

0.1723 g Sbst.: 0.4005 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1583 g Sbst.: 25,4 cem N (21°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.44, H 3.96, N 18.50.

Gef. » 63.39, » 3.93, » 18.50.

Das Silbersalz der Säure fällt als weiße Fällung nieder, wenn man die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak mit Silbernitrat versetzt.

0.1487 g Sbst.: 0.0479 g Ag.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ag. Ber. Ag 32.33. Gef. Ag 32.21.

Kocht man die Säure mit 6-proz. Natronlauge 1 Std. unter Rückfluß, so erfolgt Verseifung der Cyangruppe, und beim Ansäuern fallen weiße Nadeln einer Säure aus, die bei 199—200° schmolz. Sie war identisch mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonensäure<sup>1)</sup>. Bei der Destillation lieferte sie die bei 193° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-monocarbonensäure.

### 178. J. Houben: Schwefeleisen als Indicator in der Acidimetrie und ein neues maßanalytisches Verfahren zur Zinkbestimmung.

[Aus dem Laboratorium der Kriegsschule in Brüssel.]

(Eingegangen am 2. Mai 1919.)

Die in der Technik der europäischen Länder seit über 60 Jahren gebräuchliche Schaffnersche Methode der Zinkbestimmung läßt an Eleganz und Genauigkeit soviel zu wünschen übrig, daß bis in die letzte Zeit immer wieder neue Vorschläge zur Maßanalyse von Zinklösungen auftauchen. Über die wesentliche Wichtigkeit, die einem raschen und genauen volumetrischen Verfahren zukommen würde, kann angesichts der ausgedehnten Zinkverbüttung in Deutschland und anderen Ländern und des großen, mit Zinkbestimmungen andauernd beschäftigten Stabes von Analytikern ein Zweifel nicht bestehen.

Die Hauptnachteile des Schaffner-Verfahrens sind die Veränderlichkeit des Titors der als Maßflüssigkeit dienenden Schwefelnatrium-Lösung, die Ungleichmäßigkeit des benutzten Polkapapiers, die sehr subjektive Art der Feststellung des Endpunkts, nicht zuletzt der Umstand, daß die zur Einstellung der Titrierflüssigkeit benutzte Zinklösung annähernd die gleiche Konzentration wie die zu bestimmende haben muß. Auch noch andere Punkte kommen in Betracht: Ammoniumsalze beeinträchtigen z. B. die Endreaktion, nach

<sup>1)</sup> Bülow, B. 32, 2880 [1899].

Deckers<sup>1)</sup> in verzögerndem, nach Hassreidter<sup>2)</sup> dagegen in beschleunigendem Sinne. Huybrechts<sup>3)</sup> empfiehlt sogar, dem Titer ebensoviel Eisen und Mangan zuzusetzen, wie das zu untersuchende Zinkmaterial enthält. Anhaltspunkte zur Beurteilung der Genauigkeit der deutschen wie der belgischen Schaffner-Methode, auch des Waring- und gewichtsanalytischen Verfahrens (Zinkpyrophosphat) geben vergleichende Untersuchungen von Patek<sup>4)</sup> und von Hassreidter<sup>5)</sup> in übrigens sehr von einander abweichendem Sinne.

Die in Amerika heimische Galetti-Fahlbergsche Ferrocyanid-Methode, wie die Schaffnersche ein Tüpfelverfahren, ist nach Nissenson dieser nicht überlegen<sup>6)</sup>, wird jedoch von einigen Autoren, Waring<sup>7)</sup>, Korte<sup>8)</sup>, Voigt<sup>9)</sup>, Demorest<sup>10)</sup>, Lenher und Meloche<sup>11)</sup>, zum Teil in abgeänderter Form, vorgezogen.

Ward<sup>12)</sup> und v. Bichowsky<sup>13)</sup> fällen das Zink als Oxalat und bestimmen dieses manganometrisch, während Springer<sup>14)</sup> nach einem älteren Vorschlage Blums<sup>15)</sup> mit Brom in Ammoniaklösung, Sjöström<sup>16)</sup> mit säurefreiem Wasserstoffsperoxyd arbeitet. Auch diese Verfahren zeigen Nachteile, das zuletzt genannte ist überdies nur für die Bestimmung von Zinksalzen, nicht für die Analyse von Zinkmineralien verwendet worden. Arbeiten von Pouget<sup>17)</sup>, Muller<sup>18)</sup>, Repiton<sup>19)</sup>, Thornevell<sup>20)</sup> und Enell<sup>21)</sup> seien erwähnt.

<sup>1)</sup> Deckers, Bull. Soc. Chim. Belg. **20**, 164 [1906]; C. 1906, II 1087.

<sup>2)</sup> V. Hassreidter, Bull. Soc. Chim. Belg. **20**, 373 [1906].

<sup>3)</sup> M. Huybrechts, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 121 [1907].

<sup>4)</sup> J. Patek, Fr. **55**, 427; C. 1916, II 844.

<sup>5)</sup> V. Hassreidter, Fr. **56**, 311, 506; C. 1918, I 476.

<sup>6)</sup> Über Geschichte und Entwicklung des Schaffner-Verfahrens findet sich das Wesentliche in A. Classens Theorie und Praxis der Maßanalyse, I. Auflage, S. 678 u. ff.

<sup>7)</sup> Waring, Am. Soc. **26**, 4 [1903]; C. 1904, I 694.

<sup>8)</sup> Korte, Z. Ang. **23**, 2354; C. 1911, I 261.

<sup>9)</sup> K. Voigt, Z. Ang. **24**, 2195; C. 1912, I 285; Z. Ang. **25**, 205; C. 1913, I 846, 853.

<sup>10)</sup> D. J. Demorest, C. 1913, I 1894.

<sup>11)</sup> Lenher und Meloche, C. 1913, I 1305.

<sup>12)</sup> Ward, C. 1912, I 2072; II 1698.

<sup>13)</sup> v. Bichowsky, C. 1918, I 1070.

<sup>14)</sup> J. W. Springer, Z. Ang. **30**, 173; C. 1917, II 324.

<sup>15)</sup> L. Blum, C. 1892, I 411.

<sup>16)</sup> F. W. Sjöström, Fr. **57**, 153 [1918]; C. 1916, II 956.

<sup>17)</sup> Pouget, C. r. **129**, 45; C. 1899, II 349. <sup>18)</sup> J. Muller, Bl. **1**, 13.

<sup>19)</sup> Repiton, Ann. chim. anal. appl. **12**, 183; C. 1907, II 183.

<sup>20)</sup> A. R. Thornevell, Chem. and Drugg. **71**, 413; C. 1907, II 1269.

<sup>21)</sup> H. Enell, Fr. **54**, 537; C. 1916, I 310 (Titration mit NO<sub>2</sub>Ag).

Am besten eignet sich von neueren Verfahren das der Titration mit Cyankaliumlösung nach Rupp<sup>1)</sup> bzw. Großmann und Hölter<sup>2)</sup>, die die Methode etwas abgeändert haben<sup>3)</sup>. Doch hat die Verwendung von Cyankaliumlösung in der Technik ihre Bedenken.

Das nachstehend beschriebene Verfahren nahm seinen Ausgang von folgender Überlegung:

Von den Sulfiden der Schwefelammonium-Gruppe sind die des Zinks und des Eisens wie in der Farbe so in ihrem Verhalten gegen Säuren, namentlich Mineralsäuren, bis zum Gegensatz von einander verschieden. Während das Schwefeleisen durch die geringste Säurespur zersetzt und aufgelöst wird, läßt sich Zinksulfid aus essigsaurer, chlor-essigsaurer, Ameisensäurer Lösung bequem und vollständig niederschlagen, ja aus verdünnt-mineralsaurer, wie sich daraus ergibt, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Zinksulfat-Lösung alles Metall gefällt wird. Die Lösung darf zwar nicht stärker als höchstens  $\frac{1}{5}$ -normal sein und bei Zinkchlorid sogar 0.067-Normalität nicht überschreiten<sup>4)</sup>, weil die entstehende freie Säure in stärkerer Konzentration einen Teil des Sulfids auflöst. Trägt man aber diesem Umstande durch geeignete Verdünnung Rechnung, so kann man durch Titration der vom Zinksulfid abfiltrierten Lösung deren Säuregehalt quantitativ ermitteln und daraus — vorausgesetzt, daß die Lösung vor der Fällung völlig neutral war — einen Rückschluß auf die vorhandene Zinkmenge ziehen, dessen Genauigkeit der einer direkten Zinkbestimmung nichts nachgeben wird: Soviel Kubikzentimeter *n*-Alkali zur Neutralisation verbraucht werden, soviel Kubikzentimeter *n*-Zinklösung müssen vorhanden sein, so daß deren Menge unmittelbar an der Bürette abgelesen werden kann. So einfach in der Theorie diese Überlegung ist, so schwierig ist die praktische Ausführung, und frühere Versuche, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Zinksulfids im Gesamfiltrat mit Methylorange den Säuregehalt zu bestimmen, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Denn einmal ist das sorgfältige Abfiltrieren und Auswaschen des Sulfids zeitraubend, und weiter wird das Methylorange trotz gegenteiliger Angabe einzelner Lehrbücher durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Zinksalz rasch zersetzt, wovon man sich leicht überzeugen kann.

<sup>1)</sup> E. Rupp, Ch. Z. 34, 121; C. 1910, I 1055.

<sup>2)</sup> H. Großmann und L. Hölter, Ch.-Z. 34, 181; C. 1910, I 1183.

<sup>3)</sup> Man vergl. R. Löbel, Ch.-Z. 34, 205; C. 1910, I 1183 und W. D. Treadwell, Ch.-Z. 38, 1230; C. 1915, I 98.

<sup>4)</sup> W. D. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie, 8. Aufl., S. 162–163 [1914].

Der oben erwähnte Gegensatz von Schwefelzink und Schwefeleisen in Farbe und Säure-Empfindlichkeit erwies sich indessen als ausgezeichnetes Mittel, die Bestimmung in einfachster Weise durchzuführen. Denn aus dem gekennzeichneten Verhalten des Eisensulfids ergibt sich klar, daß es sich in einer sauren, schwefelwasserstoffhaltigen Lösung erst bilden kann, wenn die letzte Spur Säure abgesättigt ist, so daß sein Auftreten den Neutralpunkt anzeigt. Wenn es in Wasser löslich wäre, so würde das Schwefeleisen seiner dunklen Farbe wegen ein vorzüglicher Indicator sein, und — durch Schwefelwasserstoff nicht im mindesten beeinträchtigt, vielmehr auf dessen Vorhandensein angewiesen — die Lösung einer Reihe von Aufgaben gestatten, die mit den gewöhnlichen Indicatoren nicht zu erledigen sind. Ein entscheidendes Hindernis ist aber seine Unlöslichkeit nicht. Denn es scheidet sich aus verdünnten Lösungen in so feiner Verteilung aus, daß beim Überschreiten des Neutralpunktes sofort eine nicht zu übersehende Verdunklung eintritt. Ist diese nicht so stark, wie falls es löslich wäre, so muß andererseits grade die Unlöslichkeit des Sulfids eine raschere Einstellung des Gleichgewichts bewirken, als sie bei löslichen Indicatoren im allgemeinen zu erwarten ist. Man kennt bereits unlösliche Indicatoren, z. B. das feuerrot gefärbte Silberchromat bei der Gay-Lussac-Mohrschen Silberbestimmung, deren Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Ebenso genau und scharf erkennbar ist bei der Alkalimetrie und Acidimetrie das Auftreten des schwarzen Schwefeleisens in der farblosen Lösung, wie die unten mitgeteilten Versuche gelehrt haben.

Diese Art der Acidimetrie macht es möglich, von dem lästigen Filtrieren und Auswaschen des Zinksulfids ganz abzusehen. Vielmehr ist in der weißen Zinkmilch der Umschlag viel deutlicher zu erkennen als in dem farblosen Filtrat, sofern bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Eine gewisse Einübung ist hier wie bei allen anderen Fällungs-Maßanalysen unerlässlich.

Erspart man sich die Filtration, so ist allerdings eine Rücktitration nicht mehr ausführbar. Denn es bildet sich ein bei dieser Gelegenheit aufgefundenes Schwefelzinkeisen, ein Doppelsulfid, das sich in verdünnten Säuren erst nach längerer Zeit löst. Diese Doppelverbindung wird näher untersucht.

#### Versuche.

Verdünnte Salzsäure wurde sowohl mit gestellter Soda- wie mit Boraxlösung titriert und hierbei als Indicator einmal Methylorange, das andere Mal Schwefeleisen genommen, sodann die erhaltenen Resultate verglichen. Bei Anwendung des Eisens wurde hier

wie in den folgenden Fällen die Säure in der Regel auf etwa  $\frac{1}{20}$ -Normalität verdünnt, ein kleines Kryställchen reinen Eisenvitriols oder noch besser etwas Mohrsches Salz zugesetzt, in die Flüssigkeit ein kräftiger Strom säurefreien, d. h. gut gewaschenen, Schwefelwasserstoffs eingeleitet und sodann unter kräftigem Umschwenken bis zum dauernden Auftreten schwarzen Schwefeleisens titriert. Die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff völlig zu sättigen, empfiehlt sich nicht. Beim Zugeben des Alkalis bildet sich an der Einfallstelle eine schwarze Wolke von Schwefeleisen, die beim Umschwenken sofort verschwindet, bis sich plötzlich ein ganz scharfer und deutlicher Umschlag unter Verdunkelung der Flüssigkeit einstellt. Die Methode scheint der Titration mit Methylorange als Indicator mindestens nicht nachzustehen. Sie hat noch den besonderen Vorteil, ohne Schwierigkeit auch bei Lampenlicht anwendbar zu sein, bei welchem der Methylorange-Umschlag unerkennbar wird.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie lassen nichts zu wünschen übrig.

Tabelle 1.

Titrierte Lösung	Normalität	ccm	Indicator	Titrierflüssigkeit	Normalität	ccm Verbrauch		Bemerkung
						ber.	gef.	
Salzsäure	0.2708	20	Methylorange	Sodalösung	0.1868	29.0	29.0	
»	»	20	»	»	»	»	28.9	
»	»	20	Schwefeleisen	»	»	»	29.0	
»	»	20	»	»	»	»	28.8	
»	»	20	Methylorange	Boraxlösung	0.2073	26.1	26.1	
»	»	20	Schwefeleisen	»	•	»	26.1	} Rücktitr. 25.94
»	»	20	»	»	»	»	26.1	

Auch Rücktitrationen verlaufen ganz befriedigend.

Weitere Versuche betrafen die Titration von Schwefelsäure mit Natron-, Kali- und Borax-Lösung, wobei einmal Phenol-phthalein bezw. Methylorange<sup>1)</sup>, das andere Mal Schwefelsäure als Indicator diente.

Der von Rimbach als Urmaß der Salzsäure empfohlene und hierzu ausgezeichnet verwendbare Borax ließ sich bisher zum Einstellen der Schwefelsäure nicht benutzen, da der Umschlag des Me-

<sup>1)</sup> Jannasch und Noll, J. pr. [2] 99, 22 [1919], empfehlen Methylrot (Kahlbaum), auf welches wäßrige Borsäure ebenso wie auf Methylorange ohne Einfluß ist, als gegenüber Salzsäure empfindlicher.

thylorange auch nicht annähernd genau ist. Auch bei Verwendung von Schwefeleisen zeigte sich eine gewisse Schwerfälligkeit des Umschlags, die vermutlich auf die gleichen Umstände zurückzuführen ist wie bei Verwendung des Methylorange. Dagegen führte die Rücktitration, also von dunkel auf farblos, zu leidlich genauen Zahlen, so daß es nunmehr auch möglich ist, Borax und Schwefelsäure direkt auf einander einzustellen:

Tabelle 2.

Titrierte Lösung	Normalität	ccm	Indicator	Titrierflüssigkeit	Normalität	ccm Verbrauch		Bemerkung
						ber.	gef.	
Schwefelsäure	1.0	10	Phenol-phthalein	Natronlauge	0.9708	10.3	10.3	
»	»	10	Schwefeleisen	»	»	»	10.8	
»	»	10	Methylorange	Kalilauge	0.9434	10.6	10.6	
»	»	10.2	Schwefeleisen	»	»	10.8	10.9	
»	»	10.5	»	Boraxlösung	0.2500	42.0	41.8	(Rücktitr.)
»	»	12	»	»	»	48.0	48.0	

Nachdem die Methode ihre Brauchbarkeit erwiesen hatte, wurde sie nunmehr zur

#### Zinkbestimmung

herangezogen und zunächst der Zinkgehalt abgemessener Volumina einer etwa normalen Zinksulfatlösung ermittelt. Der Zinkgehalt der aus kristallisiertem Zinksulfat hergestellten Lösung wurde gewichtsanalytisch als Pyrophosphat bestimmt und zu 0.3238 g für 10 ccm gefunden. Zur Maßanalyse wurden je 10 ccm auf 200 ccm verdünnt, 30 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet, etwas reines Eisensulfat oder Ferro-ammonium-sulfat zugegeben und die weiße Schwefelzink-Suspension unter ständigem kräftigem Umschwenken mit gestellter Borax-, Soda- oder Natron-Lösung bis zum Eintritt einer bleibenden Milch-Kaffee- bzw. Milch-Schokolade-Färbung titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

Titrierte Lösung	Normalität	ccm	Indicator	Titrierflüssigkeit	Normalität	ccm Verbrauch		Bemerkung
						ber.	gef.	
Zinksulfat	0.9905	10	Schwefeleisen	Boraxlösung	0.2023	49.0	48.7	
»	»	10	»	»	»	»	48.8	
»	»	10	»	Sodalösung	0.1870	53.0	52.6	
»	»	10	»	»	0.1994	49.7	49.1	
»	»	10	»	»	»	»	49.2	
»	»	10	»	»	»	»	49.2	
»	»	10	»	Natronlauge	0.4616	21.4	20.2	} Zugabe von SO <sub>2</sub> Mu
»	»	10	»	»	»	»	20.5	

Die besten Resultate wurden mit Boraxlösung erzielt. Im allgemeinen ist Wert darauf zu legen, mit ziemlich verdünnten Titrierflüssigkeiten,  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{5}$ -normalen, zu arbeiten. Anderenfalls entsteht leicht lokale Alkalinität und dadurch Schwefelzinkeisen, somit ein vorzeitiger Umschlag, der durch Rücktitration nicht ausgeglichen werden kann, weil, wie bemerkt, das Schwefelzinkeisen sich in verdünnten Säuren erst nach längerer Einwirkung oder beim Erwärmen löst, worauf dann wieder abgekühlt und von neuem Schwefelwasserstoff eingeleitet werden müßte. Will man die Rücktitration als Kontrolle nicht entbehren, so bleibt nichts übrig als vom Zinksulfid abzufiltrieren und Filtrat samt Waschflüssigkeit nach erneuter Behandlung mit Schwefelwasserstoff, der stets im Überschuß vorhanden sein muß, zu titrieren. In einem Falle wurde Mangansulfat zugesetzt, was die Titration in keiner Weise störte. Selbstverständlich dürfen aber Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe, auch Nickel und Kobalt, nicht vorhanden sein und sind gegebenenfalls vorher zu entfernen. Natronlauge empfiehlt sich zur Titration, wie die Ergebnisse zeigen, nicht, da der Umschlag, wohl aus dem oben angegebenen Grunde, zu frühzeitig eintritt.

Drei weitere Titrationsen wurden mit Merckschem kristallisiertem Zink-ammonium-sulfat vorgenommen, von welchem 100.410 g zu 1000 ccm gelöst wurden, so daß je 20 ccm 0.3268 g Zink enthalten sollten. Von den drei Versuchen wurden die beiden ersten mit der wie oben hergestellten Schwefelzinkmilch, der dritte mit dem Filtrat der sorgfältig ausgewaschenen Sulfide nach erneuter Behandlung mit Schwefelwasserstoff ausgeführt. Die drei Versuche stimmten unter sich gut überein, indem in je 20 ccm Lösung 0.3170, 0.3154 und 0.3170 g Zink gefunden wurden. Vom theoretischen Wert wichen sie nicht unbeträchtlich ab, nämlich im Durchschnitt um 0.0103 g. Doch ergab sich, daß der Ausgangsstoff in der Tat geringeren Zinkgehalt besaß, außerdem etwas zu wenig Säure. Daraus erhellt sich die Notwendigkeit, vor Beginn der Bestimmung von der Neutralität der Zinklösung sich zu überzeugen, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Methylorange zu neutralisieren. Beim nachherigen Einleiten von Schwefelwasserstoff wird der Indicator zersetzt, so daß eine Störung nicht zu befürchten ist.

Eine Anzahl weiterer Befunde sind in Tabelle 4 (S. 1620) zusammengestellt.

Wieder gab Boraxlösung die besten Resultate. Außerdem war aber die hierzu benutzte Lösung mit gewichtsanalytisch genau bestimmtem Zinkmetall hergestellt. Zwecks Annäherung an den gewöhnlichen Analysengang wurde bei den beiden letzten Analysen

Tabelle 4.

Titrierte Lösung	Zinkgehalt		Differenz	Titrierflüssigkeit
	ber.	gef.		
	g	g	g	
Zinkgranalien in verd. Schwefelsäure gelöst	0.0998	0.1010	+ 0.0012	Sodalösung
	0.1498	0.1513	+ 0.0015	»
	0.0998	0.1011	+ 0.0013	»
	»	0.1011	+ 0.0013	»
	»	0.1011	+ 0.0013	»
Gewichtsanal. best. Zink, in Schwefelsäure gelöst	0.0498	0.0493	- 0.0005	Boraxlösung
	0.1013	0.1014	+ 0.0001	• »

etwas umständlicher verfahren, das Zink in Salzsäure gelöst, vorhandenes Eisen mit Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen, das Gesamtfiltrat mit Methylorange und Salzsäure neutralisiert, sodann wie beschrieben weiterbehandelt. Die Ergebnisse lassen nichts zu wünschen übrig.

#### Analyse einer Zinkasche.

Zwei gravimetrische Bestimmungen ergaben 64.73 und 64.12% Zink. — Zur maßanalytischen Bestimmung wurden 5.4750 g der Asche soweit möglich in verdünnter, darauf in stärkerer Salzsäure gelöst, von Quarz und Kohle abfiltriert, Filtrat und Waschwasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt, Schwefelkupfer und -blei entfernt und die Säure-Konzentration so gewählt, daß alles Zink in Lösung blieb. Von der auf 1000 ccm gebrachten Lösung wurden dreimal je 50 ccm titriert und Zinkgehalte von 65.53, 64.72 und 65.05%, im Durchschnitt 65.10% gefunden. Die Titration wurde mit 0.2691-n. Sodalösung ausgeführt. Boraxlösung würde vielleicht noch genauere Zahlen ergeben haben.

#### Analyse von Röstblenden.

##### Röstblende Nr. 1.

Hier wurde das Zink zunächst nach dem Schaffnerschen Verfahren bestimmt und zu 42.03% gefunden.

5.7822 g der Röstblende warden sodann mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 40 ccm Wasser bis auf die Verunreinigungen gelöst, Filtrat und Waschwasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, die Filtrate mit verdünnter Salzsäure auf 1000 ccm gebracht, zweimal je 50 ccm abgezogen, mit Sodalösung und Methylorange neutralisiert, 30 Minuten mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Zugabe von etwas Eisenoxydulsalz mit 0.1960-n. Soda titriert. Es wurden gefunden 43.43 und 43.66% Zink.

##### Röstblende Nr. 2.

Zinkgehalt nach der Schaffner-Methode 47.22%.



4.3687 g, genau wie im voranstehenden Versuch behandelt, ergaben, auf Schwefeleisen titriert, bei 4-mal je 50 ccm von 1000 ccm Lösung und einem Verbrauch von 16.5, 16.3, 16.3 und 16.4 ccm 0.1960-n. Sodalösung Zinkgehalte von 0.1057, 0.1044, 0.1044 und 0.1051 g entsprechend 48.39, 47.81, 47.81 und 48.10% der Blende.

### Röstblende Nr. 3.

Die unbefriedigende Übereinstimmung der nach Schaffners Verfahren und dem Schwefeleisen-Verfahren erhaltenen Werte bei den beiden vorhergehenden Röstblenden führte dazu, bei Röstblende Nr. 3 den Zinkgehalt zunächst gewichtsanalytisch als Pyrophosphat zu bestimmen. Er fand sich zu 45.59%.

4.3545 g der Röstblende wurden dann wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelt. Zwei 50-ccm-Proben der 1000-ccm-Lösung ergaben mit Schwefeleisen-Indicator einen Verbrauch von 15.3 und 15.4 ccm 0.1960-n. Sodalösung, entsprechend im Durchschnitt 45.32% Zinkgehalt. Die Übereinstimmung mit dem gravimetrisch gefundenen Wert ist befriedigend, und es scheint nicht allzu gewagt, die bei den vorhergehenden Mustern gefundenen Differenzen in der Hauptsache der Schaffner-Methode zur Last zu legen.

Es sei noch bemerkt, daß die im Vorstehenden mitgeteilten Bestimmungen nicht etwa eine Auswahl vorstellen, sondern der Reihe nach gefundene Resultate.

Es zeigte sich dann, daß das Verfahren noch weiterer Ausgestaltung fähig ist, und es ist gelungen, auf derselben Grundlage ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Ferri-Eisen und Ferri- neben Ferro-Eisen unter gleichzeitiger volumetrischer Ermittlung des Säuregehalts saurer Ferrisalzlösungen auszuarbeiten. Bekanntlich läßt sich in Ferrisalzlösungen nach den bisherigen Methoden der Säuregehalt acidimetrisch nicht bestimmen, da sowohl wegen der Färbung der Ferrisalze wie wegen der nichtbasischen Reaktion des Eisenhydroxyds alle Indicatoren versagen. Ich denke, über die glatte Lösung der bezeichneten Schwierigkeiten demnächst zu berichten.