Versuche mit Lösungen von Rohrzucker, Glukose, reiner Gerbsäure, Gallussäure und Mischungen dieser Produkte ergaben, dass Nickelhydroxyd mit Vorteil bei allen Gerbmateriellen verwendet werden kann. Das Nickelhydroxyd wird aus Nickelsulfat durch Fällern mit Natronlange erhalten; man wäscht es am besten auf die Weise aus, dass man den Niederschlag in einer Flasche mit destilliertem Wasser mehrmals schüttelt und dekantiert, bis er völlig frei von Sulfat und Alkali ist.

Der Verfasser¹⁾ hat auch durch Fällung der Lösung von Nickelhydroxyd in Ammoniumchlorid, bezw. Ammoniumazetat, mit Gerbstoff Nickeltannate als unlösliche Stoffe ausgeschieden. Im Verein mit T. P. Goose hat P. Singh²⁾ neuerdings sein ursprüngliches, oben beschriebenes Verfahren dahin abgeändert, dass an Stelle der Nickelhydroxydsuspension 20 g wasserfreies gepulvertes Nickelhydroxyd verwendet werden. Die Verfasser haben auch ein unlösliches Nickelsalz der Gallussäure dargestellt.

Oswald.

Die Bestimmung von Sulfid- und Sulfatschwefel im Kautschuk und die Wirkung von Lösungsmitteln auf vulkanisierten Kautschuk beschreibt Henry P. Stevens³⁾.

Die Bestimmung von Sulfidschwefel lässt sich auf folgende Weise ausführen, wenn der Kautschuk Sulfide enthält, die durch Säuren beim Erhitzen zersetzt werden, wie Zinksulfid und Bleisulfid. In eine Voigtsche Flasche gibt man 10—20 ccm reine konzentrierte Salzsäure, überschichtet diese mit 20—30 ccm Äther und leitet Kohlensäure ein, bis alle Luft vertrieben ist. Dann verbindet man die Flasche mit Absorptionsgefäßen, die Bleiazetatlösung enthalten. Je nach dem Sulfidgehalt des Kautschuks gibt man nun 0,1—1 g Substanz in die Voigtsche Flasche und lässt unter wiederholtem Schütteln 15—30 Minuten, bei hartem Kautschuk nach Bedarf noch länger stehen. Durch die Behandlung mit Äther schwillt der Kautschuk an und wird durch die Säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht zersetzt. Durch mäßiges Erwärmen treibt man Äther und Schwefelwasserstoff über und vollendet durch kurzes Kochen die Zersetzung. Der Inhalt der Absorptionsflaschen wird mit Essigsäure angesäuert, das Schwefelblei abfiltriert, mit Jodlösung von bekanntem Gehalt umgesetzt und das überschüssige Jod zurücktitriert. Man verwendet zu dieser Bestimmung am besten mit Azeton ausgezogenen Kautschuk, da dieser in Äther schneller schwillt, als der ursprüngliche.

Die Bestimmung des Sulfatschwefels, welcher sich in der bei der obigen Bestimmung erhaltenen salzsauren Lösung findet, geschieht durch Ausfällen als Baryumsulfat.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 172 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, I, 1830, (1914). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 159 (1916); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 1201 (1916). — ³⁾ The Analyst **40**, 275 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 363 (1915).

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).