

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure.

2. Die Bestimmung des Zinks.

Von
W. Pilz.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

a) Die Bestimmung des Zinks mit Schwefelwasserstoff.

Die Fällung des Zinks als ZnS ist analytisch sehr von Bedeutung. Bei Verwendung von H₂S treten eine Reihe von Schwierigkeiten und Besonderheiten auf. Deshalb ist die Zahl der darüber veröffentlichten Arbeiten auch sehr groß.

Für eine rasche und vollständige Ausfällung des ZnS in gut filtrierbarem Zustand ist eine Wasserstoffionenkonzentration von pH = 2 bis 3 am besten geeignet¹. Bei kleineren pH-Werten treten Verzögerung und Unvollständigkeit der Fällung ein, während bei höheren Werten der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar wird. Um eine Einhaltung dieser engen Grenzen zu ermöglichen, muß einerseits die Lösung stark verdünnt werden², andererseits hilft man sich durch Pufferung mit Salzen schwacher Säuren.

Eine 0,025 m ZnCl₂-Lösung, die keine größeren Mengen fremder Chloride enthalten darf, ist mit H₂S nicht mehr vollständig fällbar, wenn sie mehr als 1 ml 1 n HCl enthält³. Die höchste Konzentration an Schwefelsäure am Ende der Fällung darf 0,01 n sein⁴.

Um eine geeignete Säurekonzentration einhalten zu können, verwendet man ein Gemisch von Alkali — oder Ammonsulfat — und -bi-

¹ H. A. Fales und G. M. Ware, J. Amer. chem. Soc. **41**, 487 (1919).

² C. E. P. Jeffreys und E. H. Swift, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932). — C. Mayr, Z. analyt. Chem. **92**, 166 (1933). — J. N. Frers, ibid. **95**, 1 (1933).

³ St. Urbasch, Chemiker-Ztg. **46**, 125 (1922).

⁴ W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis. London. 1929. — H. A. Bright, Bur. Standard J. Res. **12**, 383 (1934).

sulfat zum Ansäuern der Lösung⁵. Auch organische Säuren werden häufig verwendet, wie z. B. Ameisensäure⁶, Citronensäure⁷, Monochloressigsäure⁸, Benzolmonosulfosäure⁹, Oxalsäure¹⁰, Gallussäure¹¹ usw.

Es wurde gefunden, daß die Anwesenheit von Filterschleim während der Fällung auffallend stark reaktionsbeschleunigend wirkt¹². Auch treten je nach Säuregehalt mehr oder weniger starke Induktionszeiten auf¹³.

Zur gravimetrischen Bestimmung kommen ZnS, ZnO und ZnSO₄ in Betracht, während zur maßanalytischen Bestimmung die Verfahren von Schaffer¹⁴, Galetti¹⁵ und Kolthoff¹⁶ in Frage kommen.

b) Die Bestimmung des Zinks mit T. T. Na.

Bei der Fällung des Zinks mit T. T. Na kommt es genau so wie bei der Fällung mit H₂S darauf an, die gegebenen pH-Grenzen einzuhalten. Von einer Salzzugabe zur Fällung kann in den meisten Fällen abgesehen werden, da mit dem Reagens genügend Alkali in die Fällungsflüssigkeit gelangt, wobei die durch Bildung von Alkali- bzw. Ammonsalzen der wendeten Säure bedingte Pufferwirkung entsteht.

Wegen der verhältnismäßig engen pH-Grenzen, die bei der Zinkfällung einzuhalten sind, muß bei dem Zusatz von freier Säure besonders sorgfältig verfahren werden. Dabei darf nicht vergessen werden, daß das Fällungsmittel selbst alkalisch reagiert. Wohl ist das Maß der Alkalität aus der Kennzahl¹⁷ bekannt. Jedoch hat sich im Falle der Zinkfällung ein noch genaueres Verfahren der Säurezugabe als günstig erwiesen.

Man stellt fest, wieviel Milliliter der zu verwendenden Säure von der zur Fällung notwendigen Menge T. T. Na neutralisiert werden. Ist dieser Wert bekannt, so ist es möglich, beim Ansäuern der Zn-Lösung diese auf eine ganz bestimmte Azidität zu bringen, ohne eine Störung bei der Zugabe des Fällungsmittels befürchten zu müssen.

⁵ C. E. P. Jeffreys und E. H. Swift, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932).

⁶ W. G. Waring, J. Amer. chem. Soc. **26**, 24 (1904). — G. C. Stone und W. G. Waring, *ibid.* **29**, 262 (1907). — W. Hampe, Chemiker-Ztg. **9**, 543 (1885); vgl. Z. analyt. Chem. **24**, 588 (1885).

⁷ F. Beilstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1715 (1878).

⁸ P. v. Berg, Z. analyt. Chem. **25**, 512 (1886).

⁹ H. Schillinger, Chemiker-Ztg. **36**, 1352 (1912).

¹⁰ A. Carnot, C. R. Acad. Sci. Paris **166**, 329 (1918).

¹¹ E. A. Lewis, Analyst **28**, 93 (1903).

¹² J. N. Frers, Z. analyt. Chem. **95**, 1 (1933).

¹³ St. Gliacelli, Z. anorg. allg. Chem. **55**, 297 (1907).

¹⁴ M. Schaffer, Dinglers polytechn. J. **140**, 114 (1856).

¹⁵ M. Galetti, Bull. Soc. chim. Paris [2] **2**, 83 (1864).

¹⁶ J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **24**, 203 (1927).

¹⁷ E. Gagliardi und W. Pilz, Mh. Chem. **83**, 54 (1952).

Die bei der ZnS-Fällung mit H₂S beobachteten längeren Induktionszeiten¹⁸, die auch bei der Fällung mit Thioformamid auftreten¹⁸, fehlen beim Arbeiten mit T. T. Na. Während bei Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff die Induktionzeit mit abnehmendem pH stark ansteigt, tritt bei Verwendung von T. T. Na eine nennenswerte Fällungsverzögerung nur im pH-Bereich von 6 bis 8 auf. Dosierte man den Säurezusatz so, daß nach Zugabe von T. T. Na die Reaktionslösung genau neutral ist, tritt eine (unvollständige) Fällung erst nach Stunden auf. Unterhalb von pH = 5,5 und oberhalb von pH = 8 betrug die längste beobachtete Induktionszeit 3 Min.

Die Konsistenz der Niederschläge ist je nach dem pH der Reaktionslösung verschieden. Aus saurer Lösung gefälltes ZnS ist kristallin, feinkörnig und gut filtrierbar. Aus alkalischem Medium fällt grobflockiges, mitunter schleimiges Sulfid. Größere Säurekonzentrationen und längeres Kochen der Fällungslösung bewirken Peptisation des Niederschlages (was als eine Vorstufe zur Wiederauflösung angesehen werden kann). Das so erhaltene ZnS läuft durch einen Filtertiegel A 2. Ist in der Lösung aber gleichzeitig etwas Filterschleim vorhanden, resultiert ein gut filtrierbares Sulfid. Auch bei Fällung aus alkalischer Lösung verbessert Filterschleim die Filtrierbarkeit wesentlich.

Um eine quantitative Fällung von ZnS zu erreichen, sind 4 bis 5% mehr als die theoretisch berechnete Menge an T. T. Na notwendig. In der Praxis wird man mit einem größeren Überschuß arbeiten (zirka 30%), der nicht schadet. Die zu fällende Zinklösung darf bis zu 280 mg Zn in 100 ml enthalten.

Experimentelles.

1. Die Fällung aus salzsaurer Lösung.

Fällungsmittel war T. T. Na von KZ = 0,2/45. Die Abgleichung von T. T. Na und zu verwendender Säure geschieht dadurch, daß eine vorgelegte Menge der Säure bei zirka 90° C mit der zu prüfenden Lösung von T. T. Na gegen Methylorange titriert wird. Die orangerote Titerlösung entfärbt sich beim Zusammentreffen mit der Säure sofort unter Bildung von kolloidalem Schwefel. Sind 5 bis 6 Tropfen Indikator zugegen, ist der Umschlag gut sichtbar. Die verwendete HCl war 1 n; 20 ml T. T. Na verbrauchten 4 ml HCl.

Die *Zinklösung* wurde durch Auflösen einer Einwaage von ZnCl₂ in Aqua dest. hergestellt. Der Titer der Lösung wurde durch Fällung von ZnNH₄PO₄ und Auswaage von Zn₂P₂O₇, durch Fällung und Auswaage aus Anthranilat und elektrolytisch kontrolliert. Die Ergebnisse stimmten gut miteinander überein. Die Zinklösung hatte in 10 ml 70,11 mg Zn.

Filterschleim wurde durch Kochen von Filterpapier (*Schleicher und Schüll*, Nr. 597) in Aqua dest. hergestellt. Die *Fällung* wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Zinklösung wurde verdünnt, mit einer gemessenen Menge

¹⁸ Nach einer privaten Mitteilung von E. Gagliardi und R. Pietsch.

HCl (die, wie oben angegeben, gegen das Fällungsmittel eingestellt war) versetzt, nach Angabe mit etwas Filterschleim versetzt, bis zum beginnenden Blasenwerfen erhitzt und mit der bezeichneten Menge T. T. Na gefällt. Es wurde 2 bis 3 Min. gekocht, der Niederschlag kurz absetzen gelassen, auf Papier filtriert und das Filtrat auf Zn mit Kaliumcyanoferrat(II) geprüft. Eine erst nach 10 bis 20 Min. eintretende Trübung wurde hierbei negativ bewertet, da sie auch im Blindversuch erhalten wurde und wahrscheinlich aus Schwefel besteht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Fällung von Zn aus salzsaurer Lösung mit T. T. Na.

Zn mg	HCl 1 n ml ¹⁹	T. T. Na ml	Fäll- volumen ml	Filtrat			Bemerkung
				Aus- sehen	Probe ²⁰	Normalität (Säure)	
70,11	1,0	20	80	klar	—	—	—
70,11	1,5	20	80	klar	—	—	—
70,11	2,0	20	85	klar	—	0,015	—
70,11	2,0	20	85	trüb	+	0,015	ohne Filterschleim
70,11	2,5	20	90	klar	—	0,018	—
112,25	3,0	20	100	trüb	+	—	—
112,25	2,8	20	100	klar	—	0,020	—
112,25	2,9	20	100	klar	+	—	—

Es ist ersichtlich, daß maximal 2,8 ml 1 n HCl auf 100 ml Zinklösung zulässig sind, einer Säurenormalität des Filtrats von 0,02 n entsprechend, um eine quantitative Fällung zu erreichen. Unterläßt man den Zusatz von Filterschleim, tritt bereits bei Anwesenheit von 2 ml HCl so starke Peptisation ein, daß eine Filtration unmöglich wird. Die Zinklösung darf bis zu 3,2 n an KCl sein, bei höherer Salzkonzentration bleibt Zn in Lösung. Kocht man die Fällungslösung länger als 5 Min., so läuft das ZnS schon nach Zusatz von 2,1 ml HCl durch das Filter.

2. Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Säure: 1 n H₂SO₄; 4 ml H₂SO₄ = 20 ml T. T. Na.

Die *Zinklösung* wurde durch Auflösen einer Einwaage an ZnSO₄ · 7 H₂O p. A. in Aqua dest. hergestellt. Der Titer wurde, wie bei der Zinkchloridlösung angegeben, kontrolliert: 10 ml = 68,12 mg Zn.

Die *Fällung* wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei der Abscheidung des Zn aus salzsaurer Lösung. Die Resultate waren ähnlich, so daß auf die Wiedergabe einer Tabelle verzichtet werden kann.

Ein Kolloidwerden von ZnS ist hier weniger zu befürchten als in salzsaurer Lösung. Peptisation tritt erst bei Zusatz von 2 ml H₂SO₄ (ohne Filterschleim) bzw. 2,9 ml H₂SO₄ (mit Filterschleim) auf. Die höchste zulässige Säurenormalität des Filtrats ist 0,02 n. Eine Konzentration bis zu 4,3 n an (NH₄)₂SO₄ stört nicht, wohl aber die Anwesenheit größerer Mengen von Chloriden. So ist die Fällung aus einer Lösung, die an NH₄Cl 0,5 n ist, nicht mehr vollständig.

¹⁹ Die zur Neutralisation notwendige Menge nicht mitgerechnet.

²⁰ Probe mit K₄[Fe(CN)₆] im angesäuerten Filtrat.

3. Fällung aus essigsaurer Lösung.

Säure: 13 n CH_3COOH .

Die *Zinklösung* wurde durch Lösen von $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Aqua dest. hergestellt. Der Titer wurde, wie bei der ZnCl_2 -Lösung angegeben, kontrolliert: 10 ml = 58,38 mg Zn.

Die *Fällung* wurde analog der Abscheidung aus mineralsaurer Lösung vorgenommen. Es treten auch hier keine Besonderheiten auf. Die höchste zulässige Säurekonzentration des Filtrats ist 2,0 n. Die Fällungsflüssigkeit enthält stets kleine Mengen Alkaliazetat (aus der Essigsäure und dem T. T. Na stammend).

Verwendet man an Stelle von T. T. Na jedoch T. T. NH_4 , ist die höchste zulässige Säurekonzentration des Filtrats 1,52 n. Dieser Befund ist wahrscheinlich auf eine Pufferwirkung des entstandenen $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ zurückzuführen.

Die Anwesenheit von zusätzlichem Alkaliazetat wirkt sich ungünstig auf die Konsistenz des Niederschlages aus: je mehr Salz zugegen ist, desto schleimiger und schlechter filtrierbar wird das gefällte ZnS.

4. Fällung aus ammoniakalischer und alkalischer Lösung.

Zur *Fällung* wurden Zinksulfat-, -nitrat-, -chlorid- und -azetatlösungen verwendet. Ein Einfluß des Anions auf das Resultat der Fällung konnte nicht festgestellt werden.

Die *Zinklösung* wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit starker NH_3 - bzw. NaOH-Lösung versetzt, bis sich der zunächst ausfallende Niederschlag wieder löst. Nach Zugabe von etwas Filterschleim wird mit T. T. Na gefällt. Es genügt ein Erwärmen bis zirka 80°C . Dann wird sofort auf Papier filtriert. Zur Filtration von 150 mg ZnS sind 8 bis 10 Min. notwendig. Auch ein großer Überschuß an NaOH oder NH_3 schadet nicht. Die längste hierbei beobachtete Induktionszeit beträgt 3 Min.

Zur Bestimmung des ZnS wurde in allen 4 Fällen das Filter samt Niederschlag bei möglichst niedriger Temp. verascht und dann bei 1000° zu ZnO verglüht, das ausgewogen wurde.

Tabelle 2. Beleganalysen: Fällung des Zn mit T. T. Na aus mineralsaurer, essigsaurer und alkalischer Lösung

Gegeben Zn mg	Gefunden Zn mg	Fehler		Bemerkung Fällungs- bedingung
		mg	%	
112,6	112,8	+ 0,2	+ 0,17	HCl
121,1	121,4	+ 0,3	+ 0,20	HCl
61,0	60,9	- 0,1	- 0,16	H_2SO_4
208,0	208,0	0,0	0,00	H_2SO_4
195,2	195,0	- 0,2	- 0,10	CH_3COOH
231,5	231,5	0,0	0,00	CH_3COOH
162,0	162,2	+ 0,2	+ 0,13	NaOH
260,0	259,5	- 0,5	- 0,20	NaOH
77,9	77,8	- 0,1	- 0,13	NH_3
244,0	244,0	0,0	0,00	NH_3

5. Maßanalytische Bestimmung des gefällten ZnS.

Die einzige direkte maßanalytische Bestimmung des Zinks, die ohne Tüpfeln ausgeführt werden kann, wurde von *W. H. Cone* und *L. C. Cady*²¹ angegeben. Die Methode wurde von *Kolthoff*¹⁶ verbessert.

Die schwefelsäure Zinklösung, die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthalten soll, wird mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, das noch 150 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im Liter enthält, gegen Diphenylamin (als Redoxindikator) bei 50 bis 60° titriert. Bei richtiger Ausführung tritt ein Farbumschlag von blau bzw. violett nach hellgrün ein. Der Umschlag ist bei der angegebenen Temperatur sehr scharf.

Um diese Methode auf das gefällte ZnS anzuwenden, wurde dieses mit heißer, zirka 2 n Schwefelsäure vom Filter gelöst. Die Lösung war von anwesendem Schwefel trüb. Eine Titration schlug, obwohl alle Bedingungen genauest eingehalten wurden, fehl. Schon die ersten Tropfen der Titerlösung bewirkten die charakteristische hellgrüne Färbung, die erst am Umschlagspunkt auftreten sollte.

Dieser Befund wurde auf die Anwesenheit kleiner Mengen von H_2S in der Zinklösung zurückgeführt. Deshalb wurde vor der Titration kräftig gekocht. Wenn das Sieden der Lösung auf 20 Min. ausgedehnt wurde²², färbte sich zwar die Zn-Lösung auf Titerzugabe blauviolett, jedoch war ein Umschlag nicht festzustellen.

Dieses Verhalten kann nur durch das Entstehen niedriger Oxydationsstufen des Schwefels erklärt werden²³.

Tabelle 3. Beleganalysen: Maßanalytische Bestimmung des mit T. T. Na gefällten ZnS.

Zn gegeben mg	Zn gefunden mg	Fehler	
		mg	%
158,5	158,6	+ 0,1	+ 0,06
76,5	76,5	0,0	0,00
98,3	98,6	+ 0,3	+ 0,31
140,9	140,6	— 0,3	— 0,23
238,8	238,3	— 0,5	— 0,21

Tatsächlich gelangt man zu befriedigenden Ergebnissen, wenn man die zu titrierende Lösung vorher mit einigen Millilitern kalt gesättigtem Bromwasser versetzt und dann 5 Min. stark kocht²⁴. Auf diese Weise läßt sich das ZnS rasch und sicher bestimmen.

Lösungen. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung: Man löst soviel des käuflichen Salzes in Aqua dest., daß eine zirka 0,3 n Lösung entsteht. Dazu fügt man noch pro 1000 ml 150 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Zur Einstellung bedient man sich einer ZnSO_4 -Lösung, deren Titer gravimetrisch bestimmt wurde. Zur Kontrolle scheidet man aus einer bestimmten Menge der Zn-Lösung Zn elektrolytisch ab und bringt met. Zn zur Auswaage

²¹ *W. H. Cone* und *L. C. Cady*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 356 (1927).

²² In der Zn-Lösung war kein H_2S mehr nachweisbar.

²³ *W. Boller*, Diss. Zürich, S. 32 (1915), durch *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 524. 1943.

²⁴ Darüber wird demnächst ausführlich berichtet werden.

(Kontrolle des Zn-Titers). Dieses Zink löst man mit zirka 2 n heißer Schwefelsäure von der Elektrode ab und titriert die entstandene $ZnSO_4$ -Lösung nach Zusatz von einigen Gramm Ammonsulfat mit dem $K_4[Fe(CN)_6]$ -Titer [Kontrolle des Kaliumcyanoferrat(II)-Titers].

Es ist darauf zu achten, daß das Volumen der zu titrierenden Lösung annähernd gleich groß dem Volumen der später zu bestimmenden Zinklösungen ist.

Indikator: 1%ige Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Für eine Bestimmung verwendet man 5 Tropfen.

6. Arbeitsvorschrift.

Man neutralisiert die zu bestimmende Zinklösung, die nicht zu stark sauer sein soll, mit Ammoniak gegen Methylorange (oder bis eine bleibende Fällung auftritt) und versetzt mit Säure bis zu den angegebenen Grenzen. (Man beachte die alkalische Reaktion des Fällungsmittels!) Nach Zusatz von Filterschleim fällt man mit T. T. Na, erwärmt, läßt einige Min. kochen und filtriert nach kurzem Absitzen. Es ist ohne Einfluß auf die Bestimmung, ob man das Fällungsmittel zur kalten oder zur bereits erwärmten Lösung fügt. Arbeitet man in saurer Lösung, ist die Fällung beendet, wenn die anfänglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Bei Fällung in alkalischer Lösung erwärmt man nur einige Min. auf zirka 80° . Das Filtrat muß gelb gefärbt sein (vom Überschuß des Fällungsmittels), sonst war zu wenig T. T. Na anwesend. Der Niederschlag wird in allen Fällen mit einer 0,1 n warmen Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ gewaschen.

Zur gravimetrischen Bestimmung bringt man Filter samt Niederschlag in einen Porzellantiegel, verascht bei möglichst niedriger Temperatur und verglüht schließlich bei 1000° ; ausgewogen wird ZnO.

Zur maßanalytischen Bestimmung löst man das ZnS mit zirka 2 n heißer Schwefelsäure vom Filter, gibt 3 bis 5 g Ammoniumsulfat zu und kocht unter Zusatz von einigen Millilitern Bromwasser, bis alles Br sicher vertrieben ist, was zirka 5 Min. dauert. Dann versetzt man mit 5 Tropfen Diphenylamin-Indikator und titriert bei 50 bis 60° , wie bei *Kolthoff* angegeben ist.

Zusammenfassung.

Als zweites Glied in der Reihe der Untersuchungen über die Fällbarkeit von Schwermetallionen mit Trithiokohlensäure wird die Fällung des Zinks beschrieben. Die Einstellung einer günstigen Wasserstoffionenkonzentration gelingt leichter als bei Verwendung von Schwefelwasserstoff. Als maximale Säurenormalität des Filtrats sind zulässig: bei HCl 0,02 n, bei H_2SO_4 0,02 n, bei CH_3COOH 2,0 n. Bei Fällung in alkalischer Lösung schadet weder ein großer Überschuß an NaOH, noch ein solcher an NH_3 . Die erhaltenen Niederschläge sind, sofern sie in Gegenwart von Filterschleim gefällt wurden, gut bis mittelmäßig filtrierbar und auswaschbar. Die Möglichkeit einer maßanalytischen Bestimmung des gefällten ZnS wird untersucht. Eine Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt, Beleganalysen werden beigebracht.