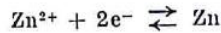


Elektrogravimetrische Zink-Bestimmung

Grundlage: Zink-Ionen werden aus stark natronalkalischer Lösung an einer verkupferten Kathode als Zink abgeschieden und so gewogen.



Ausführung: Zum Verkupfern der Kathode löst man in einem hohen 250 ml-Becherglas 4 g krist. Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, unter Erhitzen in ca. 100 ml Wasser und fügt 25 g festes Ammoniumoxalat und eine heißgesättigte Lösung von Oxalsäure (etwa gleiche Gewichtsteile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Wasser bei 80 °C) zu, bis sich eben Kupferoxalat abzuschneiden beginnt. Dieses löst man wieder durch Zugabe von so wenig Ammoniak-Lösung (1 + 1) wie möglich. Man elektrolysiert bei 60 °C bei ca. 2 V Klemmenspannung und einer Stromdichte von etwa 0,5 A/dm² und erhält so in etwa 5 Min. einen dichten, fest haftenden hellroten Kupferüberzug. Bei angelegter Spannung hebt man die Elektroden aus der Lösung, spült die Kathode mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther und trocknet sie schließlich 5 Min. lang im Trockenschrank bei 80 °C.

Die Probelösung wird in einem hohen 250 ml-Becherglas auf ein Volumen von ca. 125 ml gebracht und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Dann versetzt man die Lösung mit 10%iger Natronlauge, so daß das Zinkhydroxid ausfällt, und fügt weiter Lauge zu, bis sich das ausgefällte Zinkhydroxid vollständig gelöst hat. Insgesamt werden 20 bis 30 ml 10%ige Natronlauge zugegeben. Anschließend wird elektrolysiert.

Als Anode dient eine Platindrahtspirale und als Kathode die kurz vorher verkupferte Platinnetzelektrode. Die Technik des Elektrolysierens ist die gleiche, wie früher bei der elektrogravimetrischen Kupfer-Bestimmung beschrieben. Im Unterschied dazu wird das Zink bei 3,5 bis 4,0 V Klemmenspannung und einer Stromdichte von 0,2 bis 0,6 A/dm² elektrolytisch niedergeschlagen, wobei die Stromdichte im Verlauf der ersten halben Stunde etwa auf dem Minimalwert gehalten wird. Die Elektrolyse des Zinks wird ohne Erwärmen unter starkem Rühren ausgeführt und dauert etwa 1 ½ Stunden; die Temperatur steigt während des Elektrolysierens von selbst. Das abgeschiedene Zink soll grauweiß sein und fest an der Kathode haften. Nach dem Abspülen trocknet man die Kathode 3 Min. lang im Trockenschrank bei 80 °C. Das Elektrolysat prüft man gegen Ende der Elektrolyse auf Vollständigkeit der Zinkabscheidung, indem man eine kleine Probe mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 2 bis 3 einstellt und Schwefelwasserstoff einleitet. Es darf kein weißes Zinksulfid entstehen.

Üblicher Zinkgehalt in einer Probe: 10 bis 200 mg.

Bemerkungen: Nitrat, Nitrit, Chlorid und Bromid stören die Elektrolyse und müssen deshalb vorher durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Die Abscheidung von Zink bleibt in Gegenwart von Ammoniumsalzen leicht unvollständig. Es ist deshalb vorteilhaft, Ammoniak durch Kochen mit Natron-

lauge zu vertreiben. Edlere Metalle als Zink dürfen in der Lösung natürlich nicht anwesend sein, da sie mit abgeschieden würden. Ferner können schon geringe Spuren von Fremdmetallen die Überspannung des Wasserstoffs am Zink so herabsetzen, daß die Abscheidung des Zinks nicht mehr quantitativ gelingt.

Auf Platin scheidet sich Zink bei niedriger Stromdichte nicht ab, außerdem legiert sich Zink mit Platin. Deshalb wird die Platinelektrode vor der Zink-Bestimmung verkupfert. Einen dichten, fest haftenden Kupferüberzug erhält man in wenigen Min. durch Elektrolysieren in oxalsaurer Lösung. Die Zugabe der großen Menge Ammoniumoxalat zur

Kupfersalz-Lösung ist notwendig, um für die erforderliche Klemmenspannung von ca. 2 V die gewünschte Stromdichte von etwa 0,5 A/dm² einstellen zu können.

Es ist möglich, Zink auch in einem anderen Medium zu elektrolysieren, am besten gelingt die Elektrolyse aber aus einer stark natronalkalischen Lösung. Das abgeschiedene Zink soll während der Elektrolyse gar nicht und beim Trocknen nur wenige Min. mit Luft in Berührung kommen, da sich sonst oberflächlich Zinkoxid bildet. Zur Entfernung von Zink und Kupfer von der Platinelektrode behandelt man sie mit warmer Salpetersäure (1 + 1) oder taucht sie kurz in kalte, konz. Salpetersäure. *Uhlmann*