

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].

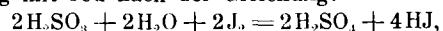
Von MAX GRÖGER, Wien.

(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

$$a = 4,098 \cdot \frac{100}{10,07} \cdot 5 = 203,48 \text{ ccm}$$

$$\text{und } b = 6,757 \cdot \frac{100}{10,07} \cdot 5 = 335,50 \text{ ccm.}$$

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 kristallischer 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 Versuchsfehrlgrenzen dasselbe bleibt, also der getrocknete Niederschlag von ganz bestimmter Zusammensetzung ist; der Mittelwert aller Zahlen = 290,30 mg. Die in Lösung verbliebene Cadmiummenge entspricht durchschnittlich 1,0 mg 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 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 Niederschlages 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 Niederschlages 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 CdS sind: 142,83, 57,13 und 11,43 mg. In folgenden Zahlenreihen bezeichnet a die gewogene Menge des roten Niederschlages, b die daraus sich ergebende richtige Menge 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 Ansaubern nicht mit Schwefelsäure, sondern mit 3, 4 und 5 ccm 25%iger Salzsäure, so betrug das Gewicht des getrockneten kreßfarbigen Niederschlages 289,5, 290,4 und 290,7 mg. Gegenwärtige Chloride ändern also das Gewicht des Niederschlages 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 Cadmiumsulfatspuren von einem früheren Versuche an der Gasleitungsröhre haften, da dann die Abscheidung des Niederschlages rascher erfolgt.

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