

Über das Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz.

Von A. S i e r s c h.

Bei den meisten Sudsalinen in Deutschland, wo man durch einen langsamen Sud, Grobsalz erzeugt, pflegt man die aus Eisenblech gefertigten Sudpfannen gegen Oxydation dadurch zu schützen, daß man in die blank gescheuerten Ecken der Pfanne, Zink eingießt, ¹⁾ oder dasselbe als Streifen in die Nietfugen der Pfannbleche einlegt, ²⁾ um das Letztere mit dem Zink in metallische Verbindung zu bringen. Durch den hiedurch bewirkten Contact, trachtet man auf Kosten der beschleunigten Bildung von Zinkoxyd, das Rosten der Pfanne zu verhüten. Diese Methode scheint mehr und mehr in Gebrauch zu kommen; da aber alle löslichen Zinkverbindungen dem menschlichen Organismus schädlich sind, ja auch das unlösliche Zinkoxyd in Beziehung auf Schädlichkeit für den Menschen sehr in Frage steht, so müssen gegen die Nützlichkeit dieser Methode ernste Bedenken rege werden. -- Da über die Möglichkeit, daß Zink unter solchen Bedingungen in das zum Genusse bestimmte Salz gelange, bis jetzt keine Untersuchungen vorliegen, sah ich mich veranlaßt zur Klärung dieser Frage, durch vorliegende Versuche, Einiges beizutragen.

Durch meine Versuche ist unbedingt nachgewiesen, daß unter den oben angedeuteten Bedingungen, Zink in das zum Genusse bestimmte Salz gelange; sei es, daß man Zink der Einwirkung einer Kochsalzlösung durch längere Zeit überläßt, so wird Wasser zerlegt; es entweicht Wasserstoffgas, und der Sauerstoff des zerlegten Wassers verbindet sich mit dem Zink zu Zinkoxyd, welches letztere theilweise mit der Kochsalzlösung eine Verbindung eingeht; — denn die von dem Zink und ungelöstem Zinkoxyde abfiltrirte Kochsalzlösung gibt mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ferrocyankalium etc. ganz deutliche Reactionen auf eine lösliche Zinkverbindung.

¹⁾ Liebig's Handwörterbuch, Bd. 9, S. 890.

²⁾ Dingler's polytechn. Journal, 1848, 2. Octoberheft.

Wird eine solche, vollkommen klare, zinkhaltige Lösung gekocht, so scheidet sich ein, stark mit Zink verunreinigtes Kochsalz aus, und die Mutterlauge behält nur wenig von dieser löslichen Zinkverbindung.

Beim Krystallisiren über Schwefelsäure findet das Gegentheil statt; denn das anfangs auskrystallisirende Kochsalz ist fast vollkommen frei von Zink und wird erst gegen Ende zinkhaltig. Die Mutterlauge, welche im vorhergehenden Falle fast rein geblieben, behält hier so ziemlich die ganze Menge des mit dem Kochsalze in Verbindung getretenen Zinks.

Läßt man nun weiters das Salz der letzterwähnten Mutterlauge rasch auskrystallisiren und beobachtet die Krystalle unter dem Mikroskope, so sieht man neben den Hexaedern des Kochsalzes, ganz deutliche Krystalle des Chlorzinknatrium. Es bleibt dabei auffallend, daß dieselbe Mutterlauge bei langsamen Verdunsten, nur Kochsalzwürfel zurückließ.

Dieses eigenthümliche Verhalten der zinkhaltigen Flüssigkeit beim Krystallisiren, die neben dem Kochsalze bemerkten fremden Krystalle liessen mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des Chlorzinknatrium schliessen, welches die Salzlösung verunreinigt.

Die Versuche, das Kochsalz von dem letzterwähnten Doppelsalze, durch allmähliges Ausziehen mittelst Weingeist thunlichst zu reinigen, zeigten einen progressiv steigenden Erfolg, so daß man schon nach der sechsten Waschung, abgesehen von den geringen Quantitäten, mit welchen gearbeitet wurde, das Kochsalz ganz zinkfrei, respective die ganze Zinkverbindung in Lösung erhalten hat. Ein zweiter Versuch, das Kochsalz durch Ausfällen mittelst Salzsäure zinkfrei zu erhalten, gelang vollkommen.

Bei Gelegenheit der versuchten Constatirung des erwähnten Doppelsalzes, gewann man die Überzeugung, daß dasselbe nicht allein dastand; denn glüht man ein so zinkhaltiges Salz, so scheidet sich beim Auflösen desselben auffallender Weise ein Theil des früher vor der Krystallisation in Lösung gewesenen Zinkoxyds ab, und es bleibt jetzt nur der Rest als Chlorzinknatrium in Lösung. Dieses Verhalten beweist das Vorhandensein einer löslichen Verbindung von Zinkoxyd mit Natron und Kohlensäure, neben Chlorzinknatrium als Verunreinigung; bemerkt muß jedoch werden, daß von dieser erwähnten Zinkverbindung, im Verhältnisse zum Chlorzinknatrium

äußerst wenig vorhanden ist und daß es daher vorzüglich das letztere ist, welches das Kochsalz verunreinigt.

Ganz eigenthümlich erscheint der Einfluß der Wärme auf die Bildung der löslichen Zinkverbindung in einer Kochsalzlösung. Es geht nämlich die beobachtete Wasserzersetzung, dann die Bildung von Zinkoxyd und die gleichzeitige Bildung der löslichen Zinkverbindung vor sich, gleichviel ob man das Zink mit der Kochsalzlösung bei $+ 15-18^{\circ}$ C. stehen läßt, oder ob man bei Siedhitze arbeitet; nur daß dabei die Menge des ungelöst gebliebenen Zinkoxydes sehr verschieden ist; — so wurden z. B. bei zehntägigem Kochen des Zinkes mit Kochsalzlösung 2.16 Pct. Zinkoxyd, bei zehntägigem Stehenlassen des Zinkes mit Kochsalzlösung bei der Temperatur von $+ 15-18^{\circ}$ C. 0.40 Pct. ungelöstes Zinkoxyd gefunden; die Menge der gelösten Zinkverbindung blieb sich in beiden Fällen gleich. — Beachtenswerth erscheint der weitere Versuch, mit welchem die Bildung der löslichen Verbindung bei Ausschluß der Luft versucht wurde. Es wurde Zink mit Kochsalzlösung in einer Glasröhre, nach vorherigem Auskochen, durch Zuschmelzen der Röhre von der Luft abgeschlossen; nach längerem Erhitzen im Wasserbade, hatte sich Wasser zersetzt und es wurden Zinkoxyd und die lösliche Zinkverbindung angetroffen; durch den starken Druck des gebildeten Wasserstoffgases, waren in mehreren Fällen die Röhren gesprengt worden.

Es ergibt sich hieraus, daß der Zutritt von Luft für die Bildung von Zinkoxyd, bei Berührung von Zink mit Kochsalzlösung nicht durchaus erforderlich ist.

Über das Verhalten einer Kochsalzlösung gegen Zinkoxyd wurde Folgendes beobachtet:

Wenn man frisch gefülltes, oder bereits mehrere Monate altes Zinkoxyd mit Kochsalzlösung kocht, oder bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, so wird in beiden Fällen ein beträchtlicher Theil des Zinkoxyds gelöst und die entstehende Verbindung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die durch Behandeln des Zinkes mit Kochsalzlösung erhaltene. — Hervorzuheben ist Folgendes:

Frisch gefälltes Zinkoxyd löst sich rascher; eine gesättigte, kochende Kochsalzlösung löst schneller und mehr Zinkoxyd auf, als eine verdünnte; und endlich wird die Lösung von Zinkoxyd auch von kalter Salzlösung bewirkt. — Eine gesättigte Salzlösung enthielt

nach vierundzwanzigstündigem Stehen mit frisch gefülltem Zinkoxyd 2 Pct. Zinkoxyd gelöst.

Alle vorstehenden Versuche waren mit chemisch reinem Chlor-natrium angestellt, mit käuflichem Sudsalz wiederholt, wurde gefunden, daß die Resultate ziemlich übereinstimmend waren.

Quantitative Arbeiten.

A. Mit Zink und einer Lösung von käuflichem Kochsalz wurden folgende Versuche gemacht:

1. Es wurde granulirtes Zink mit Kochsalzlösung unter öfterem Erneuern des verdampfenden Wassers gekocht.
2. Wurde Kochsalzlösung auf einer verzinkten Eisenpfanne versotten, indem dieselbe einer Temperatur von 80—100° C. ausgesetzt wurde;
3. Derselbe Versuch mit Steinsalzlösung.
4. Wurde granulirtes Zink mit Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.
5. Ist Zink mit Kochsalzlösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt worden.
6. Überließ man Zink (ein schwaches Zinkblech von 46.22 Quad.-Cm. beiderseitiger Oberfläche) der Einwirkung einer gesättigten Kochsalzlösung durch zwanzig Stunden.

Es wurde bei 1. die von dem ungelöst gebliebenen Zink und Zinkoxyd

- a) abfiltrirte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 20—25° C. eingedampft, das hiebei auskrystallisirte Salz abgesondert und darin das Zn bestimmt; weiters wurde
- b) die von obiger Procedur zurückgebliebene, stark alkalische Mutterlauge (etwa der fünfzigste Theil der in Arbeit genommenen Menge) einer abgesonderten Behandlung unterzogen; Es wurde nämlich das Kochsalz bis auf $\frac{1}{10}$ etwa über Schwefelsäure auskrystallisirt, die Mutterlauge zum Trocknen eingedampft und die Menge des Cl und Zn im Verdunstungsrückstande bestimmt.

c) Ferner wurde ein abgesonderter Theil der sub *a)* berührten Flüssigkeit bis zur Trockene eingedampft und das Zink darin bestimmt und endlich

d) wurde die Menge des ungelöst gebliebenen Zinkoxyds ermittelt.

Bei dem 2. und 3. Versuch wurde eine gesättigte Kochsalzlösung auf einer aus Eisenblech gefertigten auf einer Bleischicht verzinkten Pfanne von 216 Quadt. Cm. Bodenfläche, bei einer Temperatur von + 80 bis 100° C. durch vierundzwanzig Stunden warm gehalten. Das verdampfte Wasser wurde während dieser Zeit bei Versuch 2. dreimal nachgefüllt, bei Versuch Nr. 3. wurde eine concentrirte Steinsalzlösung zugegossen; zum Schluss wurde das auskrystallisirte Salz abgenommen und selbes, sowie die Mutterlauge (der dreißigste Theil etwa, der ursprünglichen Menge) analysirt.

Bei 4., 5. und 6. Versuch überließ man die Kochsalzlösung der Einwirkung von Zink unter den angeführten Temperaturen und es wurde beim 4. und 5. Versuch das ganze, sammt Mutterlauge eingedampfte Salz analysirt.

Beim Versuch 6 wurde der absolute Verlust des Zinkbleches bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

| Versuch: | Das von der Mutterlauge befreite Salz enthielt Chlorzinknatrium: | Das durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Salz enthielt; | Das ganze zur Trockene eingedampfte Salz enthielt Chlorzinknatrium: | Das ungelöst gebliebene ZnO betrug: | Anmerkungen |
|--|--|---|---|--|---|
| 1. Granulirtes Zink mit Kochsalzlösung längere Zeit gekocht. | 1·12% | ZnCl + NaCl=19·81% NaOCO ₂ in Verbindung mit 0·10 ZnO=4·79 NaCl 75·00 MgCl Spur. | 3·36% | 4·05% | Das durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Salz wurde von der Analyse gegläht. |
| 2. Eine verzinkte Eisenpfanne mit Kochsalzlösung durch 24 Stunden bei 80–100° C. warm gehalten. | 0·48% | 0·29% | — | 0·21% | — |
| 3. Derselbe Versuch wie Nr. 2, mit Steinsalzlösung. | Grobsalz 0·45% Pfannensalz 0·51% | 0·20 | — | Grobsalz 0·08% Pfannensalz 0·28 | Das sich abgeschiedene Salz wurde in zwei Portionen getheilt, in das schöne Grobsalz und in das an der Pfanne anhaftende Pfannensalz. |
| 4. Granulirtes Zink mit Kochsalzlösung bei gewöhnl. Temperatur stehen gelassen. | — | — | 2·41% | 0·80% | — |
| 5. Zink mit Kochsalzlösung in zugschmolzenen Glasröhren erhitzt. | — | — | 2·20% | 0·79% | — |
| 6. Ein schwaches Zinkblech von 46·22□ C. beiderseits: Oberfläche mit Kochsalzlösung durch 20 Std. bei 80–100° erhitzt. | Zinkblech wog vor der Arbeit nach der Einwirkung . ein Verlust . | | | = 4·4410 Gr. = 4·4275 = 0·0135 | Es ergibt sich hier, mit Rücksicht auf die in Untersuchung gestandene Blechfläche per □ Meter und 20 St. Kochzeit ein Verlust von 2·918 Gr. Zink! |

B. Mit Zinkoxyd und Kochsalzlösung.

Zinkoxyd wurde einestheils mit einer vollkommen gesättigten, andererseits mit einer verdünnten Kochsalzlösung, unter Erneuern des verdampfenden Wassers, durch mehrere Tage gekocht. Die erhaltene, vom ungelöst gebliebenen Zinkoxyd abfiltrirte, alkalisch reagirende Lauge, wurde in zwei Portionen getheilt; davon der eine Theil zur Trockene eingedampft und darin das Zink bestimmt. Der andere Theil dieser Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von $+ 20\text{--}25^{\circ}$ C. eingedampft; das hiebei auskrystallisirte Salz abge-sondert und darin das Zink bestimmt; ferner wurde die von obiger Procedur gebliebene, stark alkalisch reagirende Mutterlauge einer abgesonderten Behandlung unterzogen. — Es wurden zum Zwecke der Concentration der Chlorzinknatriumlösung vorerst ungefähr zwanzig Theile des in der Mutterlauge gebliebenen Kochsalzes über Schwefelsäure auskrystallisirt, dann der Rest zur Trockene eingedampft, geglüht und sodann das Chlor, Zink und die Magnesia bestimmt; das Natrium wurde wie früher aus dem Verluste berechnet.

Die analytischen Resultate waren folgende:

I. Zinkoxyd mit concentrirter Kochsalzlösung gekocht.

| | |
|---|------------|
| Das ganze, sammt Mutterlauge eingedampfte Salz, | |
| enthielt Chlorzinknatrium | 2·90 Proc. |
| Das von der Mutterlauge befreite Salz | 1·10 |
| Das durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Salz bestand aus: | |
| Chlorzinknatrium | 55·60 |
| Kohlensaures Natron, in Verbindung mit 0·50 Proc. ZnI, welches bei Glühen und Auflösen des Salzes selbst ausgefällt wurde | 2·38 |
| Chlornatrium | 40·20 |
| Chlormagnesium | 1·72 |

II Zinkoxyd mit verdünnter Kochsalzlösung gekocht.

| | |
|---|------|
| Das ganze zur Trockene eingedampfte Salz enthielt $\text{Zn Cl} + \text{Na Cl} =$ | 2·00 |
| Das von der Mutterlauge befreite Salz enthielt $\text{Zn Cl} + \text{Na Cl}$ | 1·00 |

C. Versuche über das Verhalten von Zink gegen eine Lösung von chemisch reinem Chlornatrium.

Eine reine Chlornatrium-Lösung, im Gewichte von 2480 Grm., welche ein spec. Gewicht von 1·115 hatte, wurde mit 124 Grm. Zink 9 Tage lang in Berührung gelassen, d. i. jeden Tag unter Zusatz von noch 400 Grm. Wasser, welche in der Mitte der Kochzeit eingetragen wurden, durch drei Stunden gekocht, sodann durch einundzwanzig Stunden bei + 15—18° C. sich selbst überlassen. Um den Gang der Einwirkung des Zink auf die Chlornatrium-Lösung kennen zu lernen, wurde täglich eine Probe der Flüssigkeit der Analyse unterworfen, und zwar waren es jedesmal 36 Grm. der Flüssigkeit. — Vor Abnahme solcher Portionen wurde das in der Lauge vorhandene Zinkoxyd durch Schütteln möglichst gleichmässig vertheilt und die Lauge auf das ursprüngliche spec. Gewicht von 1·115 gebracht. Das Resultat der Untersuchung ist in nachstehender Tabelle enthalten.

| Der Wärme ausgesetzt durch | | Totale Wasserabnahme in 24 Stunden | Analyt. Ermittlungen | | | Anmerkung |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------|-----------------------|---|
| 3 | 21 | | ungelöstes | gelöstes | gelöstes Zinkoxyd als | |
| Stunden | | Grammen | Zinkoxyd | | | |
| Temperatur in Graden nach Cels. | | | In % des trockenen Salzes | | | |
| | | | | | | Die 36 Grm. Lauge, die zur Analyse genommen wurden, enthielten 2·880 bis 2·900 Grm. Salz. |
| | | | | | | |
| 80·100 | 13·18 | 1959 | 0·34 | 0·117 | 0·2636 | } Die Lauge reagirt sehr schwach alkalisch. |
| 80·90 | 15·17 | 2162 | 0·44 | 0·34 | 0·766 | |
| 80·90 | 15·17 | 2001 | 0·52 | 0·43 | 0·970 | } Die Lauge reag. schwach alkalisch. |
| 90·100 | 16·17 | 2279 | 0·61 | 0·40 | 0·902 | |
| 90 | 15·16 | 2248 | 0·70 | 0·34 | 0·766 | } Das ungelöste Zinkoxyd, das früher zu pulverig war, wird flockig. |
| 90 | 15 | 1800 | 0·79 | 0·43 | 0·970 | |
| 90·100 | 15·17 | 1880 | 1·23 | 0·44 | 1·07 | } Das Zinkoxyd wird stark flockig. |
| 90·100 | 15·17 | 2080 | 1·60 | 0·36 | 0·812 | |
| 90 | 16·17 | 1805 | 1·65 | 0·36 | 0·812 | } Die Lauge reagirt alkalisch. |
| Nachdem die Hälfte der Lauge abgenommen wurde, waren die weiteren Resultate: | | | | | | |
| Wärme u. Zeit wie oben | Durch 6 Tage regelmäßig wie oben. | | 1·70 | 0·40 | 0·902 | } Das ungelöste Zinkoxyd blieb stets pulverig, und die Lauge reagirte vollkommen alkalisch. |
| | | | 2·16 | 0·36 | 0·812 | |
| | | | 2·16 | 0·40 | 0·902 | |
| | | | 2·20 | 0·38 | 0·857 | |
| | | | 2·31 | 0·37 | 0·833 | |
| | | | 2·50 | 0·37 | 0·833 | |

Nach obiger neuntägiger Unterbrechung wurde zur Constatirung der Formel der Zinkverbindung die abgenommene Lauge durchfiltrirt, bis auf einen kleinen Rückstand von Mutterlauge, bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft und die Bestimmung vorgenommen und gefunden, daß das erhaltene, langsam auskrystallisirende Salz nur geringe Quantitäten von Chlorzinknatrium (wie früher schon erwähnt), enthielt; und daß die sodann zur Trockene eingedampfte Lauge aus 53 Proc. Chlorzinknatrium und 46·85 Proc. Chlornatrium bestand.

Gleichfalls wird ergänzungsweise des Obigen bemerkt, daß man auch in gleicher Weise, frisch gefälltes Zinkoxyd mit reinem Chlornatrium behandelt hat und daß die Analyse des ganzen Salzes 4·58 Proc. Chlorzinknatrium ergab.

Ein Versuch, der auf großen verzinkten Pfannen veranstaltet wurde, auf Pfannen, wie man sie zur Salzbereitung in den Salinen verwendet, zeigte, daß nach langsamen Sude, binnen zwanzig Stunden, das abgenommene Salz (Grobsalz) zinkhältig ist; Es enthielt 0·3 Proc. Chlorzinknatrium und 0·10 Proc. ungelöstes Zinkoxyd.

Faßt man diese vorstehende Arbeit ins Auge, so ist zu entnehmen, daß das Augenmerk vorzugsweise auf die Beantwortung der Frage gerichtet wurde, ob und inwiefern das im Eingange erwähnte Zusammenbringen von Kochsalz, Wasser, Zink und Wärme, ein Product zu erzeugen geeignet ist, welches dem menschlichen Organismus schädlich werden könnte. Schon beim ersten Blick kann man wohl kaum im Zweifel sein, daß sich Zink in einer Kochsalzlösung oxydirt, dieses, sowie die Steigerung der Oxydation durch Wärme ist längst nicht neu, aber von der Bildung einer löslichen Verbindung konnte in den bisherigen Schriften nichts Genaueres gefunden werden.

Es ist nun aus der vorliegenden Arbeit zu ersehen, daß es nicht erst sehr großer Zinkflächen bedarf, um erhebliche Mengen von Zink in Lösung zu bringen, und daß die Oxydation eines Zinkstückes wohl erst mit seinem gänzlichen Verschwinden ihr Ende erreichen dürfte. Es zeigt sich ferner, daß eine Lösung des Zinkoxydes rasch, und was hier noch hervorgehoben zu werden verdient, bei frisch gefälligtem Zinkoxyd noch rascher vor sich geht.

Es war nicht die Aufgabe zu erörtern, welche Mengen von Zink unter verschiedenen Verhältnissen beim Salzsude in das Salz übergeführt werden, sondern es sollte nur nachgewiesen werden, daß

beim Versieden der Salzsoole in Berührung mit Zink, das Kochsalz unter allen Umständen zinkhaltig wird. Diese Thatsache läßt sich auch unter den günstigsten Verhältnissen, nämlich bei langsamen Sude und öfterem Ablassen der Mutterlauge nicht in Abrede stellen.

Nicht uninteressant dürfte die Thatsache sein, daß die lösliche Zinkverbindung sich wirklich als Chlorzinknatrium erweist, dessen Bildung bisher nur durch Zusammenbringen von einem Aequivalent Chlorzink mit einem Aequivalent Chlornatrium bekannt war.

Indem ich diese Arbeit schließe, kann ich nicht umhin, auf die Schädlichkeit sogenannten Zinkschutzes oder sogar verzinkter Salzsud- und Dampf-Pfannen hinzuweisen, was überhaupt von anderartigem Zusammenbringen von salzhaltigen Flüssigkeiten mit Zink gelten mag.

Vorstehende Arbeiten sind im Universitäts-Laboratorium des Herrn Professors Dr. Linne mann gemacht worden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Siersch A.

Artikel/Article: [Über das Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz. 97-106](#)