannten und nicht analysirten Zinksulfhydrates auf analytischem Wege darzuthun, indem ich an obige Beobachtung Thomsen's die Fällung von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat anknüpfte. Es zeigte sich, dass ein Zinksulfhydrat von der normalen Zusammen-

¹ Berichte d. chem. Gesellschaft 1878, S. 2044.

² Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III. Bd., S. 465.

setzung $\text{Zn}(\text{HS})_2$, wenn überhaupt, jedenfalls nur ganz kurze Zeit bestehen kann, da erstens bei dieser Reaction Schwefelwasserstoff entweicht und anderseits der nun in der Flüssigkeit vorfindliche Niederschlag schon nach kurzer Zeit einen bedeutend geringeren Schwefelgehalt aufweist, als obigem Zinksulfhydrat zukommen würde.

Die Einzelheiten über meine Versuche theile ich in Folgendem mit:

Zunächst wurde festgestellt, dass beim Mischen von Zinksulfatlösung mit Natriumsulfhydrat eine ansehnliche Menge Schwefelwasserstoff frei wird. Zu diesem Behufe wurde die Zinksulfatlösung ungefähr in der Verdünnung, wie sie Thomsen anwendete, d. i. 1 : 30, genommen und mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat in der gleichen Verdünnung zusammengebracht; dabei entwickelte sich sofort Schwefelwasserstoff, der nach einigem Stehen zum Theil entwich. Die Menge desselben wurde annähernd dadurch festgestellt, dass ich das ganze Gemisch (Flüssigkeit und Niederschlag) mit Bromwasser oxydirte, die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid fällte und den schwefelsauren Baryt wog. Dieser schwefelsaure Baryt wurde, selbstverständlich nach Abzug des Theiles, der dem vorhandenen Zinksulfat entsprach, verglichen mit dem Schwefelgehalte einer der angewandten gleichen Menge Natriumsulfhydratlösung. Die Differenz musste dem als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefel entsprechen. Zwei solche Parallelversuche ergaben, dass von dem Schwefel der Natriumsulfhydratlösung ungefähr 20% beim Mischen mit der äquivalenten Zinksulfatmenge entwichen waren; wegen Absorption des Schwefelwasserstoffes wird diese Menge noch grösser zu setzen sein, jedenfalls aber ergibt sich daraus, dass der entstandene Niederschlag nicht $\text{Zn}(\text{SH})_2$ sein kann.

Anderseits wurde in ähnlicher Weise durch Oxydation mit Bromwasser das Verhältniss von Zink und Schwefel in dem Niederschlage festgestellt, welcher beim Mischen von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat entsteht, ohne dass der Niederschlag früher abfiltrirt, getrocknet oder sonst mit ihm etwas vorgenommen worden wäre. Nachdem die Lösung von 1 Molekül Zinksulfat mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat gemischt war, die Mischung betrug 60 cm^3 , hob man nach einigem Stehen von der klaren

Lösung, die frei von Zink war, einen Theil, z. B. 20 cm^3 , ab und bestimmte dessen Schwefelgehalt durch Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Chlorbaryum. Anderseits wurde in dem 40 cm^3 betragenden Reste der Flüssigkeit, welche den suspendirten Niederschlag enthielt, gleichfalls durch Oxydiren der Schwefelgehalt bestimmt. Der Schwefelgehalt des Niederschlages musste somit der Differenz zwischen dem Schwefelgehalte des ganzen erwähnten Restes und jenem eines gleich grossen abgehobenen Theiles der Flüssigkeit entsprechen, wobei natürlich durch Nichtberücksichtigung des Volumens ein kleiner Fehler mit unterlief.

Es sind drei solcher Bestimmungen ausgeführt worden:

- a) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.293 g BaSO_4 , der 40 cm^3 betragende Rest, 0.282 g Zinkoxyd entsprechend, gab 1.644 g BaSO_4 , somit entsprechen dem Niederschlage 1.058 g BaSO_4 . Zink und Schwefel sind daher im Verhältnisse von $1 : 1.31$ Atomen vorhanden.

$$\text{Zn} : \text{S} = \frac{0.282}{81} : \frac{1.058}{233} = 1 : 1.31.$$

- b) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.313 g BaSO_4 , der 40 cm^3 betragende Rest, 0.282 g Zinkoxyd entsprechend, gab 1.665 g BaSO_4 ; es entsprechen somit dem Niederschlage 1.031 g BaSO_4 , und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie $1 : 1.28$.

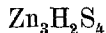
$$\text{Zn} : \text{S} = \frac{0.282}{81} : \frac{1.031}{233} = 1 : 1.28.$$

- c) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.325 g BaSO_4 , der Rest, 0.282 g Zinkoxyd entsprechend, gab 1.745 g BaSO_4 . Dem Niederschlage entsprechen somit 1.095 g BaSO_4 , und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie $1 : 1.35$.

$$\text{Zn} : \text{S} = \frac{0.282}{81} : \frac{1.095}{233} = 1 : 1.35.$$

Im Mittel enthält daher der beim Mischen von Zinksulfat und Natriumsulphhydrat entstehende Niederschlag 1 Atom Zink auf 1.31 Atome Schwefel oder

3 Atome Zink auf 4 Atome Schwefel; derselbe ist entweder als ein (basisches) Zinksulphydrat von der Formel:



aufzufassen oder als eine Verbindung von normalem Zinksulphydrat mit Zinksulfid: $\text{Zn}(\text{SH})_2 + 2\text{ZnS}$. Ein normales Sulphydrat bildet sich auf die angegebene Weise nicht.

Aber auch die analysirte Verbindung ist verhältnissmässig wenig beständig; sie ist es nur innerhalb der noch theilweise mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, wie sich daraus ergibt, dass, obwohl die obigen Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten nach der Bildung des Niederschlages gemacht worden sind, doch immer das gleiche atomistische Verhältniss gefunden wurde. Sie ist aber nicht mehr beständig und existenzfähig gegenüber reinem Wasser; denn wird der Niederschlag des basischen Sulphydrates filtrirt und am Filter gewaschen, bis das Waschwasser keine deutliche Reaction auf Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff mehr gibt, so ist er schon völlig zersetzt, denn ein so ausgewaschener Niederschlag enthielt nach der Oxydation mit Bromwasser Zink und Schwefel im Atomverhältnisse von 1:1.01, war somit bereits reines Zinksulfid.

In der oben citirten Abhandlung theilt ferner Thomsen noch die folgende wichtige Beobachtung mit: „Wenn eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Äquivalent¹ einer Lösung von Natriumsulphydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit“ und weiter: „das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulphydrat ist demnach ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat“.

Bei der Wiederholung dieses Versuches, bei welchem dieselbe Concentration der Lösungen angewendet wurde, wie vorher angegeben ist, wurde die Richtigkeit der Behauptung Thomsen's constatirt, aber beobachtet, dass dabei ebenfalls Schwefelwasserstoff frei wird, und zwar betrug der Verlust durch Ver-

¹ Also auf 1 Molekül ZnSO_4 4 Moleküle NaSH .

flüchtigung bei gewöhnlicher Temperatur wieder ungefähr 20% vom vorhandenen Schwefel.

Bei grösserer Verdünnung erhält man eine opalisirende Lösung auch nach Zusatz von weniger als 4 Molekülen Natriumsulfhydrat. Ich habe gefunden, dass sich der nach Zusatz von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat erhaltene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantation getrennt, in Wasser aufgerührt schon in einer sehr kleinen Menge, etwa dem zehnten Theile von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat auflöst. Schwaches Erwärmen befördert die Lösung.

Eine solche Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Viel weniger beständig ist sie, wenn sie durch Zusatz von 4 Molekülen Natriumsulfhydrat bereitet worden ist; dann setzt sich bei kurzem Kochen Zinksulfid ab. Sie wird auch durch Säuren, Alkalien und durch Salze, z. B. essigsäures Natron, gefällt. Selbst überschüssiges Natriumsulfhydrat bewirkt darin eine Fällung; dies macht erklärlich, warum in einer nur wenig überschüssiges Ätznatron enthaltenden alkalischen Zinkoxydlösung der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag, eine entsprechende Verdünnung vorausgesetzt, bei weiterem Einleiten verschwindet, während dies bei grösserem Überschusse der Lauge nicht der Fall ist.

Die genannte Lösung zersetzt sich ferner nicht bloss beim Kochen, sondern schon von selbst in kurzer Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages, wobei die überstehende Flüssigkeit fast frei von Zink wird. Bei grösserer Verdünnung hält sie sich länger unzersetzt.

Der durch freiwillige Zersetzung entstandene Niederschlag wurde analysirt und dabei vorgegangen wie bei den früheren Analysen.

- a) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung (es wurden 40 cm^3 abgehoben) gaben 0.74 g $BaSO_4$, der 20 cm^3 betragende Rest, 0.282 g Zinkoxyd entsprechend, gab 1.8 g $BaSO_4$; dem Niederschlage entsprechen somit 1.06 g $BaSO_4$. Das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist demnach wie 1 : 1.30.
- b) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.89 g $BaSO_4$, der Rest, 0.282 g Zinkoxyd entsprechend, 20 cm^3 , betragend

1·918 g BaSO₄, dem Niederschlage entsprechen demnach 1·028 g BaSO₄, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·27.

Demnach waren auf 1 Atom Zink im Mittel 1·28 Atome Schwefel enthalten, der Niederschlag hatte also dieselbe Zusammensetzung und scheint identisch zu sein mit dem früher analysirten Zinksulfhydrat.

Durch diese Analyse, welche mit einem Material erhalten wurde, das unter ganz anderen Verhältnissen bereitet war, als der früher analysirte Körper, gewinnt die Annahme, dass man es mit einem Körper von constanter Zusammensetzung zu thun hat, an Wahrscheinlichkeit. In beiden Fällen stimmte durch das Verhältniss von Zink zu Schwefel die Analyse zur Formel Zn₃H₂S₄.

Endlich wurde auch der durch Aussalzen entstehende Niederschlag untersucht, zu welchem Behufe zu der mehrfach erwähnten Lösung Natriumacetat gefügt, der Niederschlag filtrirt und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen wurde. Er löste sich dann, vom Filter genommen im Wasser zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit auf, welche mit Bromwasser oxydirt und auf ihr Verhältniss von Zink zu Schwefel untersucht wurde. Es ergaben sich auf 65 Theile Zink 32·8 Theile Schwefel, wonach der Körper die Zusammensetzung des Zinksulfids hatte. Die Lösung in Wasser ist als colloidale Lösung von Schwefelzink zu betrachten.
