Der Gehalt an Gesamtschwefel in vulkanisiertem Kautschuk ergibt sich durch Bestimmung des freien Schwefels durch Oxydation des Azetonauszuges, durch Bestimmung des Sulfid- und Sulfatschwefels nach dem angegebenen Verfahren und durch Ermittlung des mit Kautschuk verbundenen Schwefels durch Oxydation des Rückstandes.

Die Extraktion vulkanisierten Kautschuks mit Lösungsmitteln hat der Verfasser geprüft und zeigt an mehreren Versuchsreihen, dass vulkanisierter Kautschuk in Gegenwart einer Säure schrittweise löslich ist, auch in der Kälte, in Äther, Benzin und chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Dichloräthylen. Dies gilt nicht nur für bleihaltigen, sondern auch für solchen Kautschuk, der mittels Schwefels allein oder mittels Schwefels und anderer mineralischer Stoffe vulkanisiert wurde.

Oswald.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Zur Verwendung von Titanchlorid in der analytischen Praxis¹⁾ liefern F. Mach und P. Lederle²⁾ einen weiteren Beitrag, nachdem sie schon in einer früheren Arbeit³⁾ eine Prüfung der von Rhead⁴⁾ angegebenen und von Moser⁵⁾ vereinfachten Methode vorgenommen und an ihrer Vervollkommenung mitgewirkt hatten. Sie weisen zunächst darauf hin, dass die Verwendungsmöglichkeit derselben noch nicht erschöpft sei, und, indem sie selbst den schon bekannten einige Fälle anreihen, in denen das Verfahren gute Dienste zu leisten imstande ist, sprechen sie den Wunsch aus, dass auch von anderer Seite dieses Gebiet zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht würde.

Gegenüber der bisherigen Arbeitsweise haben sich folgende Abänderungen als empfehlenswert erwiesen.

Um das Ablesen zu erleichtern und genauer zu gestalten, wird statt der ziemlich stark gefärbten $\frac{n}{10}$ -Titanchloridlösung eine etwa $\frac{n}{15}$ -Lösung, die in wesentlich geringerem Maße gefärbt ist, verwendet. 1 ccm derselben zeigt 4—5 mg Cu an. Man erhält sie durch Verdünnen von 75 ccm der käuflichen 15 $\frac{o}{o}$ igen Lösung auf 1 l.

Um durch die beim Kochen der zu titrierenden Flüssigkeit mit konz. HCl (D. 1,19) zwecks Verjagens des Luftsauerstoffs entweichenden Salzsäuredämpfe nicht belästigt zu werden, kann man sich auch einer etwa 10 $\frac{o}{o}$ igen HCl, die durch Verdünnen von 218 ccm der konz. Salzsäure auf 1000 ccm erhalten wird, bedienen. Von dieser Säure gibt

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 43, 615 (1904); 45, 631 (1906); 47, 425 (1908); 52, 73 (1913); 53, 638 (1914); 55, 58, (1916). — ²⁾ Landw. Versuchs.-St. 90, 191 (1917). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 56, 69 (1917). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 56, 69 (1917); 58, 138 (1919). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. 56, 69 (1919); 58, 139 (1919).

man 20 ccm zu 25 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit und erhitzt nach Zusatz von kleinen Bimssteinstückchen etwa 5 Minuten mit kleiner Flamme zum Sieden. Ein längeres Sieden ist deshalb von Übel, weil bei zu grosser Verringerung des Säuregehalts die Erkennung des Farbumschlags, namentlich bei der Kupferbestimmung, in hohem Maße erschwert wird.

Da die Anwesenheit von Sauerstoff während der Titration streng zu vermeiden ist und aus diesem Grunde in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet werden muss, ist hierfür eine besondere Apparatur von nöten. Doch lässt sich dieselbe mit in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln in einfacher Weise herstellen. Fig. 21 stellt dieselbe dar und ist ohne weiteres verständlich. Das in einem Kippschen Apparat

Fig. 21.

entwickelte Kohlendioxyd wird durch 2 Waschflaschen, die mit Titanchlorid befeuchtete Bimssteinstückchen enthalten, von Sauerstoff völlig befreit. Die Benutzung dieser Vorrichtung ist auch schon deshalb von grossem Vorteil, weil die Haltbarkeit der Titanchloridlösung dadurch wesentlich verlängert wird. Während ihr Titer früher täglich zweimal gestellt werden musste, bleibt sie jetzt mehrere Tage unverändert. Im übrigen bereitet ja die Titerstellung sowohl mit Kupferchlorid als auch mit Eisenchlorid keinerlei Umstände oder Schwierigkeiten.

Die von J. v. Bertalan¹⁾ bei Gelegenheit einer Arbeit über die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd mittels Titanchlorids ausgesprochene Befürchtung, dass der hohe Preis des letzteren seiner allgemeinen Anwendung im Wege stünde, ist im vorliegenden Fall nach Ansicht der Verf. unbegründet, da für eine Bestimmung nur für 2–3 Pf. des Reagens verbraucht würden.

¹⁾ Chem. Ztg. 40, 373 (1916); diese Ztschrft. 56, 113 (1917).

Im Anschluss an ihre früher ¹⁾ veröffentlichte Arbeit über die Untersuchung von Kupfersulfat haben Mach und Lederle noch 5 vergleichende Analysen nach der Titanchloridmethode und durch Elektrolyse ausgeführt, die im Mittel nur um 0,08% differierten, ein Beweis für die Zuverlässigkeit des ersteren Verfahrens. Sie machen weiter auf einige Punkte aufmerksam, auf die man bei der Prüfung von Vitriolen aber auch bei der Bestimmung des bei der Zuckeranalyse mit Fehlingscher Lösung abgeschiedenen Kupfers zu achten hat. Bei der Ausfällung des in dem Kupfervitriol vorhandenen Eisens durch Ammoniak nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd ist der Niederschlag manchmal kupferhaltig und auch nach dem Lösen und nochmaligem Fällern ist dem Eisenhydroxyd noch etwas Kupfer beigemischt. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, muss man die Lösung des Kupfersulfats mit Ammoniumchlorid (10 ccm einer 10%igen Lösung auf 10 g Vitriol) versetzen. Dann erhält man bei der zweiten Fällung vollkommen kupferfreie Niederschläge.

Ferner wird die Erkennung des Umschlags von schwach rotbraun in milchweiss erschwert, wenn zu viel Kupfer, mehr als 100 mg, zugegen sind. Dementsprechend sollen nicht mehr als 25 ccm der Titanchloridlösung, von der 1 ccm 4—5 mg Cu anzeigt, verbraucht werden. Bei einem Verbrauch von 5—15 ccm derselben fallen die Ergebnisse am besten aus. Man braucht also auch entgegen der ersten Vorschrift keine 50 ccm-Bürette zu verwenden, sondern es genügt eine solche von 25 ccm Inhalt.

Nun haben die Verf. ihre Untersuchungen noch nach der Richtung hin erweitert, dass sie die Eignung des Titanchloridverfahrens für die Ermittlung des bei Zuckerbestimmungen mit Fehlingscher Lösung ausgeschiedenen Kupfers prüften und zwar zunächst in der Weise, dass sie die Menge des nach dem Kochen noch in Lösung gebliebenen Kupfers festzustellen gedachten. Dieser Weg erwies sich aber als nicht gangbar, denn die Ergebnisse fielen nicht zufriedenstellend und gleichmäßig aus ²⁾. Es kann dies seinen Grund darin haben, dass die Gegenwart einer grossen Menge organischer Verbindungen und vielleicht auch von Nitraten und anderen Salzen auf die Oxydationsstufe des Kupfers einen Einfluss ausüben insofern ist. Man musste also das ausgeschiedene Kupferoxydul selbst bestimmen, und dabei sind die etwas umständlichen Operationen des Lösens und Oxydierens natürlich nicht zu umgehen. Trotzdem ist die Titration mit Titanchlorid der gewichtsanalytischen Bestimmung vorzuziehen, da sie einfacher und schneller auszuführen und ihr an Genauigkeit gleich ist.

Am besten bringt man den Niederschlag nach dem Kochen mit Hilfe der Saugpumpe in einen Neubauertiegel, wäscht mit heissem Wasser aus, stellt unter den den Tiegel tragenden Trichter in die von

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 56, 69 (1917). — ²⁾ Radlberger und Siegmund [Österr. ungar. Ztschrft. f. Zucker-Ind. u. Landw., 42, 34 (1913)] haben auf diese Weise bei ganz reinen Zuckerlösungen brauchbare Resultate erzielt.

Mach¹⁾ konstruierte zweiteilige Saugflasche einen 200 ccm-Kolben und löst in 10% iger Salzsäure. Will man nun die Analyse sofort zu Ende führen, so füllt man nach dem Erkalten auf, schüttelt gut um und titriert 50 ccm der Lösung in einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben, nach Oxydation mit 2—3 ccm einer 3% igen Wasserstoffsuperoxydlösung, unter Zusatz von 20 ccm der 10% igen Salzsäure und darauffolgendem Kochen während 5 Minuten, in üblicher Weise mit Titanchlorid. Nimmt man die Bestimmung erst am folgenden Tage vor, so erübrigt sich ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, da sich das Kupferoxydul im Laufe von 14—15 Stunden von selbst zu Kupferoxyd oxydiert, doch darf man dann auch erst kurz vor der Titration auffüllen, da sonst nicht genügend Luftsauerstoff zu der Lösung hinzutreten kann. Es ist übrigens angezeigt, das verwendete Wasserstoffsuperoxyd auf Salpetersäure zu prüfen, da die Anwesenheit der letzteren auch in Spuren, wie es sich bei einigen Beleganalysen ergab, höhere Resultate verursachte.

Vergleichende Bestimmungen mit Rohrzuckerlösung, Lösungen von Rohmelasse und Auszügen verschiedener Handelsmelassefuttermittel bewiesen die Gleichwertigkeit der Methode mit der gewichtsanalytischen.

Die Titration mit Titanchlorid ist aber noch weiterer Verwendung fähig. Man kann mit Hilfe derselben Ferrieisen mit derselben Sicherheit wie Kupfer ermitteln, und da dies auch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bei Anwesenheit von Ferroverbindungen gelingt, eignet sich das Verfahren namentlich zur Prüfung von Eisenvitriolen des Handels, deren Wert im umgekehrten Verhältniss zu dem infolge unsachgemäßer Aufbewahrung oder von Feuchtigkeit gebildeten Ferrisulfat steht. Bei einer derartigen Untersuchung muss man natürlich dem Umstand, dass beim Lösen des Eisenvitriols in Wasser schon an und für sich eine Oxydation stattfindet, Rechnung tragen. Man kann dies umgehen, indem man entweder in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet und zum Lösen mit Kohlensäure gesättigtes Wasser benutzt, oder noch besser gibt man, wie schon oben bei Besprechung der Kupfertitration erwähnt wurde, zu der Substanz vor dem Übergießen mit Wasser etwas Ammoniumsulfat (auf 10 g FeSO_4 etwa 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Die Ergebnisse von auf diese Weise ausgeführten Analysen mit künstlich hergestellten Mischungen von Ferri- und Ferrosulfat zeigten gegenüber der Theorie Differenzen von höchstens 0,190 mg Fe.

Will man eine Bestimmung des Gesamteisens daran anschliessen, so hat man nur nötig die Lösung auf ein Volumen zu bringen, einen aliquoten Teil mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren und dann zu titrieren. Verwendet man hierfür nicht mehr als 0,25 g Eisenvitriol, so erhält man sehr genaue Resultate. Störend wirkende Verunreinigungen des Eisenvitriols haben die Verfasser nicht entdecken können. Mangan- und Zinksulfat jedenfalls beeinträchtigen auch nach Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd die Reaktion in keiner Weise.

1) Chem. Ztg. 37, 651 (1913); vergl. diese Ztschrift. 54, 351 (1915).

Auch zur Ermittlung der Gehaltsstärke von Wasserstoffsuperoxyd, welche ja seit Einführung der Eisenzitratmethode in landw. Versuchstationen häufig vorgenommen werden muss, ist, wie schon Treadwell¹⁾ angegeben hat, das Titanchlorid in hohem Maße geeignet und dem Permanganat gleichwertig, wenn auch mit ersterem um ein Geringes höhere Werte erhalten werden. Die Reaktion verläuft nach folgenden beiden Gleichungen:

2 Moleküle TiCl_3 , bzw. 1 Molekül Ti_2O_3 entsprechen also 1 Molekül H_2O_2 . Die beim Zulaufenlassen des Titanchlorids zur Wasserstoffsuperoxydlösung zuerst eintretende Gelbfärbung geht bei weiterer Zugabe in tieforange über, um dann abzublassen und schliesslich farblos zu werden, doch darf man behufs Erzielung eines scharfen Umschlags die zu untersuchende Lösung nicht stärker als auf 0,3% verdünnen. Man verwendet von dieser am besten 10 ccm und fügt, um von den sich bildenden Salzsäuredämpfen nicht belästigt zu werden, statt konz. Salzsäure 5 ccm Schwefelsäure (1:4) hinzu. Die Untersuchungen darüber, ob sich Wasserstoffsuperoxyd auch bei Gegenwart organischer Substanzen auf diese Weise ermitteln lässt, wollen die Verfasser noch fortsetzen.

Ihrer eben besprochenen Abhandlung fügen sie noch eine kurze Beschreibung der Arbeitsweise für die verschiedene Verwendung des Titanchlorids und der Herstellung der Lösungen bei, welche ich hier beinahe im Wortlaut folgen lassen will.

I. Erforderliche Lösungen:

1. Titanchloridlösung. 75 ccm der käuflichen 15%igen Lösung, D. 1,27, werden mit dest. Wasser auf 1 Liter ergänzt.
2. Rhodankaliumlösung, 10%ig.
3. $\frac{n}{10}$ Eisenchloridlösung: 27,0 g, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden zu 1 l gelöst.
4. $\frac{n}{100}$ Kupfervitriollösung: 2,4973 g reines kristallisiertes $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden auf 1 l gebracht.

II. Titerstellung:

Man versetzt 50 ccm der $\frac{n}{100} \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 20 ccm 10%iger HCl, kocht nach Zugabe einiger Bimssteinstückchen 5 Minuten, kühlt unter Umschwenken in fließendem Wasser ab, während man mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistopfens Kohlendioxyd einleitet, fügt weiter 5 ccm Rhodankaliumlösung und 0,10 ccm $\frac{n}{10}$ Eisenchloridlösung hinzu und titriert, indem man mit dem Einleiten von Kohlendioxyd fortfährt, mit der

¹⁾ Analyt. Chem. 5. Aufl. Bd. 2, S. 574 (1911).

Titanchloridlösung unter Verwendung einer 25 *ccm* Bürette, deren lichte Weite 7,4 *ccm* beträgt und deren $\frac{1}{10}$ *ccm* Teilstriche 2,3 *mm* von einander entfernt sind, wodurch ein scharfes Ablesen ermöglicht wird. 31,783 dividiert durch die Anzahl der verbrauchten *ccm*, nach Abzug der von 0,10 *ccm* Eisenchloridlösung verbrauchten Menge, entspricht dem Titer in *mg* Cu.

III. Kupferbestimmung in Handelsvitriolen:

Man löst 10 *g* in einem Becherglase in heissem Wasser, macht nach Zugabe von 10 *ccm* einer 10%igen NH_4Cl -Lösung und 2—3 *ccm* 3%igem H_2O_2 ammoniakalisch, kocht 5 Minuten und filtriert in einen 1 Liter Maßkolben. Der Niederschlag wird in etwas heisser HCl gelöst, die Fällung mit Ammoniak wiederholt, zu dem ersten Filtrat zugefügt und ausgewaschen. In dem erhaltenen Niederschlag kann das Eisen nach dem Lösen in HCl durch Titration mit TiCl_3 ermittelt werden. Die Kupferlösung wird aufgefüllt und 25 *ccm* davon in derselben Weise behandelt, wie es bei der Titerstellung beschrieben ist. Die verbrauchten *ccm* werden nach Abzug des Verbrauchs für das angewandte Eisenchlorid mit dem Cu-Titer und mit 400 multipliziert. Das Produkt entspricht dem Prozentgehalt des untersuchten Kupfervitriols an Kupfer.

IV. Titrieren des bei Zuckerbestimmungen durch Fehlingsche Lösung ausgeschiedenen Kupfers:

Das nach dem, der betreffenden Zuckerart entsprechenden Kochen erhaltene Kupferoxydul wird durch einen Porzellan-Gooch-, oder noch besser Gold-Neubauer-Tiegel abgesaugt, ohne dass die letzten Spuren aus dem Fällungsgefäß in den Tiegel gebracht zu werden brauchen. Man erhitzt nun in ersterem 100 *ccm* 10%ige HCl zum Sieden und giesst davon in den Filtriertiegel, den man vorher mit Hilfe eines Trichters auf einen in die schon vorher erwähnte zweiteilige Saugflasche passend eingestellten 200 *ccm*-Kolben gesetzt hat. Man saugt nun ab, spült mit dem Rest der erwärmten Salzsäure nach und wäscht mit Wasser aus. Den etwa halb gefüllten Kolben lässt man über Nacht, etwa 15 Stunden stehen, füllt dann auf und titriert 50 *ccm* in bekannter Weise. Will man sofort nach dem Lösen weiter arbeiten, so muss man zu den 50 *ccm* vor dem Kochen mit HCl 2—3 *ccm* H_2O_2 zufügen. Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf die Anwesenheit von Nitraten zu prüfen.

V. Untersuchung von Eisenvitriolen des Handels:

a) Bestimmungen von Eisenoxyd neben Eisenoxydul. 10 *g* des Eisenvitriols werden in einem Literkolben unter Zugabe von 5 *g* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und von 50 *ccm* 10%iger HCl in Wasser gelöst. Nach dem Auffüllen werden 100 *ccm* = 1 *g* Substanz in einem 250 *ccm* Erlenmeyerkolben unter Zufügen von 20 *ccm* 10%iger HCl 5 Minuten

gekocht, in einer CO_2 -Atmosphäre erkalten gelassen, 1 *ccm* Rhodankaliumlösung zugesetzt und titriert. Der Cu-Titer mal 0,8785 entspricht dem Fe-Titer.

b) Bestimmung des Gesamteisens. 50 *ccm* der Eisenvitriollösung, entspr. 0,5 *g* Substanz, werden mit 20 *ccm* 10% iger HCl und 5 *ccm* 3% iger H_2O_2 5 Min. gekocht und wie unter a) angegeben titriert.

VI. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

10 *ccm* einer 3% igen Lösung oder der so weit verdünnten konzentrierteren Lösungen werden mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt. Hiervon werden 10 *ccm* nach Zugabe von 5 *ccm* H_2SO_4 (1:4) mit TiCl_3 bis zur Entfärbung titriert. Cu-Titer mal 0,2675 = H_2O_2 -Titer. Czapski.

Von zwei Schnellverfahren zur Wasserbestimmung in Rohpetroleum, Ölbrennstoffen und ähnlichen Substanzen, die H. S. Shrewsbury¹⁾ veröffentlicht, besteht das eine darin, dass man das Wasser durch Destillation in einen Messzylinder überführt.

Nach dem zweiten schüttelt man behufs Abscheidung des Wassers, die zu untersuchende Substanz mit Eisessig. Der nun wasserhaltige Eisessig wird darauf mit einem aus gleichen Teilen Erdnussöl und Kokosfett bestehenden Normalöl gemischt und der Trübungspunkt durch vergleichende Versuche mit bekannte Wassermengen enthaltenden Gemischen festgestellt. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung. Auf diese Weise lässt sich auch der Wassergehalt von Speisefetten und Ölen, sowie von anderen mit Wasser nicht mischbaren Stoffen ermitteln. Czapski.

Zum Nachweis von Chlorsilber in lichtempfindlichen photographischen Halogensilberschichten und auch zum Nachweis von Chlor neben Jod und Brom hat E. Valenta²⁾ ein Verfahren ausgearbeitet. Es gründet sich auf die Eigenschaft des Chlorsilbers, durch Kaliumferrocyanid nach der Gleichung:

in Ferrocyan Silber umgewandelt zu werden. Jod- und Bromsilber geben diese Reaktion nicht. Das in Wasser unlösliche, weisse Ferrocyan Silber wird nach den Angaben von Glassfort und Napier³⁾ durch Salpetersäure zu orangefarbenem Ferricyan Silber oxydiert und diese Reaktion kann man zum weiteren Nachweis des Chlorsilbers benutzen.

Die Ausführung der Reaktion geschieht folgendermaßen: Nachdem man sich davon überzeugt hat, dass lösliche Silbersalze nicht zugegen sind, bringt man die zu untersuchende Schicht in eine Entwicklungsschale, fügt eine 5% ige Kaliumferrocyanidlösung hinzu und wäscht

¹⁾ Analyst **39**, 529 (1914); durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 575 (1915). — ²⁾ Chem. Ztg. **40**, 398 (1916). — ³⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. Bd. **5**, II, S. 225.