

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 Ferrocyanall	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. Brunck<sup>3)</sup> 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  $\alpha$ -Cyanpyridin an und beschreibt die Nitrile der Nicotin-, Isonicotin- und Cinchoninsäure.

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

$NH_2$ -Gruppe in  $\gamma$ -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

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung. 1902. S. 516.

mit der Aufschrift: Beitrag zur Kenntniss der Pflanzenfette.

Prof. A. Lieben überreicht zwei im zweiten chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeiten:

1. Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine, von W. Fröbe und A. Hochstetter. Verf. haben verschiedene Amylenbromide und -chloride in dieser Hinsicht untersucht und finden, dass die Amylenhaloide die erwarteten Ketone geben. Manchmal entsteht auch das entsprechende Glycol.

2. Über eine Synthese alkylierter Pentamethylenamine und alkylierter

Piperidine aus  $\beta$ -Glycolen (I. Mittheilung), von A. Franke und M. Kohn. Das Methyltrimethylencyanid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  liefert bei der Reduction mit Natrium in Alkohol Methylpentamethylen-diamin neben  $\beta$ -Methylpiperidin. Letzteres kann auch durch trockene Destillation des Methylpentamethylenchlorhydrats gewonnen werden.

Ferner überreicht Prof. A. Lieben eine Arbeit: Studien über Ammonsalze, von R. Reik. Verfasser untersuchte mehrere Ammonsalze hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Destillation unter vermindertem Druck und berichtigt hierbei mehrere Litteraturangaben über diese Salze. *Th. Z.*

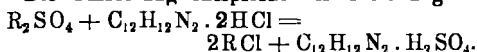
## Referate.

### Analytische Chemie.

**W. Müller.** Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure. (Berichte 35, 1587.)

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen oder in Säuregemischen bereitet bisher Schwierigkeiten, weil der zur Ausfällung derselben benutzte Überschuss von Baryum- oder Bleisalzen nur indirect zurückgemessen werden kann. Ein brauchbares Material zur Ausführung dieser Bestimmung hat Verf. im Benzidinchlorhydrat gefunden, welches sich in äquivalenter Menge mit Schwefelsäure und Sulfaten fast quantitativ umsetzt, in Folge der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Benzidins, von dem sich bei 25° nur 0,01—0,03 Proc. in Wasser lösen. Wendet man zur Ausfällung des Sulfates einen abgemessenen Überschuss des Chlorhydrats an, so wird dem Massenwirkungsgesetz entsprechend die Löslichkeit des Sulfats noch weiter erniedrigt, so dass die Fällung praktisch quantitativ wird, andererseits kann der verwendete Überschuss des Chlorhydrats direct mit Alkalien zurücktitrirt werden, weil salzsaures Benzidin als Salz einer sehr starken Säure mit einer schwachen Base weitgehend hydrolytisch dissociirt ist, also ähnliche Verhältnisse zeigt wie Aluminium-, Eisen- etc. salze.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

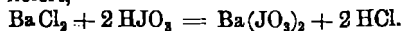


Zur Ausfällung benutzt man eine Lösung von ca. 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser oder Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator festgestellt wird. Die Umsetzung geschieht im calibrirten 250 ccm-Kolben bei etwa 150 ccm Volumen in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreisst. Das Erwärmen geschieht auf dem Wasserbade, die Flüssigkeit wird einige Minuten heiss gehalten, dann abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtrirt und in einem aliquoten Theil der Überschuss an Chlorhydrat durch Titration mit Alkalilauge und Phenolphthalein ermittelt. Handelt es sich um die Bestimmung von Schwefelsäure in einem Gemenge derselben mit flüchtigen

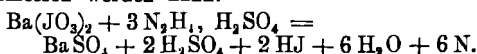
Säuren, wie Salz- und Salpetersäure, so ist der Kolben während des Erwärmens mit einem durch Glasstöpsel verschliessbaren Trichteransatz zu versehen. Zur Controle hat Verf. Schwefelsäure für sich, sowie in Gemischen mit Salz- und Salpetersäure und in Alkalisalzen bestimmt; die angegebenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung. *Kl.*

**E. Riegler.** Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure. (Z. analyt. Chemie 41, 17.)

Die angewandte Methode beruht einerseits darauf, dass Chlorbaryum mit Jodsäure unlösliches Baryumjodat liefert,



Behandelt man nun in dem Knop-Wagnerschen Azotometer das abfiltrirte Baryumjodat mit Hydrazinsulfat, so entwickelt sich Stickstoff, welcher gemessen werden kann.



1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck entspricht 1,192 mg  $\text{SO}_3$ .

Für die Bestimmung der Schwefelsäure wird diese mit überschüssiger Chlorbaryumlösung (80,5 g  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  im Liter) gefällt, man behandelt dann mit 6-proc. Jodsäurelösung, filtrirt das Baryumjodat ab und bestimmt nach obiger Methode das überschüssig zugesetzte Chlorbaryum.

Für die Bestimmung der Kohlensäure wird die zu untersuchende Lösung mit Barythydrat behandelt. Der aus Baryumcarbonat und etwaigem Baryumsulfat bestehende Niederschlag wird gut ausgewaschen und dann in Salzsäure gelöst.

Die nunmehr erhaltene Chlorbaryumlösung wird dann in der oben angegebenen Weise weiter mit Jodsäure und dann mit Hydrazinsulfat behandelt. *-br-*

**Th. S. Barrie.** Titrimetrische Bestimmung der Borsäure und des Borax. (Pharm. Journal 1902, 1661.)

Das einfachste Verfahren zur Bestimmung der Borsäure ist die directe Titration in Glycerinlösung, da bei Gegenwart von Glycerin mit Phenolphthalein ein sehr scharfer Farbumschlag erzielt wird. Es bildet sich dabei jedenfalls