



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Zink

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

man die Perle längere Zeit in die obere Reduktionsflamme, so gelingt es, das Kobalt schließlich zu Metall zu reduzieren, wodurch die Perle wie bei Nickel grau wird.

Am Kohlensodastäbchen geben die Kobaltverbindungen graues, magnetisches Metall, das mittels eines magnetischen Messers, wie in der Einleitung, S. 45, geschildert, von der Kohle getrennt und auf Filterpapier in Salzsäure gelöst und getrocknet wird. Das Papier wird hiebei blau gefärbt (Unterschied von Nickel). Fügt man dann Natronlauge hinzu und setzt es der Einwirkung des Bromdampfes aus, so entsteht schwarzes Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Zink Zn. At.-Gew. = 65.38.

Ordnungszahl 30, Dichte 7.1, Atomvolumen 9.2, Schmelzpunkt 419° , Siedepunkt 916° , Wertigkeit 2, Normalpotential $E_h \text{Zn}/\text{Zn}'' = -0.76$.

Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt (ZnCO_3), isomorph dem Calcit (CaCO_3) usw.; Kieselzinkerz ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz (ZnO), hexagonal, und Franklinit $[(\text{Fe}, \text{Mn})_2 \text{O}_4]$ ($\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$), regulär.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (ZnS), regulär, tetraedrisch-hemiedrisch. Das Schwefelzink ist isodimorph:

Blende gruppe (regulär, tetraedr.-hemiedr.)	Wurzitgruppe (hexagonal, rhomboedr.-hemiedrisch)
Zinkblende	ZnS
—	CdS
Manganblende ...	MnS
Troilit	FeS
—	NiS
—	NiAs
—	NiSb
Wurzit	ZnS
Greenockit	CdS
—	MnS
Magnetkies	FeS
Haarkies	NiS
Rotnickelkies	NiAs
Breithauptit	NiSb

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca. 200° ist es so spröde, daß es pulverisiert werden kann, bei $110-150^{\circ}$ ist es duktil und läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen.

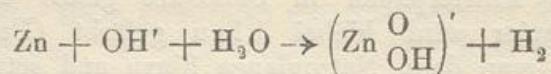
Das Zink löst sich seinem unedeln Charakter entsprechend, in allen Säuren leicht auf; in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Wasserstoffentwicklung:



Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur

Reduktion der überschüssigen Salpetersäure. Die Reduktionsprodukte sind verschieden, je nach der Konzentration der verwendeten Säure; konzentrierte Säure wird zu Stickoxyd (NO), verdünnte zu Ammoniak reduziert.

Wie das Aluminium, so löst sich auch das Zink in Kalium- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Salzen, Zinkaten:

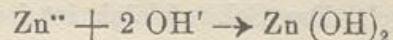


Das Zink bildet nur ein Oxyd ZnO . Dasselbe stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, das in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung des zweiwertigen Zinkions.

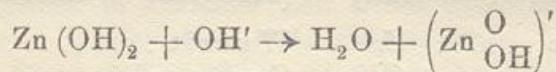
Die meisten Zinksalze sind weiß. In Wasser lösen sich das Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, die übrigen sind darin unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalium- und Natriumhydrat fällen weißes, gallertartiges Zinkhydroxyd:

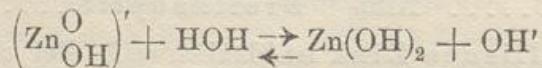


leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:¹⁾



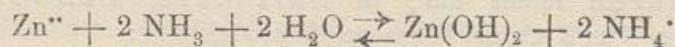
Das Zinkhydroxyd verhält sich daher wie das Aluminiumhydroxyd nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure.

Durch Kochen einer verdünnten Lösung eines Zinkats findet Hydrolyse statt; das Zinkhydroxyd fällt teilweise aus:



Entbält die Lösung viel Kalium- oder Natriumhydroxyd, so findet keine Abscheidung von Zinkhydroxyd statt.

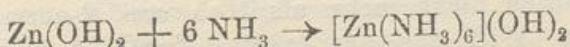
2. Ammoniak fällt aus ammonalsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd:



¹⁾ F. Foerster und O. Günther (Z. f. Elektroch. 6 (1900), S. 301) haben das Natriumzinkat $\text{Zn} \frac{\text{ONa}}{\text{OH}} + 3 \text{H}_2\text{O}$ in Form von seidenglänzenden Nadeln aus solchen Lösungen erhalten.

In Gegenwart von Ammonsalzen reicht die resultierende Alkalität zur Fällung des Hydroxyds nicht aus, wie bei den übrigen zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Das Zinkhydroxyd löst sich außerdem in einem Überschuß von Ammoniak, unter Bildung von komplexem Zinkammoniumhydroxyd:



3. Alkalikarbonate fallen weißes, basisches Karbonat von wechselnder Zusammensetzung wie bei Magnesium (S. 83).

4. Ammonkarbonat ebenso, nur ist der Niederschlag im Überschuß unter Bildung des Ammoniakkomplexes löslich. Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung.

5. Bariumkarbonat fällt in der Kälte kein Zink, beim Kochen wird alles Zink als basisches Karbonat gefällt.

6. Natriumphosphat fällt gallertartiges, tertiäres Zinkphosphat, das bald kristallinisch wird und sich in Säuren und Ammoniak löst:



7. Schwefelwasserstoff fällt aus essigsaurer Lösung das Zink als weißes Sulfid quantitativ aus. Das in der Hitze gefällte Sulfid ist grobkörniger als das in der Kälte gefällte, und läßt sich daher besser filtrieren. In Essigsäure ist das Zinksulfid unlöslich, dagegen löslich in Mineralsäure, vorausgesetzt, daß diese in genügender Konzentration vorhanden ist. Leitet man in eine neutrale Lösung von Zinkchlorid oder Zinksulfat Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Zinksulfid und freie Mineralsäure:



Die Reaktion ist daher umkehrbar.¹⁾

In essigsaurer Lösung ist sie schon wenige Minuten nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff quantitativ. Nach W. D. Treadwell wird das Zink aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, wenn die Gesamtacidität 0·067 normal nicht übersteigt (d. h. 100 ccm der Lösung dürfen nicht mehr als 3·35 ccm 2-normal Salzsäure enthalten) und man der Bildung des Niederschlages einige Stunden Zeit gibt.²⁾ Dies gilt für Zinkmengen bis zu 0·1 g Zink; bei größeren Zinkmengen vermehrt sich während der Fällung die Säurekonzentration der Art, daß die Fällung nicht mehr quan-

¹⁾ Vgl. L. Brunner, Theorie der H_2S -Fällung der Metalle, Bull. de l'académie des sciences de Cracovie, Juli 1906, S. 603. Vgl. auch S. Glixelli, Z. f. anorgan. Ch. 55 (1907), S. 297.

²⁾ Vgl. D. Chervet Diss. Zürich 1923, E. T. H. S. 34 ff.

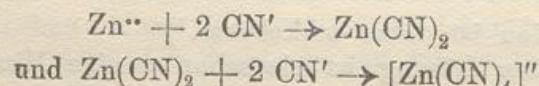
titativ wird, wenn man die Lösung nicht weiter mit Wasser verdünnt oder Alkaliacetat hinzufügt.

Aus schwefelsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Zink bei noch größerer Säurekonzentration, als aus salzsaurer Lösung. Die maximale Säurekonzentration beträgt 0·2-normal, d. h. 100 ccm der Lösung dürfen nicht mehr als 10·5 ccm 2-normaler Schwefelsäure enthalten. Will man aus 4·399 g $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (= 1 g Zn) das Zink mittels H_2S quantitativ als ZnS ausfällen, so muß man das Salz in mindestens 150 ccm Wasser lösen, in der Hitze H_2S bis zum Erkalten einleiten, 12 Stunden stehen lassen und dann filtrieren. Setzt man aber der Lösung NaCl oder NH_4Cl hinzu, so wird die Fällung nicht quantitativ.

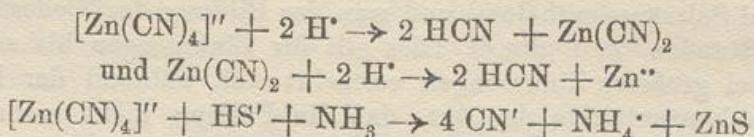
Das aus alkalischer Lösung mit Schwefelammonium gefällte Zinksulfid läßt sich schlecht filtrieren. Die erhaltenen Flocken von Zinksulfid stehen mit einer sehr fein verteilten kolloidalen Form des Niederschlages in einem Gleichgewicht. Beim Filtrieren geht das kolloidale Zinksulfid selbst durch feinporige Papierfilter hindurch. Beim Waschen des zurückgehaltenen Niederschlages mit reinem Wasser tritt erneute Solbildung ein, so daß die Filtration unmöglich wird.

Es gelingt aber leicht durch Erwärmen der Lösung und Zusatz von einigen Grammen Ammonsalz das Zinksulfid vollständig auszuflocken. Nun läßt sich der Niederschlag leicht filtrieren und mit ammonsalzhaltigem Wasser auswaschen. Die Ausflockung des Niederschlages wird begünstigt, wenn man die Lösung außerdem neutralisiert oder schwach ansäuert.

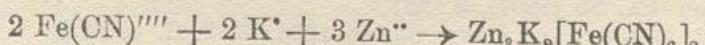
9. Cyankalium erzeugt eine weiße Fällung von Zinkcyanid, löslich im Überschuß des Fällungsmittels:



Das Kaliumzinkcyanid wird durch Säuren und Alkalisulfide leicht zersetzt.



10. Ferrocyanikalium fällt weißes Zinkkaliumferrocyanid



Da sich das Alkali an der Bildung des Niederschlages beteiligt, hängt seine Zusammensetzung auch von der Natur und Konzentration des anwesenden Alkalis ab. Lithium und Natrium gehen nicht in den Niederschlag, Kalium und Rubidium mit je einem Ion auf ein Ferrocyanion und Cäsium mit der doppelten Menge. In der Reihe vom Lithium zum Cäsium steigt entsprechend auch die flockende Wirkung, welche mit äquivalenten Zusätzen zu kolloiden Lösungen von Schwermetallferrocyaniden verursacht wird.

Auch bei vielen andern Schwermetallsalzen mit großen, wasserhaltigen Anionen kann man einen analogen Basenaustausch beobachten.¹⁾

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man, wegen der leichten Flüchtigkeit des Zinks, kein Metallkorn, sondern einen Oxydbeschlag, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß ist.

Zinkoxyd oder solche Zinkverbindungen, welche beim Glühen in Oxyd übergehen, geben, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglättet, eine grüne unschmelzbare Masse: Rinnmanns Grün. Man führt diese Reaktion aus, wie bei Aluminium (S. 121) angegeben.

Trennung der Metalle der III. Gruppe von den Alkalien und alkalischen Erden.

Die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von denen der Alkalien und Erdalkalien geschieht durch Fällung mittels Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak. Enthält aber die zu untersuchende Lösung Phosphorsäure, Oxalsäure oder auch viel Borsäure, so würden durch Ammoniak resp. Ammoniumsulfid Calcium, Strontium, Barium und Magnesium als Phosphate resp. Oxalate oder Borate mit den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe niedergeschlagen werden. Dieser besondere Fall wird beim „Gang der Analyse“ näher erörtert werden.

Die Trennung der Metalle der Gruppe III geschieht nach den Tabellen II, III, IV, S. 187 ff.

II. oder Schwefelwasserstoff-Gruppe.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn [Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Thallium].

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell u. D. Chervet, Helv. 6, 550 (1923).