

Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse

(Bemerkung zu der Arbeit von Erwin Wendehorst.)

Von L. Dede,

(Hessisches Institut für Quellenforschung, Bad Nauheim.)

Unter diesem Titel hat vor einiger Zeit E. Wendehorst über Fällungsbeeinflussungen an Cadmiumcarbonat und Zinkcarbonat in dieser Zeitschrift berichtet¹⁾. Da auf diesem Gebiete in meinem Institute seit langen Jahren gearbeitet wird, seien mir einige Worte der Berichtigung gestattet.

Wendehorst meint, daß u. a. auch die von meinen Mitarbeitern und mir untersuchten Fälle der Behinderung von Sulfidfällung mit so großen Mengen von Fremdsalzen arbeiten, wie sie praktisch nur selten vorkommen. Dazu möchte ich bemerken, daß die von uns beobachtete Fällungsbehinderung bereits einsetzt bei einem Neutralsalzgehalt von weniger als 0,2 normal, d. h. bei einer Konzentration von etwa 1% Neutralsalz, wie sie zum großen Teil auch von Wendehorst angewandt worden ist. Wir haben bei unseren Versuchen vor allem auf Reproduzierbarkeit der beobachteten und mitgeteilten Werte besonderes Gewicht gelegt. Daß diese Reproduzierbarkeit den Ergebnissen des Herrn Wendehorst fehlt, liegt wohl daran, daß ihm bei der experimentellen Ausarbeitung zwei grundsätzliche Fehler unterlaufen sind.

Einmal ist es bekannt, daß sowohl Cadmium wie Zink auch in wässriger Lösung eine starke Tendenz zur Ammoniakatbildung besitzen, andererseits ist Ammoniumcarbonat stark hydrolysiert, enthält also viel freies NH₃ (Geruch!), so daß beim Behandeln eines Cadmiumniederschlages mit überschüssigem Ammoniumcarbonat unbedingt wieder etwas in Lösung gehen muß. Deshalb werden die Fällungen von Cadmiumcarbonat auch nicht mit Ammonium-, sondern mit Kaliumcarbonat, und zwar in ammonalsalzfreier Lösung, ausgeführt. Diese Vorschrift findet sich in den gangbarsten Lehrbüchern der analytischen Chemie. Ebenfalls bekannt und in die Literatur der analytischen Lehrbücher übergegangen ist die Tatsache, daß Fällungen von Cadmiumcarbonat aus Lösungen mit viel Natriumsalzen leicht Natriumcarbonat einschließen und von diesem schwer zu befreien sind.

Weiter hat Wendehorst seine Cadmiumcarbonatniederschläge bei 1000° zu Oxyd verglüht, trotzdem durch die Untersuchungen von Mixter²⁾ festgestellt ist, daß CdO bereits bei 900° sich zu verflüchtigen beginnt. Erst bei fortschreitender Umwandlung in eine dunklere kristalline Form nimmt die Flüchtigkeit ab. Ich habe diese Beobachtung mehrfach bestätigt gefunden. Steigert man die Erhitzung des CdO sehr langsam, so kann man ohne merkliche Verluste schließlich 900° überschreiten; steigert man dagegen die Hitze schnell auf über 900°, so treten Verluste von mehreren Milligrammen auf.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen habe ich den von Wendehorst beobachteten starken Einfluß von Kaliumchlorid nachgeprüft. Wendehorst fand, daß ein Zusatz von 1 g KCl auf 250 ccm Lösung einen Verlust von 4,7 mg, ein Zusatz von 5 g KCl einen solchen von 75,5 mg CdO bei einer Gesamtmenge von 0,3157 g CdO zur Folge hatte.

Die Nachprüfung ergab folgendes: Eine Cadmiumnitratlösung, deren Gehalt elektrolytisch ermittelt war, enthielt in 50 ccm 0,3141 g CdO. Je 50 ccm, mit der gleichen Pipette bei 20° abgemessen, wurden auf 250 ccm verdünnt und siedend mit 10 ccm 10%iger Kaliumcarbonatlösung gefällt, der Niederschlag im Platin-Neubauerriegel gesammelt und bei etwa 850° im elektrischen Tiegelofen geäugt. Die vier Bestimmungen ergaben: 0,3138, 0,3141, 0,3139, 0,3139 g CdO, also durchaus brauchbare Werte. Weiter wurden je 50 ccm der Cadmiumlösung mit 10 ccm 10%iger Ammoniumcarbonatlösung ebenfalls siedend gefällt. Die zwei Bestimmungen ergaben 0,3076 und 0,2961 g CdO, also, wie zu erwarten stand, einen erheblichen Verlust an Cadmium.

Zur Prüfung des Kaliumchlorid-Einflusses wurden je 50 ccm der Cadmiumlösung mit a) 1 g, b) 2 g und c) 5 g KCl versetzt und wieder auf 250 ccm verdünnt. Die Fällungen wurden mit Kaliumcarbonat wie oben ausgeführt und bei 850° im Neubauer-

riegel zu CdO verglüht. Die erhaltenen Werte waren: a) 0,3141 g, b) 0,3142 g, c) 0,3140 g CdO. Von einem die Fällung hindern den Einfluß des Kaliumchlorids kann also keine Rede sein, wenn man die Fällung vorschriftsmäßig ausführt.

Erwiderung.

Von E. Wendehorst, Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

L. Dede hat meine Abhandlung mißverstanden. Nur so ist es vielleicht noch verständlich, daß er mich über die Hydrolyse des Ammoncarbonats, die Ammoniakatbildung des Cadmiums und Zinks und die Angaben analytischer Lehrbücher belehren zu müssen glaubt⁴⁾. Nur so ist es auch zu verstehen, daß L. Dede meine Ausführungen zum Anlaß einer Auseinandersetzung über die „vorschriftsmäßige“ Art der quantitativen Abscheidung des Cadmiums als Carbonat macht und dadurch die aufgeworfene Frage auf ein falsches Gleis schiebt.

Im einzelnen bemerke ich folgendes:

1. L. Dede behauptet, meinen Versuchen fehle die Reproduzierbarkeit. Ich stelle fest, daß er für seine Behauptung den experimentellen Beweis schuldig bleibt.

2. L. Dede spricht von der Fällung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, während ich ausdrücklich betont habe, daß die Fällung durch eine eben ausreichende Menge²⁾ vorgenommen wurde.

Aus meinen früheren Darlegungen geht unzweideutig hervor, daß ich lediglich auf den störenden Einfluß von Fremdsalzen bei Fällungen von Niederschlägen hinweisen wollte, wobei die Löslichkeit des Cadmiumcarbonats als erstes Beispiel herausgegriffen wurde. Um ein möglichst übersichtliches Bild zu erhalten, mußte eine Fällungsmethode gewählt werden, bei der eine Verschleierung der Fällungsbehinderung durch Einschluß des fällenden Salzes wegen dessen leichter Flüchtigkeit beim Glühen nicht in Erscheinung treten konnte. Ich habe daher mit voller Absicht die Ammoncarbonatfällung gewählt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß bei peinlicher Gleichhaltung der Versuchsbedingungen die Resultate nicht nur unter sich, sondern auch mit dem theoretischen Wert in einer Weise übereinstimmen, die für den gedachten Zweck mehr als ausreichend ist.

3. L. Dede wirft mir vor, daß ich das Cadmiumoxyd bei 1000° geäugt hätte, obwohl nach Mixter³⁾ Beobachtungen dessen Flüchtigkeit bei 900° beginnen soll. Nach L. Dedes eigenen Worten schließt Cadmiumcarbonat bei der Fällung leicht Natriumcarbonat ein. Mixter hat noch dazu eine Cadmiumsulfatlösung mit Natriumcarbonat gefällt, so daß als Verunreinigung des Cadmiumoxyds Natriumcarbonat, Natriumsulfat und vielleicht auch basisches Cadmiumsalz sich im Niederschlag befanden. Daß ein solcher Niederschlag beim Glühen zunächst stärker, dann langsamer abnimmt, ist selbstverständlich. L. Dede gibt außerdem Mixters Angaben nur unvollständig wieder. Ich füge daher ergänzend hinzu, daß Mixter bei einer Menge von 3 g Cadmiumoxyd und insgesamt mehr als sechzehnständiger Glühdauer (!) innerhalb des Temperaturbereichs von 900—962° einen Gesamtverlust von 1,66% feststellte. Kein Analytiker würde mit solchen Niederschlagsmengen und Glühzeiten arbeiten. Die Beobachtungen Mixters kommen also für den vorliegenden Fall nicht in Frage. Ich habe obendrein festgestellt, daß das nach Mixters Angaben in gleicher Menge hergestellte Cadmiumoxyd nach vierständigem Glühen bei etwa 1000° nach dem Auflösen in Salzsäure noch eine kräftige Bariumsulfatfällung gab.

Übrigens sagt Strohmeyer⁴⁾, daß Cadmiumoxyd bei „heftigster Weißglut“ weder sublimiert noch sich zersetzt; und Read⁵⁾ gibt an, daß es sogar bei 1750° noch unverändert sei.

Auf die Möglichkeit der Verflüchtigung von Cadmiumoxyd komme ich noch später zurück.

¹⁾ Wenn L. Dede im 2. Absatz seiner Bemerkungen Normalität und Prozentgehalt in unmittelbare Beziehung bringt, so nehme ich an, daß ihm wohl nur ein Schreibfehler unterlaufen ist.

²⁾ Durch „Trübungstitration“ ermittelt.

³⁾ Mixter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 83, 112 [1913].

⁴⁾ Strohmeyer, Schw. Journ. 22, 366 [1818].

⁵⁾ Read, Journ. chem. Soc. London 65, 313 [1894].

¹⁾ E. Wendehorst, Ztschr. angew. Chem. 41, 567 [1928].

²⁾ Mixter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 83, 112 [1913].

Meine jetzt wiederholten Versuche zeigen, daß reines Cadmiumoxyd unter den eingehaltenen Bedingungen nicht flüchtig ist. Ich verfuhr folgendermaßen:

Das mit Ammoncarbonat gefällte, mittels Membranfilter filtrierte Cadmiumcarbonat wurde in einen Porzellantiegel⁶) gebracht, getrocknet und im elektrischen Tiegelofen im Verlauf von 40—45 Minuten auf etwa 1000° erhitzt. Dann wurde es herausgenommen, gewogen und nach Vorwärmung wieder in den glühenden Ofen gebracht, wo es jedesmal 20 Min. bei etwa 1000° erneut geglüht wurde. Die Tiegel enthielten 0,22 g Cadmiumoxyd.

Tiegel Nr.	1. Wägung	2. Wägung	3. Wägung
1	27,6216	27,6217	27,6216
2	27,1314	27,1314	27,1314
3	19,2297	19,2297	19,2298

4. In den letzten Absätzen seiner Bemerkungen endlich glaubt L. Dede den Beweis zu führen, daß meine Ansicht über Fällungsbehinderung durch Kaliumchlorid irrig sei und behauptet, er habe meine Angaben nachgeprüft. Während ich ausschließlich mit Ammoniumcarbonat gefällt habe, arbeitet

⁶⁾ Bei dieser Gelegenheit berichtige ich einen Druck- oder Schreibfehler meiner Abhandlung „Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse I“. Auf Seite 568, Zeile 1 von oben, muß es heißen: Porzellantiegel statt Platintiegel.

L. Dede hierbei mit Kaliumcarbonat. Diese Art der „Nachprüfung“ bedarf keines Kommentars.

Entgegnung.

Zu 1. Der Mangel an Reproduzierbarkeit seiner Versuche ergibt sich aus seinen eigenen Daten, brauchte also nicht erneut festgestellt zu werden. Zwischen der zugesetzten Fremdsalzmenge und deren scheinbarer Wirkung besteht keinerlei Zusammenhang (siehe Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, teils beim Zink, teils beim Cadmium). Im übrigen habe ich Herrn Wendorst schon auf den Tagungen der nordwestdeutschen Chemiedozenten sowohl in Hannover wie in Bonn erfolglos nach der Reproduzierbarkeit seiner Versuche gefragt.

Zu 3. Sowohl Mixter wie auch wir haben festgestellt, daß schnell auf über 900° erhitztes Cadmiumoxyd flüchtig ist. Die Flüchtigkeit nimmt ab mit Umwandlung in die dunkle, kristalline Form. Wenn Herr Wendorst 0,2 g CdO erst nach 20 bis 25 Minuten auf diese Temperatur bringt, ist diese Umwandlung praktisch schon erfolgt. Davon steht aber in seiner ersten Arbeit nichts.

Zu 4. Wenn man den Einfluß von Neutralsalzen auf analytische Fällungen studieren will, muß man die Fällung selbst einwandfrei gestalten und nicht Methoden anwenden, die den Keim der Unzuverlässigkeit in sich tragen. L. Dede.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein Deutscher Ingenieure.

Hauptversammlung Königsberg 1929.

Rundgang durch die Lehrschau Holz.

Die Lehrschau Holz ist vom Verein deutscher Ingenieure in Verbindung mit dem Deutschen Forstverein und andern führenden Fachverbänden, — auch dem Verein deutscher Chemiker —, geschaffen worden, um einen Überblick über den heutigen Stand der Holzforschung und Holzverwendung, insbesondere über die Fortschritte in der Holzbehandlung und -verarbeitung zu ermitteln. Ein Rundgang durch die Lehrschau führt zunächst zu den Grundlagen der Forstwirtschaft: Verteilung des Waldes, Holzanfall, Holzverbrauch, Holzarten und Wuchsgebiete. In der Bestandsbegründung und Bestandspflege wird gezeigt, wie der Boden bearbeitet wird und welche Geräte hierfür Verwendung finden. Der Nährstoffhaushalt des Waldes und der Einfluß der Bodenart auf das Wachstum der verschiedenen Holzarten, das Saatgut und seine Gewinnung werden veranschaulicht. Der Rundgang führt weiter in die Abteilung Forstschutz, wo die Einwirkungen von verschiedenartigsten Forstschäden auf die technischen Eigenschaften und die Verwendbarkeit der von Schädlingen befallenen Hölzer behandelt und die Schutzmaßnahmen erläutert werden. Ein Bild vom heutigen Stand der Technik in der Forstwirtschaft vermittelt eine Ausstellung von Geräten und Maschinen, die vom Ausschuß „Technik in der Forstwirtschaft“ geprüft oder zur Prüfung vorgeschlagen sind.

In der anschließenden Abteilung Oberflächenbehandlung werden Untersuchungen von Hölzern der verschiedensten Arten und Gegenden auf Elastizität und Festigkeit vorgeführt, und die Ergebnisse der Prüfungen neuer Holzkonstruktionen und Versuchsbinder ausgestellt. Die nächste Abteilung gibt Aufschluß über den Schutz des geschlagenen Holzes bei seiner Verwendung im Hochbau und im Freien. Sie zeigt die verschiedenen Maßnahmen gegen pilzliche und tierische Schädlinge.

Die weiteren Abteilungen sind dem umfassenden Gebiet der Holzverarbeitung und Holzverwendung gewidmet.

Die chemische Holzverarbeitung wird an Darstellungen über Zellstoff und Papier, Kunstseide, Schießbaumwolle, Trockendestillation, Naßverkohlung, Saftgewinnung, Harznutzung u. a. m. verständlich, und den verschiedenen Arten von Leimen ist eine besondere Abteilung vorbehalten. Die Verwendung für Hausbrand, sowie für industrielle Feuerungen, Lokomobilen und die Holzvergasung, zeigt die Abteilung „Holz und Brennstoff“.

Fachsitzung „Holzprüfung“.

Holz ist kein homogener Werkstoff. Wie Prof. Graf, der Leiter des Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule Stuttgart, in einem Vortrag über die Festigkeitseigenschaften des Holzes und ihre Prüfung ausführte, ändern sich die Festigkeitswerte mit der Entfernung vom Stammabschnitt, sie sind an einzelnen Querschnittstellen verschieden und können auch durch Äste und Wachstumfehler wesentlich herabgesetzt werden. Feuchtigkeitsgehalt, Trocknung und Lagerung beeinflussen die Güte; Kochen, Dämpfen und Stauchen vermindern die Festigkeit. Der Druck- und der Zugversuch sind, wie beim Eisen, auch beim Holz erprobte Mittel der Festigkeitsprüfung, während der Abnutzwiderstand mit Hilfe des Sandstrahls oder durch Schleifen festgestellt wird. Am Pendelschlagwerk zeigt sich die Wirkung stoßartiger Belastungen, und Dauerversuche geben ein Bild von der Widerstandsfähigkeit gegen anhaltende Belastungen. Auch Verfahren der Härteprüfung sind in Anwendung, und für das Schwinden und Quellen des Holzes geben kleine Proben, die durch Trocknen und Eintauchen in Wasser entsprechend behandelt werden, einen geeigneten Maßstab. —

Prof. Dr. C. Schwalbe, Eberswalde: „Die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Holzes.“

Unter den chemischen Eigenschaften des Holzes werden die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agensien wie Säuren, Basen sowie gegen die Einwirkung der Atmosphärieren verstanden, unter den physikalisch-chemischen Eigenschaften die Adsorption, Quellung, Diffusion, Benetzung und dgl. Die große Beständigkeit der Holzsubstanzen im Wasser und an völlig trockner Luft schwindet bei mäßigen Feuchtigkeits- und Temperaturgraden, die der Entwicklung pflanzlicher Schädlinge (Pilze) günstig sind. Ihre Tätigkeit führt zur Zermürbung der Holzsubstanzen.

Durch die Trocknung soll nicht nur die schädliche Höhe des Wassergehalts verringert, sondern auch die Wiederaufnahme von Wasser unter Formveränderung zurückgedrängt werden. Nach gehöriger „Reifung“, die durch allmähliche Trocknung im Freien oder in Kammern mittels warmer, zunächst feuchter Luft oder mit Dampf erfolgen kann, ist die Wasseraufnahme und die Volumenverminderung merklich geringer; das Holz „steht“, es schwindet, reißt und wirft sich nicht mehr so stark. Im gleichen Sinne wirkt eine Auslaugung oder Dämpfung des Holzes; letztere muß sehr vorsichtig geschehen, da durch Dämpfen, insbesondere unter Druck, eine Zersetzung des Holzes einsetzt, die äußerlich an der Bräunung und Festigkeitsverminderung erkennbar ist, und deren Grad durch Temperatur, Druck und vor allem die Zeit bestimmt wird.