

der schützenden starken Trennungswand zu überhitzen und diese Überhitzung muss vor Allem vermieden werden. Deshalb halte ich es nach der eingetretenen Explosion für gerechtfertigt, beim Umfüllen von Stickoxydul die Benutzung der freien Flamme zur Erhitzung zu verbieten; ich meine aber, man sollte noch weiter gehen und verlangen, dass die Abgabeflasche nicht über 40° erwärmt werde und ferner, dass diese Temperatur nicht durch den in der Flasche herrschenden Druck, sondern durch die Temperatur des Wasserbades, oder des über die Flasche rieselnden warmen Wassers gewährleistet werde. Durch eine solche Anordnung ist noch ein anderer, bisher nicht zur Sprache gebrachter Grund für Explosionen eliminiert. Es ist nämlich sehr leicht möglich, dass die enge Ventilöffnung der auf den Kopf gestellten Abgabeflasche sich durch Ablösen eines Hammerschlagsplitters von der inneren Wand der Flasche oder durch Schmutztheile verstopft. Das ausserhalb der Flasche angebrachte Manometer zeigt dann keine Drucksteigerung an, trotzdem sich der Druck voller Flaschen, wie Anfangs gezeigt, durch fortgesetzte Erwärmung stark erhöhen kann. Ist für Stickoxydul die Grenze der Erwärmung bei 40° festgelegt, so wird im ungünstigsten Falle der Druck auf 150 Atm. steigen, während die Flaschen auf 250 Atm. geprüft sind.

Beim Umfüllen anderer verflüssigter Gase, bei denen man mit der freien Flamme erwärmen darf, sollte entweder ein Sicherheitsventil im Innern der Flasche unabhängig von der Zapfenöffnung des Ventils angebracht sein, oder wenigstens sollte an diese Öffnung ein Rohr mit seitlicher Öffnung angelöthet sein, so dass etwa von den Seitenwandungen herabfallende feste Körper sich ablagern können, ohne die Ausflussöffnung zu verstopfen.

Ueber die beim Abfiltriren von Schwefelzink entstehenden Trübungen.

Von Dr. Otto Mühlbauer.

Bekanntlich kann Zink aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgeschieden werden, wenn man zunächst jeden Überschuss an freier Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und ausserdem dafür sorgt, dass die bei der Fällung entstehende Salzsäure sofort nach ihrem Entstehen mit Ammoniak abgestumpft wird.

Man kann diese während dem Einleiten von H_2S auszuführende Neutralisation umgehen, wenn man die salzsaurer Zinklösung mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt

und mit Essigsäure ansäuert, in welcher letzterer ZnS unlöslich ist.¹⁾

Ich verfähre bei Zinkbestimmungen derart, dass ich die salzsaurer Lösung in der Kälte zunächst mit Ammoniak neutralisire, dann mit überschüssigem Ammoniak versetze, mit Essigsäure sauer mache und in die auf ca. 90° erwärmte Flüssigkeit in raschem Tempo und unter Umschwenken der Flasche ca. 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff einleite. Man erhält dann einen Niederschlag, der beim Abfiltriren regelmässig trüb durchs Filter zu gehen scheint. Weder heisses noch kaltes Abfiltriren, noch längeres Stehenlassen des Niederschlags vor der Filtration lassen eine klare Flüssigkeit erhalten. Auch nützt die Anwendung eines doppelten Filters ebenso wenig, wie ein mehrfaches Filtriren. Stets erhält man ein trübes Filtrat oder ein solches, das zwar Anfangs klar erscheint, aber sich nach kurzer Zeit trübt. Dieses Verhalten kann den Glauben erwecken, es gehe Schwefelzink durchs Filter. Es schien mir daher angezeigt, zu ermitteln, ob die Trübung durch Schwefelzink oder — was auch möglich sein konnte — durch Schwefel²⁾ verursacht wurde. Um die Frage zum Entschcheid zu bringen, konnte man entweder die Zusammensetzung der die Trübung verursachenden Substanz ermitteln oder aber, von einer bestimmten Menge Zink ausgehend, dieses auf die oben beschriebene Weise in Schwefelzink überführen, filtriren und sehen, ob der auf dem Filter gesammelte Niederschlag ganz oder theilweise der angewandten Menge Metall entspricht. Ich habe letztere Methode gewählt.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine salzsaurer Lösung — 7,5 g Zink im Liter enthaltend — dargestellt und mit Ammoniak genau neutralisirt. Auf diese Zinklösung wurde eine Lösung von Ferrocyankalium aufs Genaueste eingestellt, so dass 10 ccm der letzteren 10 ccm der ersteren entsprachen, also 10 ccm Ferrocyankaliumlösung 75 mg Zink auszufällen im Stande waren. Die Versuche selbst wurden wie folgt ausgeführt: Ich liess je 10 ccm der Zinklösung = 75 mg

¹⁾ Das ZnS fällt nicht aus, wenn die Dissoziation des H_2S zu dessen Ungunsten durch die starke Salzsäure (Acidität = 100) in hohem Maasse beeinflusst wird. Es fällt aber leicht aus der essigsauren Lösung aus, zumal wenn die an und für sich schon geringe Wasserstoff-Ionen-Menge der Essigsäure (Acidität = 0,4) durch Zusatz von Ammonium-Acetat noch weiter verringert und die Zahl der S^{--} -Ionen noch mehr erhöht wird.

²⁾ Gemäss $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$
bezw. $H_2S + O_2 = SO_2 + H_2$
 $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2$
 $H_2 + O_2 = H_2O_2$
 $2H_2O_2 + 2H_2S = 4H_2O + S_2$.

in 5 ca. $\frac{1}{2}$ Liter fassende Flaschen einlaufen, versetzte mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und dann mit 15 ccm Essigsäure, füllte die Flaschen mit destillirtem Wasser auf ca. 400 ccm an, erhitzte auf dem Dampfbade auf ca. 90° C. und liess bei der angegebenen Temperatur einen Strom von H_2S unter häufigem Umschütteln durchgehen. Eine der Flaschen wurde 24 Stunden stehen gelassen, die 4 anderen dagegen sofort, also noch warm, filtrirt und zwar zwei durch ein einfaches und zwei durch ein doppeltes Filter aus schwedischem Filtrirpapier, wobei in allen Fällen das Filtrat mehr oder weniger stark getrübt durchs Filter ging, bei der kalt filtrirten Probe aber nachträgliche Trübung eintrat. Sämmtliche Niederschläge wurden mit einer essigsauen Schwefelwasserstofflösung ausgewaschen. Dann wurden die Trichter auf neue Kölbchen aufgesetzt, durchstochen, der Inhalt mit destillirtem Wasser vollständig ausgefösst, die Filter mit 1:1 Salzsäure übergossen, ausgewaschen, getrocknet, verbrannt und die Spur Asche zur zugehörigen Lösung gebracht. Man kochte zur Vertreibung des H_2S , oxydirte mit etwas Bromwasser, neutralisirte mit Ammoniak und filtrirte. Nach dem vollständigen Auswaschen der Filter wurden die 5 Lösungen ganz schwach mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrocyankaliumlösung titrirt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

			Filtrat	Bei der Titration verbraucht Ferrocyankali	Entsprechend Zink
Probe I	heiss filtrirt	durch einfaches Filter	trübe	10,05 ccm	75,3 mg
- II	-	-	-	10,0 -	75,0 -
- III	-	durch Doppelfilter	-	10,0 -	75,0 -
- IV	-	-	-	10,0 -	75,0 -
- V	nach 24 Std. filtrirt	durch einfaches Filter	Anfangs klar	10,0 -	75,0 -

Das in ZnS übergeführte Metall ist somit vollständig durch die Filter

zurückgehalten worden. Man muss somit den sich aus H_2S abscheidenden Schwefel als Quelle der Trübung ansehen und wird man bei Ausführung von Zinkbestimmungen nach obiger Weise auf getrühte Filtrate keine Rücksicht nehmen.

Vor Kurzem ist die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Zinks in Zweifel gezogen worden und äussert sich darüber Herr Professor O. Brunck³⁾ in Freiberg wie folgt:

„Die elektrolytische Zinkbestimmung findet nur recht langsam Eingang in die metallurgischen Laboratorien, obschon gerade bei diesem Metalle die übrigen gewichtsanalytischen Methoden nicht sehr bequem, die maassanalytischen nicht sonderlich genau sind.“

Auf Grund meiner Erfahrungen kann ich nicht umhin zu versichern, dass speciell die maassanalytische Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium zu den genauesten Methoden gehört, über welche die analytische Chemie verfügt. Hervorzuheben ist allerdings, dass zur Ausübung eine grosse Routine gehört, die nur diejenigen verhältnissmässig leicht erwerben, welche täglich Zinkbestimmungen auszuführen haben. Hat man aber einmal diese Übung sich erworben, so wird man die erwähnte Methode gegen eine andere nicht vertauschen, da man damit schnell, sicher und sehr genau arbeiten kann. Dies ist wohl auch der Grund, warum sie durch die elektroly-

tische Zinkbestimmungsmethode nicht hat verdrängt werden können.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 3. Juli 1902.

Prof. G. Goldschmidt übersendet eine im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit: Über Cinchomeronsäure und deren Ester, von A. Kirpal, ferner drei ebenda ausgeführte Arbeiten: 1. Über Nitrile der Pyridinreihe, von H. Meyer. Verfasser giebt eine verbesserte Darstellungsmethode für das α -Cyanpyridin an und beschreibt die Nitrile der Nicotin-, Isonicotin- und Cinchoninsäure.

2. Über Aminopyridincarbonsäuren, von H. Meyer. Aminopyridincarbonsäuren mit der

NH_2 -Gruppe in γ -Stellung verhalten sich, wenn sie mit Alkalilösung titrirt werden, derart, als ob sie zum grössten Theile intramolecular abgesättigt wären.

3. Zur Kenntniss der Condensationsproducte von Naphtaldehydsäure mit Ketonen, von J. Zink. Aus Naphtalidphenylmethylketon entsteht durch Einwirkung von Ammoniak ein secundäres Amin, aus dem durch Umlagerung ein gelbes Isomeres mit tertiärem Stickstoff erhalten wird.

Dr. J. Klimont in Wien übersendet zur Wahrung der Priorität ein versiegeltes Schreiben

³⁾ Chemiker-Zeitung. 1902. S. 516.