

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 173—176

Aufsatzteil

10. Juli 1917

Maßanalytische Zinkbestimmung.

Von J. W. SPRINGER, Assistent im chem. Laboratorium Dr. L. Pollak in Aussig a. E.
(Eingeg. 26./5. 1917.)

Für die Bestimmung des Zinks in Erzen, Legierungen usw. ist eine Reihe von Methoden in Anwendung, welche teils auf maß-, teils auf gewichts- und elektroanalytischer Grundlage aufgebaut sind, von welchen aber hauptsächlich die volumetrischen, besonders die nach Schaffner und Galetti mit ihren Modifikationen und in neuerer Zeit auch die Kaliumcyanidmethode nach Prof. E. Rupp sowie die jodometrische Bestimmung von E. Rupp und A. Schmidt in Anwendung kommen.

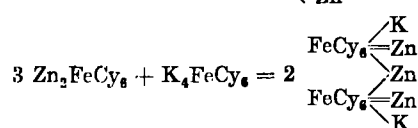
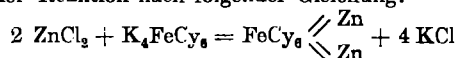
Die Schwefelnatriummethode nach Schaffner (Dingl. pol. J. 150, 114 [1856]) wird wohl in ihrer Urvorschrift gegenwärtig wenig oder gar nicht mehr angewandt, da sie Fehlerquellen in sich birgt, und zwar insofern, als der sicheren Beseitigung von Kupfer, Cadmium und Mangan nicht genügend Rechnung getragen ist, und auch das vom Eisenhydroxyd eingeschlossene Zink unberücksichtigt bleibt. Außerdem gestattet wohl die Anwendung von Eisen als Indicator in der Titrierflüssigkeit auch keine einwandfreie Angabe verbrauchter Kubikzentimeter Schwefelnatriumlösung.

Es wurde deshalb darauf hingearbeitet, diese Fehler nach Möglichkeit zu beseitigen. Dies führte zu den jetzt allgemein angewandten Methoden, bei welchen das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung mit Natriumthiosulfat oder bei Gegenwart von Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, und weiter das Mangan mit geeigneten Oxydationsmitteln wie Brom, Wasserstoffsuperoxyd usw. bei der Fällung des Eisens beseitigt wird. Als Indicator wird allgemein sogenanntes Polkapapier oder Bleicarbonatpapier verwendet, mit welchem der Reaktionsendpunkt oder Überschuß von Schwefelnatrium durch Bildung von Bleisulfid erkannt wird.

Obwohl diese Methode allen analytischen Anforderungen gerecht wird, sind Differenzen bei gleicher Probe zwischen den Zinkbefunden verschiedener Laboratorien bis zu 1% und darüber zu verzeichnen, was wohl auf Unregelmäßigkeiten in der Arbeitsweise zurückzuführen ist. So ist dem Zinkanalytiker bekannt, daß schon ungleiche Mengen von Ammoniak oder dessen Salzen zwischen Titer und Probe, oder schlechtes Bleipapier unregelmäßige Werte geben; auch nicht ganz verkochtes Brom bietet beim Tüpfeln Schwierigkeiten. Andererseits ist die Anwesenheit von Brom, besonders bei stark manganhaltigen Erzen erwünscht, da man sonst Gefahr läuft, daß sich nach einiger Zeit im Eisenfiltrat Mangan ausscheidet. Man hilft sich hier einfach in der Weise, daß man, nachdem bei der Oxydation mit Brom die Lösung klar geworden ist, ohne weiter zu verkochen mit Ammoniak fällt und, um gleichmäßige Tüpfelflecke zu erzielen, dem Titer etwas Bromwasser zusetzt.

Zieht man noch in Betracht, daß zur Beurteilung der Gleichmäßigkeit der Bleisulfidflecken ein gutes Auge erforderlich ist, so erscheint es ohne weiteres klar, daß für eine derartige Bestimmung nur ein gut geübter Analytiker in Frage kommt.

Weniger Übung erfordert die Kaliumferrocyanidmethode nach Galetti (Bll. Soc. Chim. [2] 2, 83 [1864]). Diese beruht nach De Konink und E. Prost (Angew. Chem. 9, 460 [1896]; Riv. chim. analyt. appl. 5, 423 [1897]) auf Umsetzung des Zinks zu Ferrocyanzink in erster Phase und zu einem Doppelsalz im weiteren Verlaufe der Reaktion nach folgender Gleichung:



Die Titration wird in essigsaurer oder weinsaurer ammoniakalischer, auch in salzsaurer Lösung ausgeführt, und der Überschuß von Ferrocyanalkalium mit Ferrichlorid, Kupfer, Urannitrat oder Ammonmolybdatlösung als Indicator erkannt.

Am geeignetsten und weitestverbreiteten ist das Arbeiten in weinsaurer ammoniakalischer Lösung (Giudice, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 41, 489 [1882]; Bragard, Inaug.-Dissert., Berlin 1887; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 46, 100 [1887]). Das Eisen, welches hierbei in Lösung bleibt, wirkt beim Überschuß an Ferrocyanalkalium durch Tüpfeln in eine verdünnte Essigsäure infolge Bildung von Berlinerblau als Indicator.

Bei Anwesenheit von Mangan wird diese Methode unzulänglich, ebenso wie die Arbeitsweise Moldenhauers (Chem.-Ztg. 13, 1220 [1889]), das Zink in ammoniakalischer Lösung ohne vorherige Entfernung des Eisens zu titrieren. Derselbe Verfasser hat seine Methode deshalb in der Weise erweitert, daß er das Zink gemeinsam mit dem Mangan bestimmt und letzteres besonders ermittelt in Abzug bringt, oder aber auch das Mangan vor der Titration mit Ferrocyanalkalium als Phosphat fällt (Chem. Ztg. 15, 223 [1891]).

Letztere Methode ist nach L. Blum (Z. f. analyt. Chem. 31, 60 [1892]) zu verwerfen, da Manganphosphat in chlorammonhaltiger Lösung löslich ist; Blum schlägt daher Oxydation des Mangans mit Brom und Fällung mit Ammoniak vor.

Als weitere maßanalytische Zinkbestimmung wäre die nach E. Rupp (Chem.-Ztg. 34, 121 [1910]) und nach E. Rupp gemeinsam mit A. Schmidt zu erwähnen. Erstere beruht auf Umsetzung des Zinks zu komplexem Zinkcyanalkalium und Erkennen des Reaktionspunktes durch Bildung einer Zinkcyanidtrübung; letztere auf der Oxydierbarkeit des Ferrocyanalkaliums mit Jod in quantitativen Verhältnissen. Beide Methoden gelten als sehr genau (vgl. die Arbeiten von W. D. Treadwell in der Chem.-Ztg. 38, 1230 [1914]; von H. Grossmann und L. Höltner in der Chem.-Ztg. 34, 181 [1910]).

Eine Methode, welche in kürzester Zeit und mit gutem Erfolge im hiesigen Laboratorium, insbesondere als Kontrollanalyse und für Proben, bei denen das Zink schnell bestimmt werden soll, schon längere Zeit angewandt wird, stützt sich auf den Vorschlag L. Blums, die Titration bei Gegenwart von Mangan nach vorheriger Oxydation mit Brom in ammoniakalischer Lösung vorzunehmen.

Um den Genauigkeitsgrad dieser Methode zu prüfen, wurden folgende Versuche unternommen:

Für die Arbeiten wurde eine Kaliumferrocyanidlösung nach Galetti enthaltend 32,49 g K_4FeCy_6 im Liter sowie chemisch reines Zink angewandt. 0,25 g dieses Zinks, so wie es in seiner Menge gewöhnlich als Titer gegenüber der Erzeinwaage verwendet wird, entsprechen 24,9 ccm dieser Lösung. Die Titration bzw. Einstellung der Lösung wurde in der Weise vorgenommen, daß die 0,25 g Zink, in 5 ccm Salzsäure gelöst, mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt und mit 25 ccm Ammoniak zum Sieden erhitzt wurden, worauf mit der Kaliumferrocyanidlösung titriert wurde, bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit in eine essigsäure Eisenchloridlösung (0,05 g Fe_2Cl_6 , 10 ccm $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ auf 100 ccm) gebracht, den Überschuß von Ferrocyanalkalium durch Berlinerblaureaktion anzeigte. Einer weiteren 0,25 g Zink enthaltenden Lösung wurden in wechselnden Mengen Eisen in Form von Chlorid zugesetzt, wie vorher ammoniakalisch gemacht und wieder titriert. Auch hier war der Kaliumferrocyanidverbrauch gleich 24,9 ccm Lösung. Das Eisen als Hydrat hatte demnach in keiner der vorgenommenen Proben eine hinderliche Wirkung auf die Ferrocyanzinkbildung, obwohl vorausgesetzt werden muß, daß das bei der Hydratbildung mechanisch eingeschlossene Zink der Ferrocyanzinkbildung entzogen wird.

Um sicher zu gehen, daß das eingeschlossene Zink tatsächlich quantitativ in Reaktion tritt, wurde der Zinkgehalt eines Eisenniederschlags unter normalen Verhältnissen bestimmt und zur Titration gebracht.

Die Lösung mit 0,25 g Zink und 0,1 g Eisen als Chlorid, entsprechend dem mittleren Gehalt an Roh- und Röstblenden, wurde wie bei der Schwefelnatriummethode mit Ammoniak behandelt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Eisenhydrat wurde wieder zurückgespült, abermals mit Ammoniak behandelt, filtriert und dies Verfahren nochmals wiederholt.

Das so im Filtrat enthaltene Zink ist dasjenige, welches bei der Verdünnung des Ammoniaks beim Waschen auf dem Filter als Hydrat zurückbleibt und hier für diese Methode nicht weiter in Betracht kommt, da der Niederschlag nicht von der Zinklösung getrennt wird.

Das Eisenhydroxyd wurde nun in Salzsäure gelöst, entsprechend verdünnt, wieder mit Ammoniak gefällt, filtriert und dieser Vorgang ebenfalls nochmals wiederholt. Das nun jetzt im Filtrat vorhandene Zink ist das vom Niederschlag eingeschlossen gewesene und wurde gewichtsanalytisch als Sulfid zu 0,0081 g Zn gefunden (= 3,24% der angewandten Gewichtsmenge Zink von 0,25 g).

Ein nun auf gleiche Weise dargestellter Eisenniederschlag wurde mit Wasser auf gleiches Volumen wie bei der Titerstellung gebracht, 10 ccm Kaliumferrocyanidlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Zinklösung (5 g auf 500 ccm) zurücktitriert. Ein weiterer Niederschlag von gleicher Gewichtsmenge, aber ohne Zink, wurde bei gleichem Volumen ebenfalls mit 10 ccm Kaliumferrocyanidlösung zum Sieden erhitzt und mit Zinklösung zurücktitriert. Beide Titrations ergaben:

Eisenniederschlag ohne Zink + 10 ccm K_4FeCy_6 10,00 ccm Zn-Lös.
Eisenniederschlag mit Zink + 10 ccm K_4FeCy_6 9,19 ccm Zn-Lös.
Demnach verbrauchte Menge Kaliumferrocyanidlösung 0,81 ccm.

Dies entspricht 0,0081 g Zink oder 3,24% der angewandten Zinkmenge von 0,25 g.

Zur Kontrolle wurde auch noch das Filtrat dieses bei Gegenwart von 0,25 g Zink erzeugten Eisenniederschlags titriert und folgendes gefunden:

0,25 g Zink (Titer) 24,9 ccm K_4FeCy_6
Filtrat 24,1 ccm K_4FeCy_6
Demnach verbrauchte Zinklösung 0,8 ccm,

entsprechend 0,008 g Zink oder 3,2% der angewandten Zinkmenge.

Vorstehende Resultate decken sich demnach bis auf kleine Differenzen, die als Analysenfehler zu bezeichnen sind. Daraus ist zu ersehen, daß das vom Eisenhydrat eingeschlossene Zink an der Ferrocyananzinkbildung quantitativ teilnimmt, und demnach in dieser Beziehung kein Fehler auftreten kann.

Gleiche Versuche wurden nun auch bei Gegenwart von verschiedenen Mengen Mangan vorgenommen, und nur vor der Fällung mit Ammoniak eine genügende Menge Bromwasser zugesetzt, was bei Anwendung dieser Methode auf Erze überhaupt notwendig ist, da auch noch die Sulfide bzw. der Schwefelwasserstoff von der Kupfer-, Blei- und Cadmiumfällung zerstört werden müssen.

Die erhaltenen Ergebnisse waren dieselben, und es hatte demnach auch das Mangan und Brom keinerlei hinderliche Wirkung auf die Ferrocyanalkium-Zinkreaktion.

Nach dieser Methode wurden von vielen Erzen, teils manganfreien, teils manganhaltigen, Untersuchungen vorgenommen. Wie die nachstehenden Ergebnisse zeigen, wurde mit der genau ausgeführten Schaffner'schen Modifikation gut übereinstimmende Resultate erhalten. Hierzu muß bemerkt werden, daß hierbei die größte Spannweite der Differenz mit der Schwefelnatriummethode angegeben ist.

	Na_2S -Methode	K_4FeCy_6 -Methode
Erz (manganhaltig)	45,07%	45,04% Zn
Erz (ohne Mangan)	35,15%	35,10% „
Geröstetes Erz (manganhaltig)	46,99%	46,95% „
Geröstetes Erz (ohne Mangan)	31,59%	31,66% „

Ausführung des Verfahrens: 2—5 g des gut vorbereiteten Durchschnittsmusters werden in einem entsprechenden Kochbecher mit 20—25 ccm konz. Salzsäure übergossen, auf dem Sandbad oder Drahtnetz erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, und unter Zusatz von 10—25 ccm Salpetersäure weiter erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Sodann wird nach Entfernung des Uhrglases bis zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure durchfeuchtet und nochmals eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen. Nun wird mit 20—50 ccm Salzsäure aufgenommen, in einen 250 oder 500 ccm Kolben gespült, auf etwa 200 bis 400 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, um einer vollständigen Lösung sicher zu sein, und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung kalt geworden, und Sättigung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke des Kolbens auf, schüttelt gut durch und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm in einem Kochbecher mit Bromwasser behandelt, erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist, mit 25 ccm Ammoniak das Eisen und Mangan gefällt und wieder bis zum Sieden erhitzt. Bei Beginn des Siedens wird von der Flamme

weggenommen und mit der eingangs erwähnten Kaliumferrocyanidlösung titriert, bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit in die genannte essigsäure Eisenchloridlösung getüpfelt durch Blaufärbung den Überschuß von Ferrocyanalkium anzeigt; hierbei ist zu beachten, daß das Volumen der zu titrierenden Lösung annähernd gleich der des Titers ist.

Die Titerstellung wird in der schon beschriebenen Weise durchgeführt, indem man 0,25 g chemisch reines Zink in 4—5 ccm Salzsäure (entsprechend der Probe) löst, mit 25 ccm Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und titriert.

Um die Zeit zur Ausführung dieser Methode noch etwas zu verkürzen, wurde versucht, die salz-salpetersäure Lösung nach vollständigem Aufschluß des Erzes direkt zu verwenden. Es wurde hierbei in der Weise vorgegangen, daß nach entsprechender Neutralisation der auf rund 200—400 ccm verdünnten Lösung mit Ammoniak (um die Salpetersäure unwirksam zu machen) nach dem Wiederansäuern mit 20—40 ccm Salzsäure Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, oder aber auch mit Schwefelammon versetzt wurde, so daß die Lösung noch sauer bleibt.

Auch kann man natürlich auch den Aufschluß wie bei der Schwefelnatriummethode vornehmen und die schwefelsäure Lösung in dem Kolben mit Natriumthiosulfat behandeln.

Die nach diesen beiden Arbeitsweisen erhaltenen Resultate waren ebenso genau wie die nach der zuerst angegebenen Vorschrift. [A. 58.]

Über eine Knallgasexplosion in der Stahlflasche.

Von LOTHAR WÖHLER, Darmstadt.

(Eingeg. 29. 5. 1917.)

Infolge einer Knallgasexplosion in der mit Wasserstoff gefüllten Stahlflasche nach ihrer Auffüllung mit Sauerstoff, welche sich im Jahre 1902 mit schwerem Sach- und Personenschaden ereignete¹⁾, wurde die schon damals vielfach benutzte Einrichtung der Links- bzw. Rechtsgewinde für die Flaschenventile, Reduzierventile, die Anschlußmutter der Füllbügel und Verschlußmutter der Flaschenventile je nach dem Gasinhalt auch polizeilich angeordnet. Explosionen von Stahlflaschen mit komprimierten und insbesondere verflüssigten Gasen durch physikalische Ursachen werden trotzdem freilich auch seither noch häufig beobachtet, sei es durch Aufplatzen der Flaschen infolge Überbeanspruchung des Materials oder durch fehlerhafte Stellen desselben, sei es insbesondere bei Sauerstoffflaschen durch Ausbrennen der organischen Bestandteile der Reduzierventile²⁾ infolge Selbsterhitzung bei Öffnung der Flasche mit plötzlicher Druckvergrößerung im Ventil. Die gefährlichen Knallgasexplosionen aber wurden seither durch die genannten Einrichtungen mit Sicherheit verhütet.

Das scheint jetzt als Folge der großen Ansprüche an die Industrie und der damit verknüpften Lockerung der strengen Vorschriften anders werden zu wollen, wie mehrere Fälle in letzter Zeit gelehrt haben, deren einer in Köln beobachtet wurde infolge Einfüllung von Sauerstoff in Wasserstoffflaschen oder umgekehrt, deren anderer im Eisenbahn-Werkstättenamt Darmstadt mit noch größerem Personen- und Sachschaden verlief und deshalb zur allgemeinen Warnung mitgeteilt werden soll.

In eine leere Sauerstoffflasche war seitens des liefernden Werkes durch eine Reihe von Unterlassungen und Versehen Wasserstoff eingefüllt worden. Der Irrtum wurde vom Verbraucher erkannt, die Flasche zurückgeschickt, und nunmehr wurde, ohne den Wasserstoff ganz oder überhaupt wieder zu entleeren, Sauerstoff darauf gefüllt. Bei der Verwendung dieses Gasgemenges trat dann die furchtbare Explosion ein, welche drei Arbeiter tötete, mehrere schwer und leicht verletzte. Die Stahlflasche von 40 l = 6 cbm Gasinhalt wurde in ganz kleine Stücke zerrissen. Von wenigen größeren war das Flaschenstück mit der verstärkten Brust von etwa Handbreite und -länge das größte; es wurde 100 m weit geschleudert. Durch die Gewalt der Explosion wurden fast alle Fensterscheiben des Werkstättenamts zertrümmert, die beiden Türen hinausgedrückt, durch die Flaschenstücke die Wasser-, Luft- und Heizleitungen sowie die elektrischen Leitungen durchschlagen. Eine neben der explodierten Flasche stehende eben entleerte andere Sauerstoffflasche von 40 l wurde in der Mitte durchgerissen und stark nach innen eingedrückt. Der eiserne Wagen, auf dem die beiden Flaschen lagen, war vollständig in kleine Stücke zerrissen, die Wände der Halle waren stark be-

¹⁾ R u s s i g, Angew. Chem. **15**, 717 [1902]; W i s s, Z. f. kompr. u. verfl. Gase **6**, 13 [1903].

²⁾ Vgl. z. B. A. L a n g e, Angew. Chem. **15**, 1307 [1902].