auf ungefähr 100 *ccm.* Der Kolbeninhalt wird 15 Minuten lang unter einem Rückflusskühler gekocht. Aus der Farbe der Flüssigkeit erkennt man leicht, ob etwa die ganze zugesetzte Menge Chromtrioxydlösung reduziert wurde. Ist dies der Fall, so ist die Bestimmung mit entsprechend mehr Chromtrioxydlösung zu wiederholen. Nach beendeter Oxydation und Abkühlung destilliert man die entstandene Essigsäure mit Wasserdampf ab, titriert sie im Destillat und berechnet die äquivalente Milchsäure. Da bei der Oxydation 3 % der Milchsäure völlig zerstört werden, fallen die Resultate entsprechend niedriger aus.

Bei der Trennung der flüchtigen Säuren von der Milchsäure, durch Destillation mit Wasserdampf, destilliert auch ein kleiner Teil der Milchsäure über. War als flüchtige Säure nur Essigsäure vorhanden, so kann man den mit der Essigsäure überdestillierten Teil der Milchsäure leicht bestimmen. Man titriert das Destillat mit Normallauge. Es seien hierzu «L» *ccm* der Lauge nötig, wovon *x ccm* auf Essigsäure, *y ccm* auf Milchsäure fallen. Das titrierte Destillat dampft man ein, trocknet bei 130 bis 140 ° C und wägt die trockenen Natriumsalze. Sei das Gewicht der Natriumsalze «G», dann können folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} 82x + 112y &= G \\ x + y &= L. \end{aligned}$$

Um beim Eindampfen der Natriumsalze kleinere Verluste zu vermeiden, setzt man nach beendeter Titration noch 1 *ccm* der Normalauge zu und zieht von dem Gewichte der trockenen Natriumsalze die entsprechende Menge Natriumkarbonat ab. War neben der Essigsäure auch noch Ameisensäure vorhanden und wurde letztere separat bestimmt, so kann man die obige Berechnung auch in diesem Falle verwenden.

Nagyvárad, städt. Laboratorium.

Über die Bestimmung des Zinks nach Schaffner.¹⁾

Von

V. Hassreidter.

Man scheint in der doppelten Fällung des Eisens, wie sie die deutsche Schaffner'sche Methode vorschreibt, einen Vorteil gegenüber der belgischen Modifikation zu erblicken, die mit einfacher Fällung arbeitet. In Wirklichkeit verhalten sich die Dinge ganz anders und das gerade Gegenteil kann eintreten, wie wir gleich zeigen werden. Man vergisst, dass die Eisenfällungen bei den beiden Modifikationen

¹⁾ Fortsetzung zu Seite 311—316 dieses Bandes.

der Schaffner'schen Methode unter ganz anderen Bedingungen ausgeführt werden, daher nicht direkt vergleichbar sind, wie Prof. Probst und Schreiber dies bereits in ihrem Aufsatz «Zur Richtigstellung»¹⁾ hervorgehoben haben.

Dass die doppelte Fällung nicht allen Chemikern Gewähr dafür bietet, einen zinkfreien Eisenhydroxydniederschlag zu erhalten, beweist die Gepflogenheit der schlesischen Zinkhüttenchemiker, stets eine dreifache Fällung vorzunehmen. Es kommt ja auch nicht allein auf die Anzahl der Fällungen an, sondern auch auf die qualitativ richtige Ausführung der Fällung, die auf die Bildung der löslichen Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ hinzielt; ist die Menge des angewandten Ammoniaks zu gering, oder wird durch das «Aufkochen» ein grosser Teil des zugesetzten Ammoniaks wieder in Freiheit gesetzt, so wird Zinkoxydhydrat, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, im Niederschlag bleiben.

Dass solche Fälle in der Praxis recht leicht eintreten können, beweist die Analyse des Erzmusters «S», welches der internationalen Analysen-Kommission vorgelegen hat, und bei welchem klar zu Tage tritt, dass die einfache Fällung, wie sie bei der belgischen Methode ausgeübt wird, oft Resultate liefert, die der Wahrheit näher kommen, als die doppelte Eisenfällung der deutschen Methode.

Dieses Muster «S» enthält 13,75% Zink und rund 41% Eisen. — Also gerade hier, wo es sich um ein eisenreiches Produkt handelt, hätte die doppelte Fällung ihre Vorzüge deutlich erkennen lassen sollen, was aber nicht der Fall gewesen ist.

Muster «S».

Mittel aller Gewichtsanalysen	13,79% Zn
„ „ Analysen nach Schaffner-Nissenson	13,45 „ „
„ „ „ belgisch	13,85 „ „
Prof. Hintz (Wiesbaden) Gewichtsanalyse	13,72 „ „
„ „ Methode Schaffner-Nissenson	13,26 „ „
„ „ „ belgisch	13,44 „ „
Hassreidter (Trooz)-Methode Schaffner-Nissenson	13,12—12,90% Zn
„ „ „ belgisch	13,50% Zn
„ „ „ Äthertrennung	*) 13,73 „ „
„ „ „ durch Kompensation des Eisengehaltes	*) 13,75 „ „

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 1907, S. 1412.

Anmerkung. Alle mit *) bezeichneten Resultate dieses Aufsatzes sind zwar nicht in dem offiziellen Bericht der Kommission abgedruckt, befinden sich aber in meinem an Prof. Chesneau in Paris gerichteten Bericht vom 26. März 1908.

Bei Nachprüfung des Eisenniederschlags und bei Vornahme einer dritten Fällung mittels Ammoniaks hat sich dann bei meinen Analysen, welche 13,12 und 12,90 % Zink ergaben, herausgestellt, dass die Eisenniederschläge noch 0,50*), bzw. noch 0,88 %¹⁾ Zink enthalten haben.

Ein gleiches trat ein bei dem internationalen Analysen-Muster «C», bei welchem ich im Filtrat der dritten Fällung noch 0,40 %²⁾ Zink nachweisen konnte.

Patek sagt leider nicht, ob er bei seinen «Kritischen Studien» eine derartige Nachprüfung vorgenommen hat oder nicht.

Also, abgesehen von den der doppelten Fällung aus anderen Gründen noch anhaftenden Mängeln, bietet sie nicht einmal immer Gewähr für die Erzielung eines zinkfreien Eisenniederschlags.

Aus diesen Gründen habe ich es daher vorgezogen, den durch Adsorption von Zink im Eisenniederschlag entstehenden kleinen Fehler der belgischen Methode, der aber erst hervortritt, wenn der Eisengehalt ein gewisses Maß überschreitet, durch das Kompensationsverfahren sicher und einfach auszuschalten, in Fällen, wo es sich um mehr als technische Genauigkeit der Resultate handelt. Dieses bereits auf mehreren Zinkhüttenlaboratorien Belgiens bei Schiedsanalysen befolgte Verfahren besteht darin, dass man der Titerlösung eine dem Eisengehalt²⁾ entsprechende Menge von Eisen oder Eisenchlorid zusetzt und dass man dann die Ammoniakfällung in Titer- und Erzlösung unter den gleichen Bedingungen (Temperatur, Volumen, Säuregehalt etc.) vornimmt.

Wie sehr sich die auf diese Weise gewonnenen Resultate denen der Gewichtsanalyse nähern, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Internationales Muster	B	C	D	E	S
Prof. Hintz (Wiesbaden) . .	46,70	48,83	41,00	38,50	13,72 % Zn
Hassreidter (Kompensation)	46,70 *)	48,49 *)	41,10 *)	38,29 *)	13,75 % Zn *)

Ich glaube man darf diese Resultate als praktisch identisch annehmen.

Es wird dem Chemiker sowohl als auch dem Laien einleuchten, dass bei einer Analysenmethode, die auf vergleichender Titration beruht, wie dies bei der Schaffner'schen Methode der Fall ist, diejenige Ausführungsweise die der Wahrheit am nächsten liegenden Resultate ergeben wird, bei welcher die qualitative und quantitative Beschaffenheit der zu titrierenden Vergleichslösungen so identisch wie möglich ist;

¹⁾ Mein Bericht an Prof. Chesneau vom 26. März 1908.

²⁾ Bei Anwesenheit von Tonerde und Mangan rechnet man
 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3) \times 0,70 = \text{Fe}.$

andererseits ist es auch klar, dass bei der Beurteilung einer Farbentönung die unmittelbare und gleichzeitige Abschätzung derselben bessere Resultate hervorbringen wird als eine zeitlich getrennte, den Weg über das Gedächtnis nehmende Abschätzung einer Farbenintensität.

Da diese beiden Forderungen bei der belgischen Schaffner-Methode erfüllt sind, so wird sie. gegenüber der Schaffner-Nissenson'schen Modifikation unter sonst gleichen Umständen, richtigere Resultate liefern, als letztere. — Dies geht aus den von der internationalen Analysen-Kommission geschaffenen Tatsachen hervor, die in der Arbeit Pateks eine weitere Bestätigung gefunden haben. — Aller Rhetorik gegenüber bleiben Tatsachen beweisend.

Über die Anwendbarkeit von Diphenylaminschwefelsäure zu kolorimetrischen Bestimmungen.

Von

J. Tillmans.

Mitteilung aus dem Nahrungsmitteluntersuchungsamt (Vorsteher: Professor Dr. J. Tillmans) des städt. hygien. Universitätsinstituts in Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

In dieser Zeitschrift hat vor kurzem L. Smith¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er sich ausführlich mit der von mir ausgearbeiteten Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in der Milch befasst. Smith behauptet, dass gewisse Unregelmäßigkeiten bei der Methode vorkommen können, und glaubt, ihren Grund darin gefunden zu haben, dass bei der Ausführung der Reaktion ein gasförmiger Körper entsteht, der sich beim Schütteln zum Teil verflüchtigt. Ich will nicht leugnen, dass es bisweilen vorkommt, dass die Färbung in einem Röhrchen abweichend ausfällt. Ich habe immer geglaubt und habe dieser Meinung auch Ausdruck verliehen, dass in solchen Fällen ein Irrtum beim Abmessen der Lösungen vorgekommen sei. Man muss nämlich die Mengen von Flüssigkeit und Reagens genau innehalten. Ein Vermessen bei so kleinen Flüssigkeitsmengen ist aber durchaus einmal möglich. Ich habe deshalb auch empfohlen, die Bestimmung mehrfach auszuführen, insbesondere in verschiedenen Verdünnungen zu arbeiten. Fällt einmal die Färbung in einem Röhrchen erheblich abweichend aus,

¹⁾ Diese Ztschrft. 56, 28 (1917).