Zum Schluss muss ich bemerken, dass zu solchen Untersuchungen nur ein Methylalkohol zu verwenden ist, welcher mit Schwefelsäure vermischt und im Wasserbade erwärmt, sich nicht schwärzt und keine schweflige Säure entwickelt. Die chemische Fabrik von C. Kahlbaum in Berlin liefert unter der Benennung »aldehydfreier Methylalkohol« ein ausgezeichnetes Präparat.

Die eben beschriebenen Borsäurebestimmungen sind im Laboratorium des St. Petersburger Berg-Instituts ausgeführt worden.

St. Petersburg, 25. Mai 1886.

Jodometrische Bestimmung von Schwefelzink und Schwefelcadmium.

Von

P. von Berg.

Da die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelzinks verhältnissmässig viel Zeit beansprucht, so habe ich auf den Vorschlag Professor Ostwald's Versuche angestellt, das Gewicht des Schwefelzinks auf jodometrischem Wege maassanalytisch zu ermitteln. Lässt man auf frisch gefälltes Schwefelzink eine Jodlösung von bekanntem Gehalt und verdünnte Salzsäure einwirken, so erfolgt fast momentan Lösung, es bildet sich Zinkchlorid, während der gleichzeitig frei werdende Schwefelwasserstoff durch das Jod unter Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zerlegt wird.

Titriert man nun nach erfolgter Reaction das noch freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron, so ergibt die Differenz die zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verbrauchte Jodmenge, woraus sich leicht das Gewicht des Schwefelzinks berechnen lässt. Die ersten Analysen gaben nicht genügend übereinstimmende Resultate; es wurde stets zu wenig Zink gefunden, also mehr unterschwefligsaures Natron zum Zurücktitriren verbraucht, als der berechneten Menge entsprach. Der Grund des Misslingens lag hauptsächlich darin, dass der ausgeschiedene Schwefel einen Theil des Schwefelzinks umhüllte und dadurch die vollständige Lösung verhinderte. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, hielt ich bei den folgenden Versuchen nachstehendes Verfahren ein.

Das mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschene Schwefelzink wurde nach dem Abtropfen der Flüssigkeit sogleich in eine Stöpselflasche gespült, aus welcher die Luft durch Durchleiten von Kohlensäure ausgetrieben und die mit circa 800 cc frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche erkalteten Wassers beschickt war, das Filter ebenfalls hineingeworfen und das Ganze nun mehrmals stark durchgeschüttelt. Hierdurch bewirkte ich, dass der Niederschlag in gleichmässiger und feiner Vertheilung in dem Wasser suspendirt wurde, fügte darauf mässig concentrirte Salzsäure hinzu, mischte die Flüssigkeiten durch Umschwenken (es erfolgt hierdurch nur eine theilweise Lösung des Niederschlages) und liess endlich mit Hülfe einer Pipette titrirte Jodlösung hinzufliessen. Nach kurzem Umschwenken war die Reaction beendet, was an der gleich bleibenden Färbung der Lösung erkannt werden kann. Bei dieser Art des Operirens schied sich der Schwefel nicht in grossen, compacten Stücken, sondern in feiner Vertheilung aus, und war daher die Lösung des Schwefelzinks auch eine vollständige. Das freie Jod muss nun sogleich mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden, weil nach längerem Stehenlassen die Resultate nicht constant bleiben. Die ganze Operation, gerechnet von Beginn des Hineinbringens des Schwefelzinks in die Flasche bis zur Beendigung der Titration mit unterschwefligsaurem Natron, beansprucht circa 5 Minuten Zeit. Der Titer der Jodlösung und der der Lösung des unterschwefligsauren Natrons war auf reines bichromsaures Kali gestellt.

10 cc einer Normallösung von bichromsaurem Kali (49,1453 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthaltend) mit Jodkalium und Salzsäure versetzt verbrauchten 126,63 und 126,55, im Mittel 126,59 cc unterschwefligsauren Natrons. Es entsprechen also

12659 cc $Na_2S_2O_3$ 40,68 g Zinkoxyd oder

1 cc $Na_2S_2O_3$ 0,0032143 g Zinkoxyd.

Die Zinklösung enthielt 21,891 g $ZnSO_4 + 7 aq.$ in 100 cc Wassers. Davon wurden zur Analyse je 4,965 cc entsprechend 0,3077 g Zinkoxyd genommen.

In den Tabellen stehen unter a die der angewandten Jodmenge äquivalenten Cubikcentimeter $Na_2S_2O_3$, unter b die zum Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter $Na_2S_2O_3$ und unter c die Differenz a—b.

Tabelle I. Bestimmung des Zinks.

ZnO angewandt <i>g</i>	a	b	c	ZnO gefunden <i>g</i>	Statt 100 Thl. ZnO gefunden
0,3077	111,72	17,00	94,72	0,3045	98,96
0,3077	111,72	15,84	95,88	0,3082	100,16
0,3077	111,72	16,30	95,42	0,3067	99,68
0,3077	111,72	16,96	94,76	0,3046	98,99
0,3077	111,72	16,48	95,24	0,3056	99,32
0,3077	111,72	16,64	95,08	0,3061	99,48

Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Cadmiums. Es wurden 9,7479 *g* Cadmium in Salzsäure gelöst, auf 250 *cc* verdünnt, davon je 4,965 *cc*, entsprechend 0,1936 *g* Cadmium, mit Schwefelwasserstoff gefällt und in gleicher Weise, wie beim Schwefelzink angegeben, behandelt.

10 *cc* Normal-Chromatlösung verbrauchten 127,1 *cc* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es sind also 12710 *cc* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ äquivalent 56 *g* Cadmium
oder 1 *cc* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ „ 0,004406 *g* Cadmium.

Tabelle II. Bestimmung des Cadmiums.

Cadmium genommen <i>g</i>	a	b	c	Cadmium gefunden <i>g</i>	Statt 100 Thl. Cadmium gefunden
0,1936	56,22	12,80	43,42	0,1913	98,81
„	„	12,44	43,78	0,1929	99,64
„	„	12,20	44,02	0,1940	100,20
„	„	12,24	43,98	0,1938	100,10
„	„	12,60	43,60	0,1921	99,22

Kobalt und Nickel lassen sich nicht in gleicher Weise bestimmen, weil sich Schwefelkobalt und Schwefelnickel in Salzsäure und Jod nicht lösen.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Mangans nach dieser Methode wird durch die leichte Oxydirbarkeit des Schwefelmangans beeinträchtigt; ich erhielt bei meinen Versuchen nur circa 95 % der angewandten Manganmenge.