

dann einen 68 Seiten starken Anhang mit Tabellen und anderen materialkundlichen Angaben über die Chemikalien, Beizen u. dgl. und endlich ein ausführliches Sachregister. Es ist für den Färber sehr wertvoll, alle auf die Wolle bezüglichen Verfahren nunmehr in modernster Form und Fassung handlich beisammen zu haben. [A. 158.]

## Zur Kenntnis der Sulfitlauge.

Bemerkung zu der Abhandlung gleichen Titels in dieser Zeitschrift 34, S. 272 [1921].

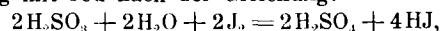
Von MAX GRÖGER, Wien.

(Eingeg. 27.6. 1921.)

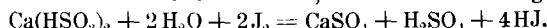
Die in obengenannter Abhandlung von den Herren Schwarz und Müller-Clemm bei der Berechnung ihrer Analysen gemachte Voraussetzung, daß bei der Neutralisation der mit Jod titrierten Sulfitlauge durch Natronlauge 1000 ccm n-Natronlauge  $\frac{1}{10}$  Mol = 6,407 g freies  $\text{SO}_2$  anzeigen, trifft nur dann zu, wenn in der Sulfitlauge  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stets im Molekularverhältnisse 1:1 vorhanden sind. Bei einem anderen Mengenverhältnis muß diese Art der Berechnung zu unrichtigen Ergebnissen führen.

Vollkommen korrekt läßt sich die Berechnung durchführen auf Grund folgender Überlegung:

Enthält die Lösung nur freie schweflige Säure, so vollzieht sich die Umsetzung mit Jod nach der Gleichung:



enthält sie nur das saure Calciumsalz, nach der Gleichung:



Für die gleiche Menge  $\text{SO}_2$  wird in beiden Fällen dieselbe Menge Jod verbraucht, aber eine verschiedenen großen Menge Säure gebildet. Für je 32,04 g  $\text{SO}_2$  werden 1000 ccm n-Jodlösung und zur Neutralisation der Säuren nach der Jodtitration im ersten Fall 2000, im zweiten aber nur 1500 ccm n-Natronlauge gebraucht.

Wenn im allgemeinen 100 ccm der Sulfitlauge a ccm n-Jodlösung zur Oxydation und b ccm n-Natronlauge zur Neutralisation der oxydierten Lösung erfordern, so berechnet sich aus diesen beiden Gleichungen leicht, daß sie an  $\text{SO}_2$  enthalten:

$$\begin{aligned} \text{insgesamt} & 0,03204 \text{ (a)} \text{ g} \\ \text{gebunden} & 0,03204 (4a - 2b) \text{ g} \\ \text{frei} & 0,03204 (2b - 3a) \text{ g.} \end{aligned}$$

In den von den Herren Schwarz und Müller-Clemm gegebenen Tabellen ist leider der Verbrauch an Jodlösung und Natronlauge bei den Analysen nicht angegeben, nur eine einzige als Beispiel angeführte Analyse gestattet eine Nachrechnung mit Benutzung dieser Formeln. Bei dieser Analyse wurden 10,07 ccm der 5fach verdünnten Sulfitlösung mit 5 ccm 0,8196 n (= 4,098 ccm n)-Jodlösung umgesetzt und zur Neutralisation der mit Jod titrierten Lösung 17,55 ccm 0,385 n (= 6,757 ccm n)-Natronlauge verbraucht. Für 100 ccm der unverdünnten Sulfitlauge berechnet sich dann

$$\begin{aligned} a &= 4,098 \cdot \frac{100}{10,07} \cdot 5 = 203,48 \text{ ccm} \\ \text{und } b &= 6,757 \cdot \frac{100}{10,07} \cdot 5 = 335,50 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

In 100 ccm der untersuchten Sulfitlauge waren demnach an  $\text{SO}_2$  enthalten:

$$\begin{aligned} \text{insgesamt} & 0,03204 (203,48) = 6,52 \text{ g} \\ \text{gebunden} & 0,03204 (4 \cdot 203,48 - 2 \cdot 335,50) = 4,58 \text{ g} \\ \text{frei} & 0,03204 (2 \cdot 335,50 - 3 \cdot 203,48) = 1,94 \text{ g.} \end{aligned}$$

Es berechnet sich daraus ein ganz anderes Verhältnis zwischen gebundener und freier Säure als die genannten Autoren angeben (2,36 gegen 2,03). Eine Neuberechnung ihrer Analysen in der beschriebenen Art wäre sehr erwünscht, um zu entscheiden, ob die Schlüsse, die sie aus ihren Versuchen gezogen, auch wirklich alle zu Recht bestehen. [A. 147.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XVIII.<sup>1)</sup>

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 23.6. 1921.)

### XXIII. Bestimmung des Cadmiums.

1. Bestimmung als Cadmiumsulfid. Leitet man in eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte heiße Cadmiumsulfatlösung, die gleichzeitig in sehr geringer Menge Salzsäure enthält, Schwefelwasserstoffgas, so gelangt als roter schwerer kristalliner Niederschlag, sulfathaltiges Cadmiumsulfid zur Ausscheidung.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung benutzt, die in 1000 ccm 10,1437 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  enthielt. Es wurden Anteile von 50 ccm auf 100 ccm verdünnt, 1 Tropfen norm. Salzsäure hinzugegeben und die Proben der Reihe nach mit 2, 3 und 4 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert. Das Cadmium wurde mit Schwefelwasserstoff in der wie

unten beschriebenen Weise gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  gewogen:

2 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4$	3 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4$	4 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4$
290,8 mg	290,8 mg	289,1 mg
290,1 "	290,7 "	290,1 "
290,7 "	290,3 "	290,2 "
290,5 mg	290,6 mg	289,8 mg

Die Versuche zeigen, daß in Gegenwart von 1 Tropfen norm. Salzsäure und 2-4 ccm konz. Schwefelsäure das Ergebnis innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dasselbe bleibt, also der getrocknete Niederschlag von ganz bestimmt Zusammensetzung ist; der Mittelwert aller Zahlen = 290,30 mg. Die in Lösung verbliebene Cadmiummenge entspricht durchschnittlich 1,0 mg  $\text{CdS}$ , wodurch die Niederschlagsmenge verbessert sich auf 291,30 mg erhöht. Multipliziert man diese Zahl mit 0,9806, so gelangt man zu der berechneten Menge (285,65 mg) Cadmiumsulfid. Der rote, bei  $130^\circ$  getrocknete Niederschlag enthält  $1,01\% \text{ SO}_4$ . — Die Bestimmung des Cadmiums wird nach diesem Verfahren wie folgt vorgenommen:

Die 100 ccm betragende, 0,25-0,01 g  $\text{Cd}$  enthaltende neutrale oder schwach saure Cadmiumsulfatlösung wird mit 1 Tropfen norm. Salzsäure und mit 3,0 ccm konz. Schwefelsäure versetzt in einem Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm bis zum Aufkochen erhitzt. In die heiße Lösung leitet man in ruhigem Strom durch eine dünn ausgezogene Glasküvette  $\frac{1}{4}$  Stunde Schwefelwasserstoff; der Kolben wird dann in kaltes Wasser gestellt und das Gaseinleiten noch  $\frac{1}{4}$  Stunde fortgesetzt. Nach dem Fällen verschließt man den Kolben mit einem Korken und läßt über Nacht stehen.

Der zum Zurückhalten des Niederschlags bestimmte, im Kelchtrichter befindliche etwa 0,5 g schwere Wattebausch wird mit starkem Methylalkohol getränkt, dieser abgesaugt und 1 Stunde bei  $130^\circ$  getrocknet. Man verbindet den Kelchtrichter mit einem etwa 30 ccm langen Saugrohr, befeuchtet die Watte mit Wasser, drückt dann den Wattebausch gut nieder, damit dieser recht dicht sei (vgl. Abschn. I). Den in den Kelchtrichter gebrachten Niederschlag wäscht man mit 50 ccm kaltem Wasser aus, das man mit einigen Tropfen Eisessig und etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt hat. Der letzte Anteil des Waschwassers wird abgesaugt. Der Niederschlag wird nun mit Methylalkohol behandelt. Es möge aber betont werden, daß man bei dem Decken mit Methylalkohol durchaus nicht saugen darf, da sonst der Niederschlag durch den Wattebausch dringt; auch die angeschaltete Saugröhre ist zu entfernen. Man setzt den den Niederschlag enthaltenden Trichter auf eine Probierröhre, spült die Trichterwand mit 2-3 ccm Methylalkohol ab, wartet, bis der Alkohol abgetropft ist, gibt dann nochmals 2-3 ccm Alkohol in den Trichter und läßt auch diesen abtropfen. Der Trichter wird — ohne den Alkohol abzusaugen — in den Trockenschrank gegeben und 1 Stunde bei  $130^\circ$  getrocknet.

Vergrößert man das Gewicht des Niederschlags um 1,0 mg und multipliziert man mit 0,9806, so gelangt man zu der richtigen Menge reinen Cadmiumsulfids.

Bei folgenden Versuchen gelangten von der Cadmiumsulfatlösung 25, 10 und 2 ccm betragende Anteile zur Abmessung, die auf 100 ccm verdünnt wurden. Es wurde genau nach Vorschrift verfahren. Die berechneten Mengen  $\text{CdS}$  sind: 142,83, 57,13 und 11,43 mg. In folgenden Zahlenreihen bezeichnet  $a$  die gewogene Menge des roten Niederschlags,  $b$  die daraus sich ergebende richtige Menge  $\text{CdS}$  [ $b = (a + 1,0 \text{ mg}) \cdot 0,9806$ ]:

$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
144,5	142,7 mg	58,0	57,9 mg	10,3	11,1 mg
144,1	142,3 "	57,4	57,3 "	10,5	11,3 "
144,0	142,2 "	57,2	57,1 "	10,6	11,4 "
143,5	141,7 "	57,4	57,3 "	11,2	12,0 "
143,4	141,6 "	58,3	58,2 "	10,8	11,6 "
144,5	142,7 "	57,6	57,5 "	10,5	11,3 "
144,0	142,2 mg	57,7	57,6 mg	10,7	11,5 mg

Das Verfahren führt also auch bei geringen Cadmiummengen zu recht genauen Ergebnissen.

Wurden 50 ccm der Cadmiumsulfatlösung auf 100 ccm verdünnt, keine Salzsäure hinzugefügt und nur mit 3,0 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert, so entstand in der heißen Lösung durch Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  kreßfarbig wurde; das Gewicht betrug 289,9 mg. Wurde zur Flüssigkeit außer der Schwefelsäure tropfenweise mehr und mehr norm. Salzsäure gegeben, so hellte sich der rote Niederschlag rasch auf um kreßfarbig zu werden; auch die Gegenwart reichlicher Mengen fremder Salze verursacht eine ähnliche Wirkung. Erfolgte das Anseuern nicht mit Schwefelsäure, sondern mit 3, 4 und 5 ccm 25%iger Salzsäure, so betrug das Gewicht des getrockneten kreßfarbigen Niederschlags 289,5, 290,4 und 290,7 mg. Gegenwärtige Chloride ändern also das Gewicht des Niederschlags fast gar nicht.

Immerhin aber ist es doch das beste, in Gegenwart von Chloriden, diese vorher zu entfernen. Es genügt, die Lösung mit der zu der Zersetzung der Chloride nötigen Menge und noch mit 3 ccm konz.

<sup>2)</sup> In der kochendheißen Lösung bildet sich anfänglich kein Niederschlag, sondern nur allmählich während des Abkühlens. Es ist vorteilhaft, wenn Cadmiumsulfidspuren von einem früheren Versuche an der Gasleitungsröhre haften, da dann die Abscheidung des Niederschlags rascher erfolgt.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, 31, 32, 33 und 34, Aufsatzteil.

Schwefelsäure zu versetzen und auf dem Dampfbade möglichst einzutragen, dann die Schale weiterhin 1—2 Stunden auf dem Dampfbade zu lassen. Die Salzsäure wird so bis auf die letzte Spur vertrieben, man muß also nach dem Verdünnen auf 100 ccm 1 Tropfen norm. Salzsäure hinzugeben. — In Gegenwart von Salpetersäure verfährt man ähnlich, gibt aber, nachdem der größte Teil der Salpetersäure verjagt wurde, zu dem eingegangenen Rückstand 1—2 ccm starke Salzsäure und erwärmt noch 1—2 Stunden auf dem Dampfbade.

Alkalisulfate stören nicht merklich. Es war z. B. das Gewicht des Niederschlags (50 ccm Cadmiumsulfatlösung auf 100 ccm verdünnt) in Gegenwart von je 3 g Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfat 290,8, 290,4 und 290,8 mg.

Es sollen noch einige Versuche mitgeteilt werden, bei welchen die 100 ccm Flüssigkeit (= 50 ccm Cadmiumsulfatlösung) je 1,0 g der folgenden wasserfreien fremden Salze enthielten:

... 290,3 mg	Co SO <sub>4</sub> ... 290,8 mg
Mg SO <sub>4</sub> ... 289,0 "	Ni SO <sub>4</sub> ... 290,1 "
Mn SO <sub>4</sub> ... 289,0 "	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ... 290,1 "
Fe SO <sub>4</sub> ... 291,4 "	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ... 288,7 "

Das Ergebnis ist also auch in Gegenwart der aufgezählten fremden Salze zufriedenstellend.

Ist Zink zugegen, so wird bei dem Fällen etwas Zinksulfid mit abgeschieden. Die Bestimmung wird richtig, wenn man zweimal fällt. Man löst den bei dem ersten Fällen erhaltenen Niederschlag in Salzsäure, gibt 3,0 ccm konz. Schwefelsäure zu und vertreibt die Salzsäure in beschriebener Weise. Der Rückstand wird in 100 ccm Wasser gelöst, 1 Tropfen norm. Salzsäure hinzugegeben und nach Vorschrift verfahren. Die gewogene Niederschlagsmenge ist vor dem Multiplizieren mit 0,9806 durch + 2,0 mg zu verbessern. — Es wurde z. B. bei einmaliger Fällung in Gegenwart von 1,0 g wasserfreiem Zinksulfat das Gewicht des getrockneten Niederschlags (50 ccm Cadmiumsulfatlösung) zu 297,2 mg, bei zweimaliger Fällung zu 289,1 mg gefunden; letztere Zahl führt verbessert zu dem Endergebnis 285,5 mg, während die berechnete Menge CdS 285,65 mg beträgt. [A. 140.]

## Idealarörometer.

Von H. PAPPÉE, techn. Direktor der D. K. W. Bernburg.  
(Eingeg. 18./5. 1921.)

Fort aus den chemischen Betrieben mit den altbekannten Spindeln, die, abgesehen von der Zerbrechlichkeit, recht unpraktisch und zeitraubend im Gebrauch sind. Meist sind sie doch an irgendeinem bestimmten Platz in den einzelnen Stationen aufbewahrt und die betreffenden Aufsichtsbeamten und Postenleute angewiesen, sich derselben zur Kontrolle der Lösungen in bekannter Weise zu bedienen. Aber da das Heranholen der Spindel, das Herausholen der Probe, Eintauchen des Aräometers und Ablesen recht umständlich ist, ist die alte Spindel

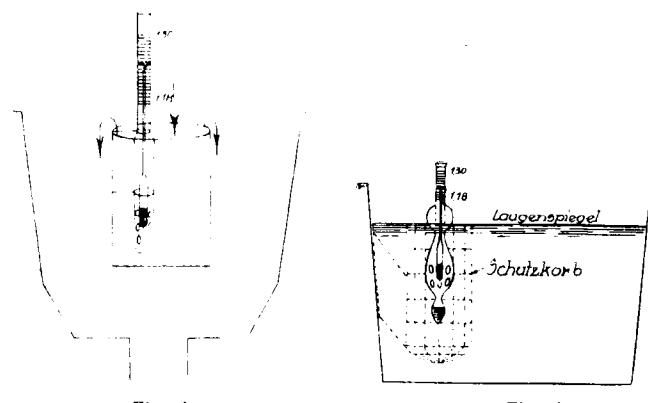


Fig. 1.

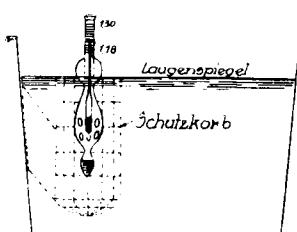


Fig. 2.

eigentlich recht unzuverlässig für die Praxis. Außerdem bringt das Herausholen der Probe große Ungenauigkeiten mit sich. Es ist häufig sehr schwierig, eine richtige Durchschnittsprobe aus einem Behälter zu entnehmen; oft erschweren Trübungen, Temperaturdifferenzen, Unregelmäßigkeiten in den Konzentrationen usw. die Probenahme sehr.

Alle diese Übelstände werden im wesentlichen durch das neu konstruierte „Idealarörometer“ behoben.

Im Prinzip besteht das Idealarörometer aus einem äußeren Behälter, der im unteren Teil genügend Öffnungen für den Zutritt

der Flüssigkeiten erhält und einen bestimmten Flüssigkeitsstand gewährleisten muß. In seinem oberen Teil erhält der äußere, entsprechend geformte Behälter jede gewünschte Skaleneinteilung, die aber nicht eintaucht, sondern je nach Wunsch über den Flüssigkeitsspiegel gehoben werden kann, so daß das Ablesen ganz wesentlich erleichtert wird. In den äußeren Behälter wird das eigentliche Aräometer eingefügt und zwar ohne Skaleneinteilung, nur mit einem Markierungszeichen versehen, das auf die Skala am äußeren oberen Behälter einspielt und auf diese Weise weit über dem Flüssigkeitsspiegel deutlich ablesbar ist. Es kann dauernd in der betreffenden Flüssigkeit eingetaucht bleiben, wodurch ein dauerndes Ablesen ohne jeden Handgriff usw. ermöglicht wird.

Bislang sind vom Fabrikanten zwei Ausführungen vorgesehen:

1. das fest eingebaute Idealarörometer für Behälter, in denen die Flüssigkeit stets das gleiche Niveau hat (Fig. 1); bei kontinuierlich arbeitenden Apparaten wird hier nötigenfalls ein Strömungsbrecher vorgeschaltet.

2. Für Flüssigkeitsbehälter, in denen der Flüssigkeitsspiegel schwankt, ist das schwimmende, sogenannte Doppel-Idealarörometer gebaut, wie es Fig. 2 veranschaulicht. Es kann nötigenfalls durch entsprechenden Einbau eines Drahtkorbes geschützt werden.

Alleiniger Fabrikant ist die Firma Franz Marheinecke Nachf., Inh. Ernst Windhaus, Halberstadt. [A. 171.]

## Berichtigung.

In meinem Aufsatz „Teerbildner der sächs. thüring. Schmelzkohle“ nehme ich auf Seite 312 dieser Zeitschrift Bezug auf eine Veröffentlichung in der „Brennstoffchemie“ Bd. 2, 57, deren Titel „Über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle“ lautet. Diese Abhandlung ist von Franz Fischer und Hans Schrader veröffentlicht, während ich versehentlich nur den Namen des ersten der beiden Autoren genannt habe. Auf Wunsch von Herrn Dr. Schrader stelle ich deinnach ausdrücklich fest, daß er gemeinsam mit Herrn Professor Franz Fischer die Gedanken über Entstehung der Kohle, speziell der Huminsäuren, öffentlich vertreten hat, auf die sich meine Bemerkungen am angegebenen Orte beziehen.

E. Erdmann.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

**Ehrungen:** Die Landwirtschaftliche Hochschule in Berlin hat Prof. Dr. Fritz Haber in Anbetracht seiner großen Verdienste auf dem Gebiete der Versorgung Deutschlands mit Pflanzennährstoffen die Würde eines Ehrendoktors der Landwirtschaft verliehen; Kommerzienrat L. Pfaff, Generaldirektor der Cornelius Heyl'schen Werke zu Worms, feierte am 15. Juli sein 50jähriges Dienstjubiläum. Für seine großen Verdienste um die Vereinigung von Wissenschaft und Technik wurde ihm aus diesem Anlaß von der Technischen Hochschule in Dresden die Würde des Dr.-Ing. h. c. verliehen.

Prof. Dr.-Ing. Fritzsche wurde als Rektor der Bergakademie Freiberg auf die Zeit vom 1. Okt. 1921 bis 30. Sept. 1922 wiedergewählt und bestätigt.

**Es wurden berufen:** Prof. Dr. med. et phil. O. Gros, Köln auf den Lehrstuhl der Pharmakologie an der Kieler Universität; Dr. L. Lichtenstein, Prof. der Mathematik an der Universität Münster, an die Universität Leipzig.

Prof. Dr. M. Bodenstein, Hannover, hat einen Ruf an die Technische Hochschule in Charlottenburg wegen der in gegenwärtiger Zeit zu großen Übersiedlungsschwierigkeiten abgelehnt.

**Gestorben sind:** Dr. Fr. Bullheimer, Chemiker der metallurgischen Gesellschaft Frankfurt/M., am 9. 7. — G. Lippmann, französischer Physiker, Mitglied des „Institut“ und Nobelpreisträger von 1908, Ehrendoktor der Universität Leipzig, im Alter von 75 Jahren. — Dr. H. Kuzel, Chemiker, Wien, am 8. Juli, im 63. Lebensjahr.

## Tagesrundschau.

Ein Ferienkurs in Refraktometrie und Spektroskopie für Chemiker und Mediziner findet vom 26.—30. September 1921 in der chemischen Abteilung des Pharmakologischen Instituts der Universität Jena statt. Die Apparate werden von der Firma Carl Zeiß, Jena, zur Verfügung gestellt; es werden Vorträge und Übungen gehalten.

Anmeldungen zu diesem Ferienkurs sowie Anfragen über die Honorare sind zu richten an Fräulein Cl. Blomeyer, Forstweg 22, Jena. Da die Zahl der Teilnehmer beschränkt ist, wird gebeten, die Anmeldungen frühzeitig zu bewirken. Privatwohnungen werden auf Wunsch nachgewiesen und belegt.

Alle diejenigen Freunde, Bekannte und Firmen, welche meines 60. Geburtstages gedachten und welche für die „Hermann-Reisenegger-Stiftung“ zur Unterstützung bedürftiger Studierender am technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Charlottenburg beigetragen haben oder noch beizutragen gedenken, bitte ich, meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen zu wollen.

Dr. H. Reisenegger  
ordentlicher Professor und Direktor des technisch-chemischen  
Instituts der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.