

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 61—64

Aufsatzteil

19. März 1918

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl.

Von Dr. R. HARTLER.

Kurze Mitteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Saarbrücken 2.
(Eingeg. 7./3. 1918.)

Bei dem derzeitigen Mangel an Citronensäure kann an Stelle der 2% igen Citronensäurelösung eine verdünnte Salpetersäure Verwendung finden.

Nach unseren Feststellungen ergab eine Salpetersäureverdünnung, von welcher 1 ccm 0,164 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Lauge entspricht, mit 2% iger Citronensäurelösung übereinstimmende Resultate.

Die Weiterverarbeitung des salpetersauren Auszugs zur Bestimmung der gelösten Phosphorsäure kann nach jeder zur Zeit bekannten Methode geschehen. [A. 25.]

Über die Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder.

Von Oberstabsapotheker Dr. H. STRUNK und Stabsapotheker Dr. O. MATTHES.

(Eingeg. 4./2. 1918.)

Für die Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder stehen uns zahlreiche Verfahren zur Verfügung. Man geht aber wohl nicht zu weit, wenn man sagt, daß keins von diesen immer vollständig befriedigt und in allen Fällen hinreichend genaue Ergebnisse ermöglicht. Es soll hier nicht näher auf alle diese bisher vorgeschlagenen Verfahren eingegangen werden. Eine erschöpfende Zusammenstellung und Beurteilung hat J. Paeßler¹⁾ vor einigen Jahren gegeben, in der das Verfahren von Baland und Maljean²⁾ bei peinlicher Durchführung allein als ganz brauchbar bezeichnet wird, unter der Voraussetzung, daß die verschiedenen Abänderungen und Verbesserungen, die dazu vorgeschlagen worden sind, beachtet werden. Solche sind von Paeßler und Sluyter³⁾, Paeßler und Arnoldi⁴⁾, Meunier⁵⁾ und neuerdings von Jalade⁶⁾ gemacht worden. Auch der Pariser Kongreß der französischen Lederchemiker im September 1910 kam dahin überein, daß das Verfahren von Baland und Maljean als das zweckmäßigste und am meisten befriedigende zu bezeichnen sei.

Paeßler⁷⁾ suchte neuerdings auf einem anderen Wege, der auf den Gesetzen der Adsorption aufgebaut ist, zu einer praktischen Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder zu kommen. Auf die betreffende Arbeit sei hier hingewiesen.

Baland und Maljean empfehlen, die Gehalte an Gesamtschwefelsäure und an gebundener Schwefelsäure in zwei Proben des Leders zu bestimmen und aus den Ergebnissen den Gehalt an freier Schwefelsäure zu berechnen. Für die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure wird die Probe mit Pottaschelösung durchfeuchtet und nach dem Trocknen verascht. Die andere Probe wird ohne weiteres verascht. In beiden Aschen wird nach dem Auflösen in Salpetersäure die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die vorgeschlagenen Verbesserungen beziehen sich auf die Berücksichtigung des natürlichen Hautschwefels, auf die Vermeidung von Gasbrennern beim Einäschern, den Zusatz von Salpeter zu der Pottasche- oder Sodaaflösung und den Grad der Zerkleinerung, den das Leder vor der Einäscherung zu erfahren hat.

¹⁾ Collegium 1914, 509, aus Ledertechnische Rundschau 6, 153—156 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 690 [1914].

²⁾ Compt. rend. 1894, 119, 913.

³⁾ Collegium 1901, 132.

⁴⁾ Collegium 1908, 358; Angew. Chem. 22, 507 [1908].

⁵⁾ Collegium 1906, 15.

⁶⁾ Halle aux cuir, nach Technikum 1914, 97.

⁷⁾ Collegium 1914, 567; Ledertechn. Rundschau 6, 65—66 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 456 [1914].

Einer der Vff. (Strunk) hat bei einer vergleichenden Untersuchung der bekannt gewordenen Verfahren zur Bestimmung der freien Schwefelsäure⁸⁾ die frühere Beobachtung von Meunier bestätigt, daß auch bei dem Verfahren von Baland und Maljean, dessen Vorzüge vor den anderen unbedingt zugegeben werden müssen, trotz aller Verbesserungen ein Teil der zu bestimmenden Schwefelsäure oder des Hautschwefels bei der Veraschung verloren geht. Wahrscheinlich entweichen schwefelhaltige Verbindungen mit den nicht zu vermeidenden Schwelgasen. So konnten in einer Reihe von Fällen, in denen verschiedenen Lederproben 0,9% Schwefelsäure zugesetzt worden war, auch nach diesem Verfahren niemals die hinzugefügten Mengen wiedergefunden werden. Der beim Veraschen eintretende Verlust verursacht in jenen Fällen, in denen es sich nur um geringe Mengen freier Schwefelsäure handelt, derartig ungenaue Ergebnisse, daß sie für die Beurteilung des Leders unbrauchbar sind.

Bei den damaligen Versuchen wurde dem Verfahren von Wünsch⁹⁾ der Vorzug gegeben. Bei diesem Verfahren wird das Leder mit Salpetersäure zerstört und die Gesamtschwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die in das Filtrat gegangenen Basen werden in Sulfate übergeführt, wobei das überschüssige Barium ausgefällt wird. Das alsdann erhaltene Filtrat wird eingedampft, unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat gegläht und im Rückstand die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Zieht man von der ersten Bestimmung die zweite ab, so gibt der Unterschied in den beiden Schwefelsäuremengen unter Berücksichtigung des Hautschwefels und der etwa vorhandenen Oxyde von Chrom, Aluminium und Eisen den Gehalt des Leders an freier Schwefelsäure an. Zeigt die zweite Bestimmung ein höheres Ergebnis als die erste, so ist keine freie Schwefelsäure im Leder vorhanden.

Da die Zerstörung in der von Wünsch angegebenen Weise sehr lange Zeit beansprucht, wurde damals die Zerstörung im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Salpetersäure vorgeschlagen. Die Einzelheiten des Verfahrens, dessen Genauigkeit bei peinlichen Arbeiten unter allen Verhältnissen ausreicht, sind eingehend beschrieben worden. Diese Arbeitsweise ist aber recht umständlich und deshalb für Laboratorien, in denen zahlreiche Lederuntersuchungen auszuführen sind, wenig geeignet.

Ein von Rothe¹⁰⁾ im Königl. Materialprüfungsamt gearbeitetes Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Stoffen, insbesondere im Kautschuk, gab uns die Veranlassung, Versuche zur Vereinfachung der Zerstörung mit Salpetersäure anzustellen. Jenes Verfahren sieht den Zusatz von Magnesiumoxyd vor. Nach zweimaligem Abrauchen mit Salpetersäure wird der Rückstand gegläht und vom letzten Rest nicht zerstörter organischer Stoffe befreit.

Für die Arbeitsweise nach Wünsch müßte sich der Zusatz von Magnesium ebenfalls verwerten lassen, sobald man eine genau abgemessene Menge zusetzt. Wir bevorzugten des leichteren Abmessens wegen eine Lösung von Magnesiumnitrat, das bekanntlich bei leichtem Glühen vollständig in Magnesiumoxyd und Salpetersäure zerfällt. Die Ergebnisse waren sehr gute. Über diese Zerstörung des Leders mit Salpetersäure ergibt sich das Erforderliche aus der Beschreibung des weiter unten folgenden maßanalytischen Verfahrens.

Für die gewichtsanalytische Ermittlung der Schwefelsäure braucht unter Bezugnahme auf die Arbeitsweise von Wünsch nur gesagt zu werden, daß man den Veraschrückstand in Salzsäure auflöst und die Schwefelsäure als Bariumsulfat zur Wägung bringt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt und vom ausgeschiedenen Bariumsulfat wieder abfiltriert. Als dann wird die Lösung eingedampft, der Rückstand getrocknet und unter Zusatz von Ammoniumcarbonat gegläht.

⁸⁾ Veröffentl. auf dem Gebiete des Militärsanitätswesens, Heft Nr. 62, S. 11.

⁹⁾ H. R. Procter, Taschenbuch für Gerbereichemiker, S. 213.

¹⁰⁾ W. Hinrichsen, Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. Mitteilg. Materialprüfungsamt 33, 258 [1916].