

### 5. Zink.

a) Zink aus essigsaurer Lösung. Die Fällung von 0,2—0,4 g Zink erfolgt aus einem Bade, das in 100 ccm Volumen 1 ccm konz. Schwefelsäure, 5 ccm konz. Ammoniak, 1—2 ccm konz. Essigsäure und 2,5 g Ammonacetat enthält. Bei 4—4,2 Volt und 3 Amp. ist die Fällung unter lebhafter Rühring in 30 Minuten vollständig. Die Temperatur wurde durch Kühlung unter 30° erhalten. Die Fällung ergab von dem angewandten Zinksulfat 23,05 und 23,01 % Zn.

b) Zink aus Alkalihydroxydlösung. Die Fällung des Zinks aus einem Bade, welches in 100 ccm Volumen freies starkes Alkali enthält und welches bei gewöhnlicher Temperatur angesetzt wird, gelang mit einem Strom von 3 Amp. und einer Spannung von 3—3,6 Volt in keinem Falle vollständig. Das Zink lag als Sulfat vor. Eine Vergleichsfällung auf das Platinnetz ergab unter den genannten Verhältnissen eine völlige Abscheidung des Metalls. Da Eisen während der Elektrolyse nicht in das Bad eingeht, und sich Zink nach der Elektrolyse stets im Bade noch nachweisen ließ, und endlich auch eine Reduzierung der zu fällenden Zinkmenge auf etwa 0,1 g keine vollständige Fällung ergab, so muß wohl angenommen werden, daß die Überspannung des Zinks hier stark heruntergesetzt wird.

### 6. Cadmium.

Cadmium aus Acetatlösung. Die Fällung erfolgte aus 100—110 ccm Volumen einer Cadmiumsulfatlösung, welche enthielt: 2 ccm konz. Schwefelsäure, 3,3 g NaOH und 1,25 ccm konz. Essigsäure. Gefällt wurde bei einem K. P. von 1,2—1,3 Volt mit 2—0,2 Amp. bei 75—80°. Während auf dem Platinnetz richtige Werte erhalten wurden, liefert das V 2 A-Netz schwankende, und zwar deshalb, weil hier, wie beim Silber, durch die höhere Stromdichte die Neigung zur Bildung locker sitzender Kristalle begünstigt wird. Der Elektrolyt war stets frei von Cadmium und auch von Eisen, so daß er sich zur Fällung sehr wohl eignet, wenn es gelingt, die Oberfläche des Netzes zu vergrößern.

### 7. Nickel.

Nickel aus ammoniakalischer Lösung. Zur Analyse wurden 100 ccm einer Lösung von Nickelammonsulfat genommen unter Zusatz von 1,5 g Ammoniumsulfat und 25 ccm konz. Ammoniak. Mit 5 Amp. wurden bei 3—3,5 Volt, 70—80° in 20 Minuten 0,15—0,2 g Nickel quantitativ und in gut wägbarer Form niedergeschlagen. Es wurden 800—1000 Touren pro Minute angewandt. Volumen 125 ccm. Ergebnis auf Platinkathode: 14,84%, auf V 2 A-Kathode: 14,81% Nickel.

### 8. Eisen.

Eisen aus Ammoniumoxalatlösung. Die Fällung erfolgte aus einer Lösung, welche enthielt: etwa 0,2 g Eisen als Eisenammonsulfat, 7,5 g Ammoniumoxalat und 1—3 ccm einer gesättigten Oxalsäurelösung. Die Fällung ergab einen Niederschlag von glänzender, dichter Beschaffenheit. Der Elektrolyt war frei von Eisen. Der gefundene Eisengehalt entsprach dem theoretischen Wert des reinen Salzes.

### 9. Antimon.

Antimon aus sulfalkalischer Lösung. Der Elektrolyt wurde bereitet durch Lösen von gefälltem  $Sb_2S_3$  in einer Lösung von 100 g krist. Schwefelnatrium. Nach Zusatz von 2,5 g KCN und 2 g NaOH wurde auf 120 ccm verdünnt und bei einem K. P. von 1,75—1,8 Volt gegen die Quecksilber(I)sulfatnormalelektrode mit 0,7 bis 0,2 Amp. bei 50—60° elektrolysiert. Die Fällung auf die

V 2 A-Elektrode entspricht bis auf wenige Zehntel Milligramm derjenigen auf das Platinnetz.

### 10. Zinn.

Zinn aus alkalischer Oxalatlösung. Da sich die schwefelalkalische Lösung, wie die Antimontällung zeigte, zur Fällung auf die V 2 A-Elektrode eignet, wurde für die Zinnfällung der von E. Schürmann und K. Arnold<sup>4)</sup> vorgeschlagene alkalische Oxalatelektrolyt verwendet. Eine Fällung von Zinn(II)hydroxyd wurde in heißer, konzentrierter Oxalsäurelösung gelöst und aliquote Teile dieser nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit 50%iger Kalilauge neutralisiert und mit weiteren 2 ccm derselben alkalisch gemacht. 150 ccm Volumen wurden bei 70° und 3 Volt mit 2,5 Amp. unter rascher Bewegung 1½ Stunde elektrolysiert. Es wurde ein Metall von guter Beschaffenheit erhalten; in den Elektrolyten wurde nach Ansäuern mit Essigsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Spuren von Zinn eine Gelbfärbung hervorriefen.

### Schlußfolgerung.

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, eignet sich der V 2 A-Stahl als Material für die Netzkathode zur Fällung von fast allen technisch wichtigen Metallen mit Ausnahme von Quecksilber, Blei und Mangan, welch' letztere beide anodisch abgeschieden werden<sup>5)</sup>. Es wurde bei den obigen Versuchen ferner die Wahl der Elektrolyte so getroffen, daß alle möglichen Stärkegrade an Azidität und Alkalität zur Anwendung kamen. Es zeigte sich dabei, daß die V 2 A-Kathode gebraucht werden kann in stark salpetersaurer und salpeterschwefelsaurer Lösung, ferner in den schwächer sauren Lösungen organischer Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure. Auch in den schwach alkalischen Lösungen organischer Alkalisalze und des Cyankaliums, ferner in ammoniakalischer Lösung und endlich in Lösungen, welche freies starkes Alkali enthalten, ist sie brauchbar.

Garnicht zu verwenden ist sie in rein salzsaurer Lösung.

Im Laufe des Gebrauches, insbesondere durch unsachgemäße Behandlung (angreifende Lösungsmittel, Erhitzung) verliert die Elektrode an Gewicht und bekommt ein unansehnliches Aussehen. Sie erhält jedoch ihre Widerstandsfähigkeit durch Einstellen in konz. Salpetersäure wieder zurück.

Sollte es gelingen, die Maschenzahl des Netzes pro qcm bis zu der des Platinnetzes zu erhöhen und die Fertigung desselben niedrig im Preise zu halten, so dürfte im V 2 A-Stahl ein guter Ersatz des Platins als Kathodenmaterial gefunden sein.

[A. 81.]

## Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen im Reagensglas.

Von EMIL FROMM und ALFRED FRIEDRICH.

Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingeg. 10. April 1926)

Die von Rast angegebene Methode zur Molekulargewichtsbestimmung<sup>1)</sup> ist dann nicht anwendbar, wenn die zu bestimmenden Substanzen sich in Campher nicht lösen oder mit ihm Verbindungen eingehen oder sich unterhalb 178°, dem Schmelzpunkt des Camphers, zersetzen.

<sup>4)</sup> Ch.-Ztg. 32, 886 [1908]; Mittlgg. Kgl. Mat. Prfgs. Amt Licherfelde 27, 470 [1909].

<sup>5)</sup> Anmerkung: Die Fällung des Bleis als Metall aus gallussaurer Lösung nach Gart en me i s t e r (Ch.-Ztg. 37, 1281 [1912]) ist noch nicht nachgeprüft worden.

<sup>1)</sup> B. 55, 1051, 3727 [1922].

Deshalb erscheinen neue Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes mit geringen Mengen Lösungsmittel und Substanz nicht überflüssig.

Baumann und Förmann<sup>2)</sup> haben eine Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin angegeben. Der Apparat beanspruchte 30 g Lösungsmittel und ist später von Förmann<sup>3)</sup> in seinem Umfang reduziert worden, so daß man mit 10 g Naphthalin auskam. Es hat sich gezeigt, daß dieser Apparat sich ohne Schwierigkeiten noch weiter verkleinern läßt, so daß man mit 3 g Lösungsmittel und etwa 0,03—0,05 g Substanz auskommen kann. Die Versuche lassen sich in einem gewöhnlichen Reagensglas ausführen, als Lösungsmittel können in diesem Apparat außer Naphthalin auch Eisessig und Phenol verwendet werden.

Statt mit einem Beckmannschen Thermometer arbeitet man mit je einem, jedem Lösungsmittel entsprechenden Teilthermometer, dessen Quecksilbergefäß wesentlich kleiner ist als das eines Beckmannthermometers, so daß es im Reagensglas von 3 g geschmolzenem Lösungsmittel bedeckt wird.

Bei allen Bestimmungen wird das geschmolzene Lösungsmittel unterkühlt, dann durch kräftiges Rühren zur Kristallisation gebracht und derjenige höchste Punkt beobachtet, welchen das Thermometer bei andauernd heftigem Rühren erreicht. Dieser Punkt ist für die Schmelze konstant und wird als Erstarrungspunkt bezeichnet<sup>4)</sup>.

#### Der Apparat.

Der Molekulargewichtsbestimmungsapparat ist für alle drei Lösungsmittel der gleiche. Er besteht aus einem Reagensrohr, einem in zwanzigstel Grade geteilten Thermometer, einem Rührer und einem Korkstopfen. Der auf das Reagensrohr bequem passende Korkstopfen hat in der Mitte eine Bohrung, in welche das Thermometer so eingesetzt wird, daß es sich mit dem unteren Ende dicht über dem Boden des Reagensglases befindet ohne ihn zu berühren. Seitlich wird der Korkstopfen etwas eingeschlitzt, um einen Durchgang für den Rührer zu schaffen. Eine Beeinträchtigung der Versuchsergebnisse dadurch, daß vom Phenol oder Eisessig Wasser angezogen wird, tritt bei der kurzen Dauer des Versuchs nicht ein. Der Rührer ist aus einem dünnen Glasstab angefertigt, bei welchem hauptsächlich darauf zu sehen ist, daß das untere in die Flüssigkeit eintauchende Ende keine rauhe Stelle hat, weil eine solche jede Unterkühlung verhindern würde. Rührer aus Draht sind wegen der großen Wärmeleitfähigkeit der Metalle nicht verwendbar. Als Thermometer dienen einfache Stabthermometer, welche eine Unterteilung bis 0,05° haben. Sie zeigen an der Skala einen Durchmesser von rund 5 mm, am Quecksilbergefäß einen solchen von 6—7 mm. Als Meßbereich genügen einige Grade. Die Thermometer müssen so gebaut sein, daß beim Naphthalinthermometer der Skalenstrich 76°, beim Phenolthermometer der Skalenstrich 36° und beim Eisessigthermometer der Skalenstrich 11° eben über den Rand des Korkstopfens zu liegen kommen. Die ganzen, halben und viertel Grade sind auf der Skala besonders hervorgehoben. Der Abstand zwischen 2 mit Ziffern versehenen Skalenstrichen (1°) sollte wenigstens 20 mm betragen, so daß die einzelnen zwanzigstel Grade einen Abstand von 1 mm haben und  $0,01^{\circ} = 0,2$  mm bequem geschätzt werden kann. Einige Zentimeter oberhalb der Skala ist die Thermometerkapillare zu einer kleinen Erweiterung aufgeblasen,

um im Falle einer Überhitzung für das Quecksilber Raum zu haben<sup>5)</sup>.

#### Die Bestimmung mit Naphthalin als Lösungsmittel.

3 g Naphthalin werden auf einer guten Handwage genau abgewogen und quantitativ in ein reines, trockenes Reagensglas, welches innen keine rauhe Stelle haben darf, eingefüllt. Dann führt man Thermometer, Kork und Rührer in das Reagensglas ein. Man spannt das Reagensglas in eine Klammer, welche sich an einem Stativ befindet und senkt es links in ein 300—400 ccm fassendes hohes Becherglas mit warmem Wasser, welches auf einem Dreifuß mit Drahtnetz steht. An demselben Stativ wird ein gewöhnliches Thermometer mit einer Klammer befestigt und zur Messung des Heizbades rechts in das Becherglas eingesenkt. Reagensglas und Thermometer sollen innerhalb des Becherglases so weit als möglich voneinander entfernt sein, jedoch die Wände nicht berühren. Man erhitzt nun die Heizflüssigkeit, bis das Naphthalin klar geschmolzen ist, entfernt dann die Heizflamme und beginnt mit der Unterkühlung, indem man kleine Mengen kalten Wassers längs des in das Becherglas eintauchenden Thermometers herunterlaufen läßt. Nach jedem Zusatz wartet man einige Sekunden, bis sich die Temperatur des Wassers ausgleicht. Hat sich im Becherglas zu viel Wasser angestaut, so saugt man mit Hilfe eines zur Wasserstrahlpumpe führenden Schlauches den Überschuß ab. Ist die Temperatur des Wassers auf 77—78° gesunken, so beendet man die Unterkühlung. Nun verfolgt man auf dem Naphthalinthermometer das Sinken der Temperatur der Schmelze. Sobald der Quecksilberfaden etwa 1° unter dem Erstarrungspunkt des Naphthalins, also bei reinem Naphthalin etwa bei 78,5° angelangt ist, erfaßt man mit der linken Hand das Naphthalinthermometer, mit der rechten den Rührer und röhrt energisch die Schmelze, und zwar so lange, bis der Quecksilberfaden des Naphthalinthermometers seinen höchsten Punkt erreicht hat. Von Beginn der Unterkühlung an bis zum Erfassen des Naphthalinthermometers und dem Anfang des Rührens darf der Apparat nicht erschüttert werden, weil sonst eine vorzeitige Kristallisation eintritt. Man notiert die Ablesung als Erstarrungspunkt des Naphthalins, stellt wieder die Flamme unter das Becherglas und wiederholt die Bestimmung nochmals zur Kontrolle. Jetzt werden in einem kleinen Wägeröhrchen, welches zweckmäßig nur das halbe Lumen des Reagensglases hat etwa 0,03 g der zu untersuchenden Substanz auf der Analysenwaage genau abgewogen, während das Naphthalin neuerlich geschmolzen wird. Man erfaßt nun mit der linken Hand den Korkstopfen, zieht ihn mit Thermometer und Rührer aus der Flüssigkeit heraus, wobei man das abtropfende Naphthalin an der Wandung abstreift. Mit der rechten Hand ergreift man das vorbereitete Wägeröhrchen, bringt es an die Mündung des Reagensglases und läßt die Substanz durch die Mitte des Reagensglases in das Naphthalin fallen. Man setzt nun Thermometer und Rührer wieder ein, wählt das Wägeröhrchen zurück und bestimmt nun den Erstarrungspunkt der Lösung ebenso wie den des reinen Naphthalins.

#### Die Bestimmung mit Phenol als Lösungsmittel.

Da Phenol etwas über 40° erstarrt, wird auf etwa 38,5° unterkühlt, sonst wird diese Bestimmung ganz analog der Bestimmung mit Naphthalin als Lösungsmittel ausgeführt. Zur Wägung braucht man Phenol in losen Kristallen, welches man erhalten kann, wenn man geschmolzenes Phenol in einem breiten, verschließbaren Gefäß so

<sup>2)</sup> B. 24, 1431 [1891].

<sup>3)</sup> H. Meyer, Anal. u. Konst.-Ermittl. org. Verbb. 4. Aufl. S. 411. (Verl. Springer, Berlin 1922.)

<sup>4)</sup> H. Biltz, Praxis der Molgewichtsbestimm. S. 65 (Verlag Fischers med. Buchhandlg., Berlin NW 6, 1898).

<sup>5)</sup> Solche Thermometer haben bisher die Firmen Carl Woytacek, Wien, und Carl Kramer, Freiburg i. B. geliefert.

lange abkühlen läßt, bis sich die Kristallisation über die ganze Flüssigkeit auszudehnen beginnt und nun mit einem passenden Spatel heftig darin röhrt. Die so gewonnenen Kristalle werden in einem gutschließenden Pulverglase bewahrt.

#### Die Bestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel.

Diese Bestimmung weicht in der praktischen Durchführung von den vorhergehenden etwas ab. In einem kleinen, mit gut schließendem Glasstopfen versehenen Kölben werden 0,04—0,05 g Substanz auf der Analysenwaage abgewogen. In Anbetracht der geringeren Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs muß hier die Einwage etwas größer gewählt werden als bei den beiden andern Lösungsmitteln. Nun taucht man eine Meßpipette in die Vorratsflasche mit reinem, durch Ausfrieren gereinigtem Eisessig, hebt einige Kubikzentimeter heraus und läßt davon 3 ccm in das Kölben mit der Substanz fließen. Man verschließt dieses sofort, wägt den zugefügten Eisessig ebenfalls auf der analytischen Wage und bringt dann die Substanz durch Umschütteln in Lösung. Der Erstarrungspunkt des Eisessigs und der Eisessiglösung werden getrennt in zwei verschiedenen Reagensgläsern bestimmt. Zunächst füllt man analog wie bei der Lösung mit Hilfe der Meßpipette 3 ccm Eisessig in ein reines Reagensglas und führt sogleich Thermometer, Korkstopfen und Rührer ein. Während die linke Hand den Apparat in Eiswasser eintaucht und die rechte den Rührer in langsame Bewegung setzt, verfolgt man das Sinken der Temperatur und ermittelt so den ungefähren Gefrierpunkt. Je nach diesem wählt man dann die um 1° tiefere Unterkühlungstemperatur. Durch Erwärmen des Reagensglases mit der Hand bringt man den Eisessig zum Schmelzen, taucht das Glas neuerlich in das Eiswasser, unterkühlt auf die festgesetzte Unterkühlungstemperatur und beginnt dann energisch zu röhren. Man liest das Temperaturmaximum ab und wiederholt den Versuch. Die Ausführung dieser Bestimmung und die Kontrolle dürfen nur wenige Minuten erfordern. Nach diesem Versuch entfernt man das Reagensglas und reinigt Thermometer und Rührer durch Abwischen mit einem Tuch. Nun wird in ein neues Reagensglas die Lösung aus dem Kölben eingeführt und dasselbe sofort mit Thermometer, Stopfen und Rührer versehen. Man bestimmt den Gefrierpunkt der Lösung wie vorher. Es ist notwendig, daß die Ermittlung der Erstarrungspunkte des reinen Eisessigs und der Lösung mit derselben Flüssigkeitsmenge ausgeführt werden. Die geringe Menge Lösung, welche beim Füllen des Reagensglases im Wägekölben haften bleibt kann jedoch vernachlässigt werden.

Die nachstehenden Bestimmungen wurden zur Überprüfung der Methode von Studierenden des Instituts ausgeführt.

#### I. Bestimmungen in 3 g Naphthalin (Konstante 69).

Name und Formel	Menge der Substanz	Depression	M. ber.	M. gef.
Veronal <chem>C6H12O3N3</chem>	0,0269	0,37	160,1	167,2
Coffein <chem>C8H10O2N4</chem>	0,0316	0,36	194,1	201,9
Diäthylsulfondibrommethan <chem>C5H10O4Br2S2</chem>	0,0379	0,25	358	348,7

#### II. Bestimmungen in 3 g Phenol (Konstante 72)

Phenacetin <chem>C10H13O2N</chem>	0,0318	0,43	179,1	177,5
Harnstoff <chem>CH4ON2</chem>	0,028	1,07	60	62,8
Benzophenon <chem>C13H10O</chem>	0,0312	0,43	182	174,2

#### III. Bestimmungen in Eisessig (Konstante 39)

Name und Formel	Menge der Substanz	Menge des Eisessigs	Depression	M. ber.	M. gef.
Azobenzol <chem>C12H10N2</chem>	0,058	3,157	0,37	182	193
Chinon <chem>C6H4O3</chem>	0,075	3,767	0,73	108	106,4
Bernsteinsäure <chem>C4H6O4</chem>	0,0552	3,767	0,5	118	114

[A. 79.]

## Das Einstauben von Gummiwaren auf moderner Grundlage.

Von Dr. RUDOLF DITMAR, Graz.

(Eingeg. 19. April 1926.)

Das Einstauben von Gummimischungen vor und nach der Vulkanisation (mit Schwefel oder Schwefelchlorür) hat den Zweck, daß Ankleben der Gummiartikel in der Form (Vulkanisierform) oder das Zusammensecken von Gummi mit Gummi (beim Einrollen von kalandergezogenen Mischungen, gummierten Stoffen oder dünnwandigen Vulkanisaten, wie Präservativs) zu verhindern. Bei kaltvulkanisierter Kristallware (transparenter Ware) soll das Einstaubmittel auch Feuchtigkeit abhalten, durch Adsorption von Wasser, und die Transparenz nicht behindern. Die Einstaubmittel müssen sich dem Kautschuk gegenüber völlig neutral in chemischer und physikalischer Beziehung verhalten.

Bisher haben sich in der Gummiindustrie als Puder bewährt und werden verwendet: Magnesia usta, MgO, Magnesiumcarbonat, MgCO3, Kreide CaCO3, Talkum (Magnesiumsilicat), Mehle (Kartoffelmehl, Maismehl, Weizenmehl, Reismehl), Schwefelmilch und Goldschwefel (rotes Puder) sowie organische Farbstoffe. Auch Gemische dieser Substanzen werden häufig angewendet. Reismehl und Kartoffelmehl verleihen der Kautschukoberfläche einen sammetartigen Glanz. Die genannten Puder nehmen dünnwandigen mit Schwefelchlorür vulkanisierten Kristallgummiwaren die Transparenz. Für letztere verwendet man zum Einstauben allgemein Lycopodium (Bärlapp-samen)<sup>1)</sup>, das ist das zarte, gelbliche Pulver (die Sporen), welches aus den Fruchtblättern von Lycopodium clavatum herausgeschüttelt wird. Es ist geruch- und geschmacklos, schwimmt auf Wasser und läßt sich schwer befeuchten. Lycopodium enthält 40—50% Öl. Die „Vulkan“ Gummiwarenfabrik Weiß & Baessler in Leipzig-Lindenau nahm zum Einstauben hygienischer Gummiware ein Reichsgebrauchsmuster Nr. 936 679, in welchem sie sich das Einstauben mit künstlich hergestellten oder raffinierten, ihrer Gewinnungsweise nach keine organischen Keime enthaltenden Silicaten oder Aluminaten oder Mischungen davon, insbesondere Kieselerde oder Tonerde, schützt<sup>2)</sup>. Die Verwendung von Aluminaten als Puder für Gummiwaren stellt einen sehr glücklichen Gedanken der „Vulkan“ dar. Denn Aluminate sind wenig beständig und werden schon durch Kohlensäure unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt:  $2 \text{AlO}_2\text{Na} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Das sich beim Lagern bildende Natriumcarbonat ist wie alle Basen der Erhaltung von Vulkanisaten günstig.

Bisher wurde das Einstauben von Gummiwaren rein empirisch behandelt, auf kolloidchemischer Basis näherte man sich diesen Methoden noch nicht, obwohl nichts näher liegt als dies. Ich möchte deshalb das

<sup>1)</sup> Cloetta-Filehne, Arzneimittellehre, X. Aufl., S. 331. Verl. J. C. B. Mohr in Tübingen (1901).

<sup>2)</sup> Gummi-Ztg. Berlin, 40. Jahrg., Nr. 26, S. 1442. (26. März 1926.)