

basischen Acetaten aus und verföhrt in der oben gezeigten Weise. In Gegenwart nicht zu grosser Mengen von Eisen und Chrom lassen sich noch Spuren von weniger als 1 mg Aluminium nachweisen.

Brzeziner.

**Zink.** George S. Jamieson<sup>1)</sup> hat die Bestimmung von Zink nach Fällung als Zinkquecksilberthiocyanat, über die G. E. F. Lundell und N. Bee<sup>2)</sup> gearbeitet haben, nachgeprüft und festgestellt, dass der Niederschlag nicht die Zusammensetzung  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hat, sondern wasserfrei sein muss, da er bei weiterem Erhitzen kein Wasser mehr abgibt. Der Faktor ist daher nicht 0,1266, sondern 0,13115. Statt Rhodankalium kann auch das Ammonsalz genommen werden. Da Cd, Co, Cu, Bi, Mn und Mercurverbindungen unter den für die Zinkfällung erforderlichen Bedingungen Doppeltthiocyanide geben, müssen diese Metalle vorher entfernt sein. Arsenite sind unter bestimmten Bedingungen ohne Einfluss auf das Resultat; Nickelverbindungen stören in kleinen Mengen nicht; dreiwertige Eisenverbindungen schaden, wenn sie in grösserer Menge anwesend sind; sie müssen deshalb durch  $\text{SO}_2$  vorher reduziert werden. Jamieson schlägt vor, statt den Niederschlag zu wägen, ihn mit Kaliumjodat zu titrieren, ähnlich wie Kupferthiocyanat<sup>3)</sup> oder wie bei der Bestimmung des Quecksilbers nach der Fällung als Quecksilberzinkthiocyanat<sup>4)</sup>. Die Titration geschieht bei Anwesenheit von starker Salzsäure und eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, wie z. B. Chloroform.

J. M. Kolthoff und H. C. van Dijk<sup>5)</sup> haben ebenfalls die Bestimmung des Zinks als Quecksilberzinkrhodanid nachgeprüft und sehr befriedigende Ergebnisse erzielt. Cl darf nicht zugegen sein. Wird nach der Fällung sofort filtriert, so schadet die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  nicht. Man verföhrt nach Kolthoff und van Dijk so, dass bei einer grösseren Konzentration als 0,01 n Zink sofort nach Zusatz des Fällungsmittels filtriert wird, um dann den Überschuss mit Mercurinitrat zurückzutitrieren; bei geringerer Konzentration als 0,01 n Zink lässt man einen Tag stehen, filtriert und titriert den mindestens 0,006 n betragenden Reagenzüberschuss nach Volhard zurück.

E. Monasch<sup>6)</sup> hat, veranlasst durch die Arbeit von Kolthoff und van Dijk, den Einfluss fremder Metalle auf das hier beschriebene Verfahren nachgeprüft. Er fällte das Zink mit  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ , filtrierte und titrierte den Überschuss des Fällungsmittels mit Mercurinitrat

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1086 (1918); durch Chem. Zentrbl. **89**, II, 764 (1918). — <sup>2)</sup> Trans. Am. Inst. Met., S. 146 (1914); s. auch Engin. Min. Journ. **99**, 701 (1915); vergl. diese Ztschrft. **57**, 570 (1918). — <sup>3)</sup> G. S. Jamieson, L. H. Levy und H. L. Wells, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 760 (1908); vergl. diese Ztschrft. **58**, 132 (1919). — <sup>4)</sup> G. S. Jamieson, Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 296 (1919); Chem. Zentrbl. **90**, IV, 135 (1919). — <sup>5)</sup> Pharm. Weekbl. **58**, 538 (1921); durch Chem. Zentrbl. **92**, IV, 168 (1921). — <sup>6)</sup> Pharm. Weekbl. **58**, 1652/56 (1921); durch Chem. Zentrbl. **93**, II, 358 (1922).

zurück unter Verwendung von Ferriammoniumsulfat als Indikator. 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 3,269 \text{ mg}$  Zink. Die Quecksilberkaliumrhodanidlösung wurde hergestellt durch Lösen von 23,7 *g*  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  in einer konz. Lösung von 14,4 *g* Rhodankalium und Auffüllen zum Liter. Diese Lösung ist haltbar. Von fremden Metallen sind dreiwertiges Eisen und Aluminium ohne Einfluss auf das Resultat. Zu niedrige Zahlen werden erhalten bei Anwesenheit von grösseren Mengen Nickelverbindungen, während geringe Mengen Nickel zu hohe Werte geben. Ausser Nickel sind noch vorher zu beseitigen: Mangan- und Ferroverbindungen, die die Zinkwerte erhöhen, Wismut- und dreiwertige Chromverbindungen, durch die die Zinkzahlen erniedrigt werden. Die Beseitigung der Eisenoxydulverbindungen geschieht durch Oxydation mittels  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$ .

Es sei an dieser Stelle auch auf die Verwendung des Quecksilberthiocyanats bei der Tüpfelreaktion in der qualitativen Analyse hingewiesen<sup>1)</sup>, um Zink für sich oder neben Aluminium nachzuweisen.

Die volumetrische Zinkbestimmung durch Acidimetrie führt R. Howden<sup>2)</sup> so durch, dass er das Zink, welches als Zinkchlorid vorhanden sein muss, nach Neutralisierung der Lösung gegen Methylorange mit  $\text{NaOH}$  und Phenolphthalein titriert. Die Lösung muss frei von anderen Schwermetallen und Ammoniumsalzen sein. Für Sulfatlösung ist die Methode nicht brauchbar.

A. d. Hanak<sup>3)</sup> weist darauf hin, dass er sich schon längere Zeit mit Titrationen dieser Art beschäftigt hat. Seine Erfahrungen stimmen nicht ganz mit denen von Howden überein. Nach Hanak lässt sich das Zink sowohl in salzsaurer als auch in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung mit gleicher Genauigkeit bestimmen. Voraussetzung ist Titration in kochender Lösung. Ausser Schwermetallen und Ammonsalzen müssen auch noch organische Säuren, Kohlensäure, wie auch insbesondere Schwefelwasserstoff abwesend sein. Anwesenheit von Erdalkalimetallen stört nicht. Es ist A. d. Hanak gelungen, in gleicher Weise wie Zink eine grössere Anzahl von anderen Metallen (Pb, Hg, Cd, Co, Ni, U, Fe, Mn, Al) quantitativ zu bestimmen. Die angekündigte ausführliche Arbeit Hanaks ist noch nicht erschienen.

J. M. Kolthoff und H. C. van Dijk<sup>4)</sup> schreiben in ihrer kritischen Prüfung der verschiedenen Verfahren der volumetrischen Zinkbestimmung, dass die direkte acidimetrische Methode keine sicheren Zahlen liefern kann, weil die Gefahr vorliegt, dass durch Lauge basische Salze leicht mit ausgefällt werden.

Über ein neues massanalytisches Verfahren zur Zinkbestimmung, wobei Schwefeleisen als Indikator benutzt wird, berichtet J. Houben<sup>5)</sup>. Eine ausführliche Wiedergabe und

<sup>1)</sup> Friedrich Feigl u. Rosa Stern, diese Ztschrft. **60**, 18 u. 29 (1921). — <sup>2)</sup> Chem. News **117**, 322 (1918); durch Chem. Zentrbl. **90**, IV, 65 (1919). — <sup>3)</sup> Chem. Ztg. **43**, 691 (1919). — <sup>4)</sup> l. c. — <sup>5)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 1613 (1919); Chem. Zentrbl. **90**, IV, 768 (1919).

kritische Würdigung dieser Arbeit findet sich in der Abhandlung von Gerhart Jander und Hans Caesar Stuhlmann<sup>1)</sup>: Die chemische Analyse mit Membranfiltern. J. M. Kolthoff und H. C. van Dijk<sup>2)</sup> schlagen vor, bei diesen indirekten acidimetrischen Verfahren die freie Mineralsäure am besten unter Verwendung von Jodeosin als Indikator zu titrieren. Doch sind die acidimetrischen Verfahren nur bei reinen Zinksalzen anwendbar. Diese Behauptung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Arbeit von Jander und Stuhlmann<sup>1)</sup>, die auch bei Erzen sehr gute Resultate erzielten.

Über die Bedingungen, die die genaue Bestimmung von Zink als Sulfid beeinflussen, veröffentlichen Harold A. Fales und Gertrud M. Ware<sup>3)</sup> eine Studie. Das Ergebnis ihrer Untersuchung ist, dass aus ameisensaurer Lösung ein schnell filtrierendes und gut auswaschbares Schwefelzink erhalten wird, wenn die Wasserstoffionenkonzentration zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  gehalten wird. Ebenso günstig fällt das Schwefelzink aus, wenn der Niederschlag bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration aus ammoniumcitratthaltiger Lösung oder einer 30 *ccm*  $\text{NH}_3$  (15 Mol), 200 *ccm* Ameisensäure (23,6 Mol) und 250 *g* Ammoniumsulfat im Liter enthaltenden Lösung erzeugt wird. Als weitere Bedingungen für die Erzeugung eines körnigen Zinksulfids werden genannt: die Verwendung einer hohen Konzentration eines Ammonsalzes einer starken Säure, ein Volumen der Lösung von 100 *ccm* Flüssigkeit auf je 0,1 *g* Zink und die Innehaltung von Temperaturen von 95—100°. Das Einleiten des  $\text{H}_2\text{S}$  geschieht unter Druck zur Vermeidung von Ameisensäureverlusten und zur Erzielung einer schnellen Sättigung. Der Gang der Analyse ist folgender: Nach dem Aufschluss und nach der Trennung des Zinks von der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe wird die Lösung auf 125 *ccm* eingeeengt und mit Ammoniak versetzt, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löst. Man fügt 25 *ccm* Ammonicitratlösung hinzu und macht mit Ammoniak gegen Methylorange neutral. Nunmehr fügt man 25 *ccm* des oben angegebenen Ameisensäuregemisches hinzu und verdünnt auf 200 *ccm*. Man erwärmt auf 60°, verdrängt die Luft durch Schwefelwasserstoff und sättigt damit bei 90—100°. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit einer 0,1 molaren Ameisensäure (4 *ccm* 23,6 mol. Säure im Liter Wasser) gewaschen. Der Sulfidniederschlag wird nach der Methode von E. C. Sullivan und W. C. Taylor<sup>4)</sup>, jedoch unter direkter Anwendung von konz. Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt.

Die direkte Wägung des Zinksulfids nach dem Glühen im Schwefelwasserstoffstrom empfehlen L. Moser und Anna Schattnner<sup>5)</sup> in ihrer Abhandlung über die Bestimmung der Metall-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **60**, 289 (1921). — <sup>2)</sup> l. c. — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 487 (1919); durch Chem. Zentrbl. **90**, IV, 992 (1919). — <sup>4)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **1**, 476 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 597 (1910); Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 2380 (1909); Chem. Ztg. **33**, Rep. 429 (1909) — <sup>5)</sup> Chem. Ztg. **45** 758 (1921).

sulfide durch Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom. In dieser Arbeit, die sich zunächst nur auf die Bestimmung von Zn, Cd, Mn und Fe als Sulfiden beschränkt, wird gezeigt, dass durch das Erhitzen in  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom nicht nur eine Vereinfachung des Verfahrens, bei dem die Sulfide zur Wägung gelangen, herbeigeführt, sondern auch eine Erweiterung der Verwertung dieser Wägungsform erzielt wird. Den  $\text{H}_2\text{S}$  stellen sich die Verfasser aus Schwefeleisen und Salzsäure (1.15) her. Das Gas wird durch 4 Waschflaschen geschickt, die der Reihe nach  $\text{HCl}$  1:2, 1:4, 1:8 und Wasser enthalten und auf einer auf  $60^\circ$  erwärmten Eisenplatte stehen; es folgt noch eine Waschflasche mit kaltem Wasser, ein Rohr mit Kaliumhydrosulfid und endlich ein grosses, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr zum Trocknen. Das Zink wird als Sulfid gefällt, der getrocknete Niederschlag vom Filter getrennt und nach dem Veraschen des Filters nebst der Filterasche in einen glasierten Rose-Tiegel gebracht, welcher mit einem durchlochtem Porzellandeckel oder Glimmerplättchen bedeckt wird. Die Verfasser verwerfen die Verwendung von Porzellanröhren zum Einleiten des Gases in den Tiegel, wie man sie sonst stets beim Glühen des mit Schwefel gemengten Sulfids im Wasserstoffstrom in Gebrauch hat, weil diese nicht tief genug in den Tiegel tauchen und schlecht auf der Deckelöffnung aufsitzen, wodurch Luft ins Tiegelinnere diffundieren kann. Sie nehmen statt dessen rechtwinkelig gebogene, gut passende Glasrohre, die bis zu  $\frac{2}{3}$  der Tiegeltiefe eingeschoben werden. Das Erhitzen im trocknen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom geschieht  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden lang, wobei der Tiegel mit der eben entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners, die etwa  $\frac{3}{4}$  der Mantelfläche des Tiegels einhüllt, erhitzt wird; nach dem Abstellen der Flamme wird bis zum Erkalten  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeleitet. Die Gasgeschwindigkeit ist so zu regulieren, dass kein Sauerstoff in den Tiegel diffundieren kann. Die Höhe der Temperatur wurde gemessen. Sie ergab  $570$ — $590^\circ$ . Es kann aber auch auf höhere Temperatur erhitzt oder die Erhitzungsdauer abgekürzt werden; jedenfalls ist aber Gewichtskonstanz zu erreichen. Das auf diese Weise erhaltene Zinksulfid ist amorph, zeigt aber auch einige kristallinische Teilchen. Die von den Autoren gebrachten Analysenbelege stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Auch getrocknetes und ausgeglühtes Zinkoxyd, das entweder aus Zinkcarbonat oder durch etwa  $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen des Zinksulfats vor dem Gebläse erhalten wird, lässt sich quantitativ auf diesem Wege in Sulfid überführen. Etwa im Zinkoxyd vorhandene Klümpchen sind vor dem Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom mit dem Platindraht zu zerkleinern. Die Gewichtskonstanz wird zumeist schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde erreicht.

J. M. Kolthoff und H. C. van Dijk<sup>1)</sup> haben in ihrer kritischen Nachprüfung der verschiedenen volumetrischen Zinkbestimmungsmethoden auch die cyanometrische Methode von W. D. Treadwell<sup>2)</sup>, über die bereits

<sup>1)</sup> l. c. — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 54, 568 (1915).

früher ausführlich berichtet wurde, behandelt. Sie raten von diesem Verfahren ab, da die Erkennung des Endpunktes lästig und schwierig ist und sie bei ihren Analysen grosse Abweichungen festgestellt haben.

Hinsichtlich der von Treadwell empfohlenen Trennung des Zinks vom Eisen mit  $H_2S$  aus einer mineral-sauren Lösung sei auf die Arbeit von Gerhart Jander und Hans Caesar Stuhlmann<sup>1)</sup> verwiesen, denen es nicht gelungen ist, aus mineral-saurer Lösung eine quantitative Zinkfällung mittels  $H_2S$  zu erhalten. Sie fanden nur 98 bis 99% des angewandten Zinks. Janssen.

#### IV. Spezielle analytische Methoden.

##### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

**Literatur.** Die Versorgung mit Brennstoffen und Schmiermitteln ist heute eine der wichtigsten Fragen, dementsprechend wächst auch die Zahl der einschlägigen Schriften noch immer. Ganz allgemein betrachtet P. W. Egerer in einer kleinen Schrift «Kohle und Kohlenersatz»<sup>2)</sup> die Weltvorräte an Brennstoffen und die Ersatzmöglichkeiten für Kohle. Peter Reichenheim<sup>3)</sup> weist speziell auf die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe hin, während Richard Ascher<sup>3)</sup> eine sehr dankenswerte Übersicht über die Schmiermittel gibt. In dem die Untersuchung behandelnden Abschnitt schliesst sich der Verfasser eng an das Holdesche Buch an. Der Wert der Schrift für den analytischen Chemiker liegt besonders in den Beurteilungsnormen, wo allen durch die Kriegsjahre bedingten Änderungen und Neuerungen Rechnung getragen wird.

In neuer Auflage liegen einige bereits bewährte Darstellungen spezieller Abschnitte der chemischen Technologie vor. Der die Alkalien behandelnde Band der Hartleb'schen Sammlung ist von Max Bottler<sup>4)</sup> neu bearbeitet und namentlich durch Angaben über die elektrolytischen Verfahren und über die industrielle Verwertung der einzelnen Verbindungen ergänzt worden. Die dritte Auflage des in derselben Sammlung erschienenen praktischen Receptbuches für die gesamte Lack- und Farbenindustrie von Louis Edgar Andés<sup>5)</sup> stellt lediglich einen Neudruck der zweiten Auflage dar. Der Verfasser verzichtet hiermit auf die Besprechung des Cumaronharzlacks und der sonstigen Kriegslacke, die seines Erachtens heute doch keine Bedeutung mehr haben. Hier verweise ich noch auf eine von Erich Stock<sup>6)</sup> verfasste Anleitung zum wissenschaftlichen Arbeiten in der Lack- und Farbenindustrie, in der der Verfasser sich be-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. **60**, 295 (1921). — <sup>2)</sup> Kommissionsverlag von B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1922. — <sup>3)</sup> Verlag von Julius Springer, Berlin 1922. — <sup>4)</sup> Chem. techn. Bibliothek, Bd. 28. A. Hartleb's Verlag, Wien und Leipzig 1921. — <sup>5)</sup> Ebenda Bd. 271. — <sup>6)</sup> Ebenda Bd. 366.