

| | Schmp. | Molardepression E | Darstellung | Schrifttum über und ihre kryoskopische Anwendung |
|-------------------------------------|--------|-------------------|--|--|
| Campher-chinon | 199° | 45,7 | Liebigs Ann. Chem. 274, 84 [1893] | Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 815 [1933] |
| Campher | 178° | 40,0 | im Handel | Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1053 [1922] |
| 2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon | 178° | 32,9 | Liebigs Ann. Chem. 478, 144 [1930] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1303 [1934] |
| Tetrahydro-α-dicyclopentadienon-(3) | 101° | 56,8 | Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1115 [1934] |
| Norcampher | 93° | 36,6 | Liebigs Ann. Chem. 470, 76 [1929] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1303 [1934] |
| Dihydro-α-dicyclopentadienon-(3) | 53° | 92,0 | Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1115 [1934] |
| Camphenilon | 39° | 64,0 | Liebigs Ann. Chem. 399, 249 [1913] Bull. Soc. chim. France (3) 28, 164 [1900] | Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1694 [1933] |
| Borneol | 204° | 35,8 | im Handel | Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 862 [1932] |
| Tetrahydro-α-dicyclopentadienol-(3) | 85° | 49,0 | Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1115 [1934] |
| Bornylamin | 164° | 40,6 | Liebigs Ann. Chem. 269, 347 [1892] | Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1227 [1932] |
| 1,4-endo-Azo-cyclohexan | 141° | 32,2 | Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1324 [1935] | Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1324 [1935] |
| endo-Methylen-dehydropiperidazin | 100° | 29,4 | Liebigs Ann. Chem. 448, 242 [1925] | Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1324 [1935] |
| Hexachloräthan | 187° | 47,4 | im Handel | Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 12 [1937] |
| 2,6-Dichlor-camphan | 174° | 56,2 | Chem. Ztrbl. 1918, 11, 952 | Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 815 [1933] |
| 2,6-Dibrom-camphan | 170° | 80,9 | Liebigs Ann. Chem. 264, 4 [1891] Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 42 [1928] | Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 862 [1932] |
| Bornylchlorid | 131° | 46,5 | J. Amer. chem. Soc. 28, 1461 [1906] | Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 506 [1933] |
| Bornylbromid | 90° | 67,4 | Liebigs Ann. Chem. 289, 7 [1887] | Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1839 [1932] |
| Tetrabrommethan | 94° | 86,7 | Liebigs Ann. Chem. 156, 61 [1870] | Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 12 [1937] |
| Camphan | 154° | 29,5 | Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 1131 [1906] | Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 694 [1933] |
| Tetrahydro-α-dicyclopentadien | 77° | 35,0 | Liebigs Ann. Chem. 447, 101 [1926] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 101 [1934] |
| Isocamphan | 65° | 44,5 | Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3583 [1912] | Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1694 [1933] |
| Dihydro-α-dicyclopentadien | 50° | 45,4 | Liebigs Ann. Chem. 485, 241 [1931] | Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 101 [1934] |
| Camphen | 49° | 31,1 | Liebigs Ann. Chem. 280, 233 [1885] | Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 862 [1932] |

Die molaren Schmelzpunkterniedrigungen sind nach der Formel $E = \frac{M \cdot L \cdot \Delta}{S \cdot 1000}$ berechnet (M = Molgewicht, I = Menge des Lösungsmittels, S = Substanzmenge, Δ = gefundene Schmelzpunktsdepression).

Als Ausgangsmaterial dient käufliches Di-cyclopentadien, das nach der Vorschrift von H. Stobbe u. F. Reuss²⁰⁾ gereinigt wird; dieses wird durch partielle Reduktion in das Dihydro-α-dicyclopentadien²¹⁾ übergeführt. Nach der Vorschrift von K. Alder u. G. Stein²²⁾ wird letzteres mit seleniger Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zur Acetylverbindung des Dihydro-α-dicyclopentadien-ole-(3) oxidiert und diese hierauf verseift. Aus diesem Alkohol erhält man durch katalytische Hydrierung das Tetrahydro-α-dicyclopentadien-ol-(3)²³⁾, das durch Chromsäureoxydation in essigsaurer Lösung in das Keton Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3)²⁴⁾ übergeführt wird. Durch Reinigung über das Semicarbazon zeigt das Keton den Schmp. von 101°²⁵⁾.

Als Zwischenprodukt erhält man das vorzügliche Lösungsmittel Tetrahydro-α-dicyclopentadien-ol-(3) mit dem für einen Alkohol bisher erreichten höchsten Wert der molaren Schmelzpunktserniedrigung von E = 49,0 (Schmp. 85°).

Ein anderes wertvolles Lösungsmittel aus derselben Darstellungsreihe ist der Kohlenwasserstoff Dihydro-α-dicyclopentadien mit der Molardepression E = 45,4 (Schmp. 50°).

Das α-Dicyclopentadien, die Ausgangssubstanz der eben angeführten Darstellungsreihe, ist als Lösungsmittel (E = 46,2, Schmp. 31,7°) infolge seiner reaktionsfähigen Doppelbindung in stark gespanntem Ringsystem nur mit Vorsicht zu gebrauchen und überdies für die ständige Benützung nur dann zu verwenden, wenn man sich zu seiner Kinwaage eines Glaspateles bedient. Auffallenderweise tritt nämlich durch einen Nickelspatel, trotz peinlicher Reinigung, bei der Einstichstelle im Vorratsfläschchen eine Verflüssigung der Substanz unter Gelbfärbung nach einigen Tagen auf. Es genügen mithin bereits nicht nachweisbare Spuren von Nickel, um eine weitere Polymerisation von α-Dicyclopentadien einzuleiten.

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 391, 151 [1912].

²¹⁾ H. Wieland u. F. Bergel, ebenda 446, 25 [1925].

²²⁾ Ebenda 504, 210 [1933].

²³⁾ Pirach, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1115 [1934].

Für sehr empfindliche organische Basen ist endo-Methylen-dehydropiperidazin



vorzuschlagen. E = 29,4, Schmp. 103°. Die Darstellung ist freilich etwas umständlich²⁶⁾.

Besonders brauchbar hat sich Pinen-dibromid (2,6-Dibrom-camphen) erwiesen, das sich durch die ungewöhnlich hohe Molardepression E = 80,9 auszeichnet. Auffallenderweise sind die beiden Bromatome überaus fest gebunden. In diesem Lösungsmittel (Schmp. 170°) waren u. a. anstandslos die Molekulargewichte von Kodeinon und Bromkodein zu bestimmen gewesen.

Für tiefschmelzende Substanzen sowie für Flüssigkeiten auch mit hohem Dampfdruck kommen tiefschmelzende Lösungsmittel in Betracht, wie etwa das schon erwähnte Dihydro-α-dicyclopentadien, dann Camphenilon, Isocamphan, Dihydro-α-dicyclopentadien-on-(3)-camphen.

Für sehr hochschmelzende Substanzen eignen sich Campher-chinon (Schmp. 199°) und Borneol (Schmp. 204°).

In der Tabelle sind noch weitere Lösungsmittel mit angeführt, soweit sie für die Praxis der kryoskopischen Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen in Frage kommen. [A. 120.]

²⁴⁾ O. Diels, J. H. Blom u. W. Koll, Liebigs Ann. Chem. 448, 242 [1925].

Neue Methode zur Ausfällung von Metallsulfiden durch H₂S

Von Dr.-Ing. P. H. PRAUSNITZ, Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

Eingeg. 11. November 1937

Hüttig¹⁾ hat als erster im Gang der qualitativen Analyse zur Fällung eine kleine Glasfilternutsche verwendet; sie hat sich aber, trotz offenkundiger Vorteile, nicht allgemein eingeführt (Abb. 1).

Neuerdings haben Longinescu und Prundeanu, ohne die Arbeit Hüttigs zu kennen, Methoden mitgeteilt, um die

¹⁾ G. F. Hüttig u. M. Netto, Z. analyt. Chem. 65, 385 [1925].

quantitative Analyse in entsprechender Weise auszugestalten. Die erste Methode Longinescus²⁾ ersetzt das Becherglas als Fällungsgefäß durch einen unten mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenen Trichter, aus

²⁾ G. Longinescu u. E. I. Prundeanu, Bull. Chim. pure et appliquée, Soc. Roumaine Chim. 28, 137 [1936]; J. chem. Educat. 14, 227 [1937].

welchem die Zuführung in den Filtertiegel bequem erfolgt (Abb. 2). Später³⁾ wird die Fällung im Tiegel selbst vorgenommen, über dem sich 2 Büretten mit der Lösung x bzw. dem Fällungsreagens befinden (Abb. 3; die Sulfidfällung wird mit H_2S -Wasser ausgeführt).

Nun ist aber das Glasfilter ein idealer Gasverteiler. Ein Filter G 4 im Bereich von 15 bis herab zu 5 μ mittlerer Porenweite, das mit Wasser überschichtet ist, verlangt für den Gasdurchtritt von unten nach oben Drucke von 160 bis 470 mm Hg⁴⁾. Schließt man den Wittschen Topf

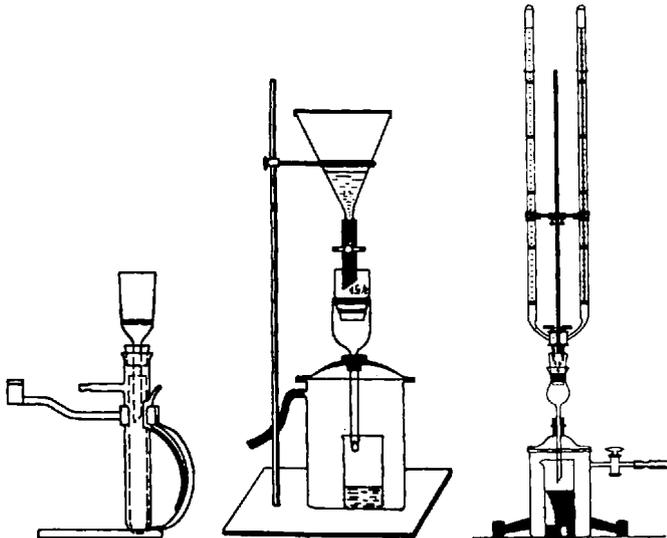


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

an einen H_2S -Entwickler an und saugt oben das Gas mit der Wasserstrahlpumpe ab, so erhält man feine Perlen von H_2S -Gas in dem den Tiegelboden bedeckenden Wasser. Man kann dieses Verfahren daher für die quantitative Fällung von Metallsulfiden benutzen. Im ersten Arbeitsgang von unten nach oben wird Schwefelwasserstoff in Form feiner Blasen durch die saure Metallsulfidlösung durch-

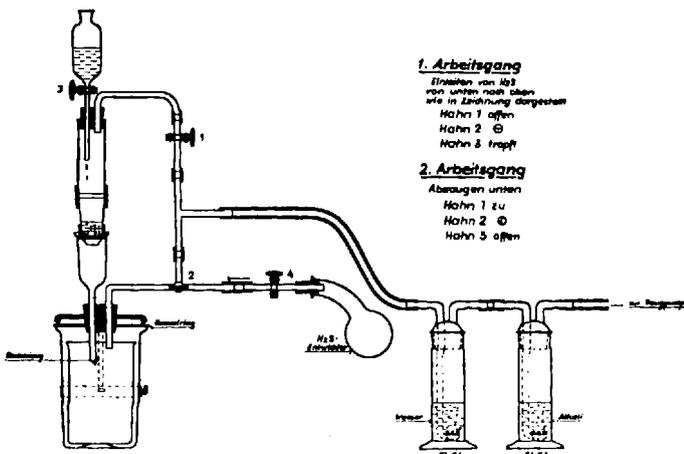


Abb. 4.

gesaugt. Im zweiten Arbeitsgang wird die Suspension von oben nach unten durch den Filtertiegel filtriert, so daß nach dem Spülen und Trocknen die Wägung im Tiegel unmittelbar erfolgen kann.

Abb. 4 stellt eine zweckmäßige Apparatur dar; der Wittsche Topf ist durch ein Einkochglas mit Loch im Deckel ersetzt⁵⁾. Der Vorstoß im Deckelstopfen trägt den Filtertiegel (1 G 4, zweckmäßig einen solchen mit Porenweite unter 7 μ , was einer Durchlaufzeit von 50 cm³ Wasser, unter Vakuum, von 50 s oder mehr entspricht).

³⁾ G. G. Longinescu u. E. I. Prundeanu, Bull. Sect. sci. Acad. roumaine 18, Nr. 6—7 [1936].

⁴⁾ S. Halberstadt u. P. H. Prausnitz, diese Ztschr. 48, 970 [1930].

⁵⁾ P. H. Prausnitz, Chem. Fabrik 7, 191 [1934].

Auf den Filtertiegel ist ein Glaszylinder von 150 mm Länge mittels Gummischlauchdichtung aufgesetzt, so daß man bis zu 40 cm³ Analysenflüssigkeit einbringen kann, ohne Verluste durch Verspritzen während des Gaseinleitens befürchten zu müssen. Dieser Zylinder trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Tropftrichter (mit Hahn 3) von 50 cm³ Inhalt und dem Anschlußrohr zur Saugpumpe.

Durch Einschalten von Glasfilter-Gaswaschflaschen kann dieses Fällungsverfahren mit H_2S offen auf dem Tisch erfolgen. In der ersten mit Wasser entsteht so gleichzeitig H_2S -Wasser zum Auswaschen des Metallsulfides, die zweite (zweckmäßig 83 G 3 mit Filterplatte von 15—40 μ Porenweite) füllt man mit 30%iger NaOH. Eine solche Füllung reicht für 4—5 Bestimmungen aus. Den Abzug braucht man nur noch für die Zersetzung der Sulfide durch Säure.

Als H_2S -Entwickler kann man den üblichen Kippschen Apparat oder den Entwickler mit Glasfilterplatte⁶⁾ verwenden. Besonders angenehm ist aber der Entwickler von L. Palasciano⁷⁾. Ein 100-cm³-Rundkolben mit gebogenem Hals, Gummistopfen und Hahn wird mit gleichen Gewichtsteilen einer gründlichen Mischung von Kieselgur, Schwefelblume und geraspelttem Paraffin gefüllt. Erwärmt man gelinde mit kleiner Flamme, so entwickelt sich sehr ruhig und gleichförmig reiner H_2S ; beim Erkalten hört die Entwicklung sofort auf⁸⁾.

Das chemische Betriebslaboratorium des Jenaer Glaswerks hat die oben beschriebene Methodik der H_2S -Fällung mit bestem Erfolg benützt, um die sonst unangenehme Bestimmung von Sb als Sb_2S_3 auszuführen. Das Sulfid fällt bei geeignetem Säuregrad nie kolloidal aus, sondern — eben infolge der guten Verteilung des H_2S -Gases — stets in filtrierbarer Form, so daß ein nachträgliches längeres Digerieren in der Hitze überflüssig ist. Die Filtration selbst nach beendeter Fällung erfolgt natürlich ebenso an der Wasserstrahlpumpe wie vorher die Gasverteilung. Um Sb_2S_3 aus dem gefällten Antimon-sulfid zu erhalten, wird zweckmäßig im Stockeschen Aluminiumblock⁹⁾ im CO_2 -Strom auf 240—260° erwärmt. Abb. 5 zeigt eine Form des Heizblocks, die sich für diesen Zweck im Laboratorium des Jenaer Glaswerks bewährt hat und die jeder Mechaniker leicht bauen kann.

Mit diesem neuen Verfahren wurden folgende Reaktionen durchgeprüft:

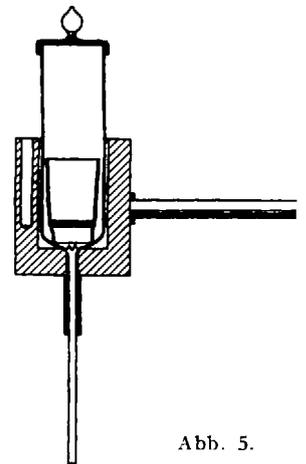


Abb. 5.

1. Ausfällung und Bestimmung von Sb_2S_3 .

5 g Sb_2O_3 und 8 g Weinsäure werden im 500 cm³-Meßkolben aus Jenaer Geräteglas 20 mit 50 cm³ konz. HCl zum Sieden erhitzt und etwa 30 cm³ konz. HCl tropfenweise zugefügt, bis die Lösung klar ist. Nach dem Abkühlen stumpft man mit etwa 50 cm³ NH_3 so lange ab, bis die Lösung einen leicht rötlichen Farbton annimmt. Nach Erreichen der Zimmertemperatur füllt man mit schwach weinsaurem Wasser bis zur Marke auf. Von dieser Stammlösung pipettiert man 20 cm³ in den Tropftrichter der Fällungsapparatur.

Für eine gute H_2S -Fällung sollte der ganze Apparat eine Atmosphäre von H_2S enthalten; die den Tiegelboden bedeckenden etwa 5 cm³ verd. HCl sollten mit H_2S gesättigt sein. Dazu ist der H_2S -Strom etwa 5 min lang durchzuleiten, ehe man die zu fallende Lösung zugibt. Die Hahnstellungen für diesen ersten Arbeitsgang sind in Abb. 4 gezeigt. Der Kolben mit der Entwicklermasse nach Palasciano wird mit ganz kleiner Flamme vorsichtig und gleichmäßig erwärmt, damit der H_2S -Strom schön angesaugt werden kann. Dann öffnet man den Hahn des Tropftrichters vorsichtig, so daß der erste Tropfen der Sb-Lösung hängen bleibt. Sobald der Tropfen sich rot färbt, stellt man die richtige Zulaufgeschwindigkeit ein mit 50—60 Tropfen/min. Ist alles abgelaufen, so spült man mehrmals mit kleinen Mengen angesäuerten Wassers nach,

⁶⁾ Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Chem. Fabrik 2, 396 [1929].

⁷⁾ Z. analyt. Chem. 111, 263 [1937/38].

⁸⁾ Jeder Praktikant des chemischen Institutes Bologna besitzt seinen eigenen kleinen H_2S -Entwickler.

⁹⁾ A. Stock u. A. Stähler: Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, Berlin, bei Springer 1909, S. 20; O. Brunck, Quantitative Analyse, Dresden, bei Steinkopff 1936, S. 107.

läßt auch das Spülwasser jeweils abtropfen und dann bei geschlossenem Hahn noch 10 min H_2S durch die Flüssigkeit nachperlen.

Dann löscht man die Flamme am Gasentwickler und schließt bald nachher den Hahn (der kleine H_2S -Überdruck spielt keine Rolle). Der Sb_2S_3 -Niederschlag setzt sich ab, die Lösung beginnt abzutropfen. Man stellt jetzt die Hähne um und saugt die ganze Flüssigkeit aus Filtertiegel und Verlängerungsrohr ab. Der Stopfen am Tropftrichter wird abgenommen, die Spitze des Trichters abgespritzt und mit Gummifahne abgewischt. Der Niederschlag wird dreimal mit dem in der 1. Gaswaschflasche bereiteten, schwach essigsäuren H_2S -Wasser gewaschen. Nach Abspülen und Abwischen des Verlängerungszylinders nimmt man diesen ab. Zuletzt wird der Tiegel aus dem Vorstoß gehoben und 2—3 h bei 240—260° im CO_2 -Strom im Aluminiumblock getrocknet.

Bestimmungen nach diesem Verfahren:

| gefunden | benützte Menge |
|--|-----------------|
| 0,2297 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1970 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |
| 0,2202 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1068 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |
| 0,2296 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1970 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |
| 0,2300 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1971 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |

Kontrollbestimmungen nach dem alten Verfahren:

| gefunden | benützte Menge |
|--|-----------------|
| 0,2298 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1970 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |
| 0,2300 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1971 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |

Neu angesetzte Stammlösung, neues Verfahren:

| gefunden | benützte Menge |
|--|-----------------|
| 0,2310 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1960 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |
| 0,2305 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1978 g Sb_2O_3 | 0,2 g Sb_2O_3 |

Diese zweite Stammlösung soll weiterhin zu Trennungen Sb — Cu verwendet werden. Deshalb muß der Niederschlag von Sb_2S_3 auf dem Tiegel selbst in Ammoniumpolysulfidlösung aufgenommen und durch Ansäuern gefällt und nochmals bestimmt werden.

| gefunden | Ausgangsmenge |
|--|--------------------|
| 0,2288 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1902 g Sb_2O_3 | 0,1970 g Sb_2O_3 |

Bedenkt man die Vielfältigkeit der Operationen, so ist das Ergebnis als befriedigend anzusehen.

2. Ausfällung von CuS und elektroanalytische Bestimmung als metallisches Kupfer.

Die Arbeitsweise entspricht in allen Handgriffen der Sb_2S_3 -Fällung.

Der bei der Auflösung von Metallsulfiden durch Salpetersäure gebildete klumpige Schwefel läßt sich in warmer konz. Schwefelsäure unter Nitratzusatz vollkommen auflösen. Jetzt kann man im Filtrat die Salpetersäure durch Eindampfen mit der vorhandenen Schwefelsäure vertreiben und die schwach schwefelsaure Lösung elektroanalytisch auswerten.

| gefunden | Ausgangsmenge |
|---------------|---------------|
| 0,0497 g Cu | 0,0498 g Cu |
| 0,0499 g Cu | 0,0498 g Cu |

Auch diese Werte sind, zumal in Anbetracht der schwierigen Auflösung des Schwefels, befriedigend. Sie sind für uns nur insofern interessant, als sie als Unterlage dienen für die jetzt folgende Trennung.

3. Fällung von Sb_2S_3 + CuS . Trennung der Komponenten. Bestimmung von Sb_2S_3 und Cu .

In den Tropftrichter der Fällungsapparatur pipettiert man je 20 cm^3 der Sb - und Cu -Lösungen. Sollte eine Trübung von $SbOCl$ auftreten, so genügen einige Tropfen HCl zur Klärung. Die gemeinsame Fällung beider Sulfide geht nach 1. vonstatten, ebenso die Auslaugung von Sb_2S_3 aus dem gemeinsamen Niederschlag durch 8—10malige Behandlung mit Ammoniumpolysulfid. Das Filtrat wird nach 1. essigsauer gemacht, das Sb_2S_3 als solches gewogen und im Aluminiumblock unter CO_2 -Durchleiten zur Konstanz gebracht.

Der auf dem Filter verbleibende CuS -Anteil des Niederschlages wird nun nach 2. mit heißer konz. HNO_3 behandelt, das Filtrat abgesaugt, der Schwefelklumpen mit H_2SO_4 + $NaNO_2$ aufgeschlossen und wieder auf den Tiegel gebracht. Die vereinigten Filtrate werden nach Abdampfen der HNO_3 elektroanalytisch.

| gefunden | Ausgangsmenge |
|--|--------------------|
| 0,2284 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1960 g Sb_2O_3 | 0,1970 g Sb_2O_3 |
| 0,2280 g Sb_2S_3 entsprechend 0,1965 g Sb_2O_3 | 0,1979 g Sb_2O_3 |
| 0,0496 g Cu | 0,0498 g Cu |
| 0,0494 g Cu | 0,0498 g Cu |

Man wird selbstverständlich nur im Notfall Kupfer auf dem hier beschriebenen Wege ermitteln. Die Beispiele dienen lediglich zur Klarstellung der Versuchsmethodik, die z. B. bei der Antimonbestimmung zweifellos von praktischem Wert bleibt. Das Wiederauffinden der Ausgangsstoffe scheint in befriedigender, bequemer, sauberer Weise möglich. Den Analytikern wird die Genauigkeitssteigerung beim Durcharbeiten der Handgriffe leicht möglich sein.

4. Qualitativer Versuch über die gleichzeitige Fällbarkeit von Arsen und Cadmium.

Bei den bisher geübten Verfahren ergibt sich leicht eine Schwierigkeit, weil As oder Sb aus stark salzsaurer Lösung fällt, Cd dagegen vollständig nur aus einer schwach sauren Lösung. Um festzustellen, ob eine gemeinsame Fällung von As und Cd nach dem neuen Verfahren möglich ist, wurde folgender qualitativer Versuch ausgeführt:

0,2 g As_2O_3 werden in 5 cm^3 konz. HCl durch Kochen gelöst; darauf werden 0,2 g $3CdSO_4 + 8H_2O$ zugefügt. Diese Lösung wird mit Wasser auf 40 cm^3 verdünnt. Jetzt wird in dem neuen Apparat mit H_2S ausgefällt. Es entsteht ein schöner gelber Niederschlag von $As_2S_3 + CdS$. Nach dem Absaugen wird das Filtrat ammoniakalisch gemacht und außerdem Ammoniumsulfid zugefügt. Die Lösung bleibt vollkommen klar. Wäre eine Trübung erfolgt, so hätte diese den Durchgang von Cd angezeigt. So aber ist einwandfrei nachgewiesen, daß alles CdS ausgefallen ist unter Bedingungen, bei denen auch die vollkommene Fällung von As_2S_3 sicher ist.

Herrn Dr. K. Rehm danke ich für wertvolle Ratschläge bei Ausführung der Arbeit, Herrn G. Theile für Ausführung der Analysen. [A. 128.]

Methode zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen

Von Dr. R. SCHEPP und Dr. G. KRETZSCHMAR

Aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffener Zellsstoffwerke Pirna

Eingeg. 14. Dezember 1937

Zur Bestimmung der gärfähigen Zucker in Sulfitablaugen fehlte es bisher an einer genauen Methode. Die Kenntnis der Zuckergehalte ist aber zur Betriebsüberwachung der Spiritusfabrikation erforderlich, denn der Wirkungsgrad einer Anlage kann nur errechnet werden auf Grund der verarbeiteten Zuckermenge. Auch die Kontrolle der Gärung erfolgt am einfachsten durch Zuckerbestimmungen vor und nach der Vergärung.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes mit Hilfe chemischer Methoden, z. B. der Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling-Lösung, kommt für Sulfitablaugen nicht in Frage, da mehr reduzierende Stoffe zugegen sind, als dem Hexosegehalt entspricht. Man ist infolgedessen auf biologische Methoden angewiesen und muß deren typische Nachteile in Kauf nehmen.

Die Zuckergehalte in den Sulfitablaugen sind verhältnismäßig gering und schwanken in den meisten Fällen zwischen 1,0 und 3,0%. Da große Flüssigkeitsmengen zur Verarbeitung kommen, wirkt sich ein analytischer Fehler prozentual sehr stark aus, und an die Genauigkeit der Methode müssen infolgedessen die allergrößten Anforderungen gestellt werden. Ganz besonders wirken sich Analysefehler naturgemäß bei der für die Betriebskontrolle besonders wichtigen Feststellung des Endvergärungsgrades aus, also bei der Erfassung des Zuckers, der in der entgeisteten Schlempe noch unvergoren blieb. Die Werte der anfallenden Zucker- bzw. Alkoholmengen müssen zumindest auf Zehntel-Pozente genau gefordert werden. Für die Ermittlung von Verlusten spielen sogar die Hundertstel-Prozente eine ausschlaggebende Rolle, denn