lirung der Druckverhältnisse die Communication der Bürette mit dem Cylinder wieder her, bringt das Flüssigkeitsniveau in gleiche Höhe und liest den Wasserstand in der Bürette ab. Die halben Cubikcentimeter des in der Bürette befindlichen Wassers entsprechen den Volum-Procenten des Gases an freiem Sauerstoff.

Zahlreiche, mit Hülfe dieses Apparats und atmosphärischer Luft hintereinander ausgeführte Versuche lieferten stets übereinstimmende Resultate; die Volumverminderung betrug constant 10,5 cc entsprechend 21 Volum-Procenten Sauerstoff. Ebenso wurden bei der Prüfung der Kammergase, welche vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Thurm mittelst Aspirators der Röhrenleitung entnommen waren und zur Entfernung von salpetriger Säure zuvor einen Absorptionscyliner mit concentrirter Schwefelsäure passirt hatten, Zahlen erhalten, von deren Zuverlässigkeit ich mich durch öftere Wiederholung der Versuche sowohl mit diesem Apparate, als auch mit der Winkler'schen Gasbürette und einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Pyrogallussäure überzeugt hatte.

Um dem Apparate, welcher nach jedesmaligem Gebrauche zweckmässig vor Licht geschützt aufzubewahren ist, für Betriebszwecke eine stabilere Form zu geben, dürfte es sich vielleicht empfehlen, an Stelle der Pipette A einen weniger leicht zerbrechlichen Trockencylinder (siehe Fig. 3 auf Taf. II) anzuwenden, dessen oberer Theil entweder mit Phosphorstangen oder auch mit kleinen Phosphorstücken gefüllt und dessen untere Tubulatur durch Glashahn und Gummischlauch mit einer am Boden tubulirten Flasche in Verbindung gebracht ist. Ausserdem würde, wenn der Rauminhalt des mit Phosphor gefüllten Cylinders es gestattet, eine 100 cc fassende Bürette von der aus Fig. 3 ersichtlichen Form gewiss vorzuziehen sein.

Oker, im November 1878.

Eine neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung.

Von

C. Mann.

Das Zink wird bekanntlich bei dem gewöhnlichen Gange seiner analytischen Bestimmung, nachdem eine Trennung von anderen Stoffen vorausgegangen, vorerst in eine essigsäure oder ammoniakalische Lösung

gebracht, aus welcher dasselbe nach Abscheidung eines gleichzeitig vorhandenen Mangangehaltes schliesslich auf gewichts- oder maassanalytischem Wege ermittelt wird.

Ein volumetrisches Verfahren, nach welchem man das Zink aus solchen Lösungen mit einer ganz besonderen Genauigkeit und in sehr kurzer Zeit bestimmen kann, dürfte nach meinen Beobachtungen das nachstehende sein.

Dasselbe beruht auf der leichten Umsetzung von hydratischem Schwefelzink und feuchtem Chlorsilber zu Schwefelsilber und neutralem Chlorzink, und Ermittlung des Zinkes aus dessen äquivalentem Chlorgehalte.

Zur Bestimmung des Chlors in neutralen Salzen bei Vorhandensein freier Schwefel- oder Salpetersäure ist nun das Volhard'sche Silbertitrirverfahren ganz vorzüglich geeignet, da dasselbe insbesondere auch Geltung bei den Chloriden solcher Metalle hat, deren Rhodanverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind und deren sonstige Eigenschaften die Endreaction der Probe nicht verdecken oder zerstören.

Zu den anderen Metallen, deren in verdünnten Säuren unlösliche Sulphurete sich in gleicher Weise in Chlormetalle überführen und titriren lassen, gehört auch das Cadmium; doch benöthigt das Schwefelcadmium, wohl seiner grösseren Dichte wegen, eine weit längere Behandlung mit Chlorsilber um vollständig zersetzt zu werden.

Man leitet in die essigsäure Lösung Schwefelwasserstoffgas ein und treibt den Ueberschuss desselben durch tumultuarisches Kochen zum grössten Theile aus, wodurch das Schwefelzink gleichzeitig viel dichter wird und sich nachher besser absetzt. Das Sulphuret ist selbst in kochender verdünnter Essigsäure bei Anwesenheit essig- und salpetersaurer Salze fast unlöslich.

Um den Niederschlag von den letzten Spuren freien Schwefelwasserstoffgases, sowie von dem grössten Theile der Salze und der freien Säure zu befreien, und um nachher die Chloridlösung auf ein möglichst geringes Volumen zu bringen, wird das Schwefelzink aus einem hohen, schmalen Becherglase heiss decantirt und dann filtrirt. Im Filtrate ist alles Mangan gelöst, auf dem Filter befindet sich das nicht völlig ausgewaschene Schwefelzink. Obwohl es durch längere Digestion vollkommen gelingt alles Gas auszutreiben, so dass selbst ein über die kochende Flüssigkeit gehaltenes Bleipapier keine Bräunung erleidet, so

genügt es erfahrungsmässig, wenn man das Kochen nur soweit f6rtsetzt, bis Bleipapier von einem durchfiltrirten Tropfen der L6sung nicht mehr verandert wird. Das Schwefelzink wird nun sammt Filter in ein kleines Becherglas geworfen, etwa 30—50 cc heisses Wasser zugegossen und mit einem Glasstabe t6chtig umger6hrt. Man setzt dann gut ausges6sstes feuchtes Chlorsilber (das man in gr6sserer Menge unter Wasser und vor Licht gesch6tzt aufbewahren kann) im Ueberschuss zu und kocht, bis die 6ber dem R6ckstand stehende Fl6ssigkeit klar geworden, da die vollst6ndige Zersetzung des Schwefelzinks erst bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur erfolgt. Zuletzt sind der siedenden Fl6ssigkeit noch etwa 5—6 Tropfen verd6nnte Schwefels6ure (1 : 6) zuzusetzen. Die vollst6ndige Umwandlung in Zinkchlorid ist so in einigen Minuten erfolgt.

Durch Abfiltriren und Auswaschen des R6ckstandes mit kaltem Wasser ist die Zinkl6sung zum Titriren fertig hergestellt.

Es wurde eine Silberl6sung bereitet, welche 0,0332 g Silber in 1 cc enthielt, entsprechend 0,01 g Zink, und eine Rhodanammoniuml6sung, von welcher 3,0 cc 1 cc Silberl6sung gleichkamen. Als Indicator wurde eine concentrirte L6sung von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenammonalaun ben6tzt.

Die Genauigkeit dieser Zinkbestimmungsmethode sei durch nachfolgende Ziffern ersichtlich gemacht:

0,225 g chemisch reines Zink wurden in Salpeters6ure gel6st, mit essigsurem Ammon versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Die schliesslich erhaltene, mit Salpeters6ure anges6uerte Chloridl6sung wurde mit 27,4 cc Silberl6sung im Ueberschuss versetzt und mit 14,8 cc Rhodansalzl6sung bis zur schwachen F6rbung zur6cktitrirt. Diese entsprechen $\frac{14,8}{3,0} = 4,93$ cc Silberl6sung, daher wurden $27,40 - 4,93 = 22,47$ cc Silberl6sung verbraucht, und somit 0,2247 statt 0,2250 g Zink gefunden. Jene 0,225 g waren in 215 cc L6sung und ben6thigte die Zinkbestimmung von dem Momente des Schwefelwasserstoffeinleitens bis zum Fertigtitriren ein und eine halbe Stunde.

1,041 g krystallisirter Zinkvitriol gaben 0,2296 statt 0,2358 g Zink, und bei 0,541 g desselben Salzes wurden 0,1218 statt 0,1225 g Zink gefunden.

0,504 g oxalsaures Zinkoxyd ($2 \text{ ZnO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 4 \text{ aq}$) wurden bei 100° C. getrocknet, durch Cham6leonl6sung neben Salpeters6ure bei

Siedehitze zersetzt, dann mit Ammon neutralisirt und mit Essigsäure stark angesäuert. In diese Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Gefunden wurden 0,1738 statt 0,1734 g Zink. — In 0,705 g desselben Salzes und bei gleicher Behandlung wurden 0,2423 statt 0,2426 g Zink gefunden.

1 g feingepulverte Zinkblende wurde in Salpetersäure gelöst, Blei, Kupfer und Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt, Eisen und zum Theile Thonerde durch Ammon entfernt, die geringen Mengen der Oxydhydrate dieser Metalle nochmals gelöst und wieder mit Ammon niedergeschlagen. Die vereinigten Filtrate der Zinkmanganlösung wurden essigsauer gemacht, Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Die Zinkchloridlösung mit 44,6 cc Silberlösung im Ueberschuss versetzt und mit 10,3 cc Rhodanammiumlösung rücktitrirt; $\frac{10,3}{3,0} = 3,43$ cc Silberlösung 4,60 — 3,43 = 41,17 cc Silberlösung ergab 0,4117 g oder 41,17 % Zink.

Bei 0,5 g derselben zur Probe genommenen Blende wurden 22,0 cc Silberlösung und 4,2 cc Rhodanammiumlösung gebraucht, welche Daten einem Gehalte von 41,20 % Zink entsprechen.

Silberhütte Pribram (Böhmen) im November 1878.

Kritik der älteren Bunsen'schen Methode zur Trennung des Arseniks von Antimon.

Von

L. F. Nilson.

Vor zwanzig Jahren erfand Bunsen eine neue Methode zur Trennung des Arseniks von Antimon. Dieselbe ist im folgenden wörtlichen Citat aus seiner Abhandlung*) näher angegeben: «Zur Trennung des Arseniks vom Antimon kann man ein eigenthümliches Verhalten benutzen, welches die Schwefelverbindungen dieser Metalle gegen saures schweflig-saures Kali zeigen. Digerirt man nämlich frisch gefälltes Schwefelarsenik mit schwefliger Säure und diesem Salz, so wird der Niederschlag gelöst. Steigert man die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der bei längerem Kochen zum

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 8 (1858).

Fresenius, Zeitschrift. XVIII. Jahrgang.