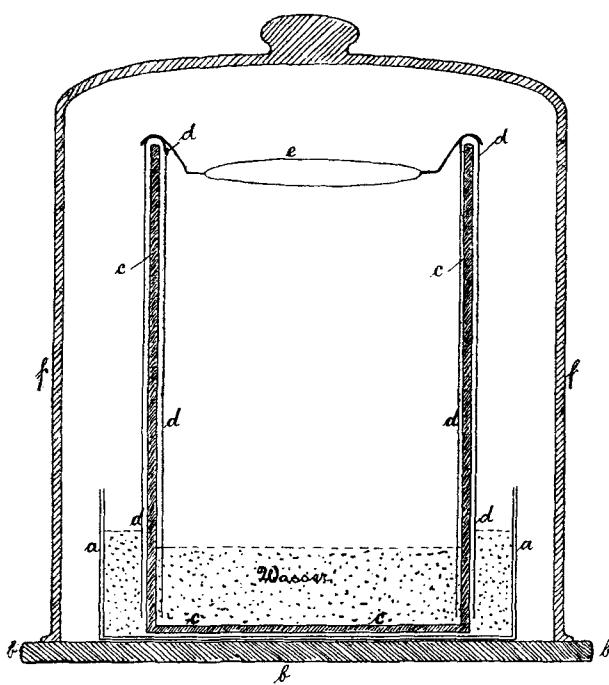


konstanz bei 105° getrocknet und wieder gewogen (Wägung 3). Die Differenz zwischen beiden Wägungen (2 und 3), berechnet auf 100, ist die Hygroskopizität im wasserdampfgesättigten Raum, die zwischen Wägung 1 und 3 der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande. Die Schleimpapiere werden, wie bereits gesagt, am besten immer zusammen mit den zugehörigen Zellstoffen eingehängt, um etwaige Fehler zu vermeiden, die durch Temperaturunterschiede und damit verbundene Schwankung im Wassergehalt entstehen könnten.

Durch längeres Erhitzen auf 120° läßt sich die Fähigkeit schleimiger Stoffe, in erhöhtem Maße Wasser aufzunehmen, bedeutend herabsetzen. Die kolloidartigen Cellulosedextrine werden dann



anscheinend irreversibel. Um genauere Zahlen für diese Vorgänge zu gewinnen, wurden die Papierstreifen nach der Wägung 3 2 Stunden bei 120° erhitzt, sodann wieder 4 Stunden in dem beschriebenen Apparat im wasserdampfgesättigten Raum aufbewahrt und schließlich wieder gewogen (Wägung 4). Die Differenz zwischen Wägung 4 und Wägung 3 ist die Hygroskopizität in wasserdampfgesättigter Luft, nach dem Trocknen bei 120°. Die dafür gefundenen Zahlen sind ebenfalls in der Tafel XI niedergelegt.

Auch die vollkommenen Schleime, die aus nach D. R. P. Nr. 303498 zermürbten Zellstoffen hergestellt waren, wurden 2 Stunden bei 120° getrocknet und dann nach der ersten Versuchsanordnung bis zur Gewichtskonstanz einige Wochen der wasserdampfgesättigten Luft ausgesetzt. Der dann ermittelte Wassergehalt ist in Tafel XII in der Rubrik a angegeben.

Werden die schleimbildenden Stoffe durch längeres Dämpfen mit heißem Wasser ganz oder wenigstens zum größten Teil entfernt, was aus der Abnahme des Reduktionsvermögens hervorzu-gehen scheint, so geht die Aufnahmefähigkeit für Wasser ebenfalls stark zurück, wofür die Zahlen in Tafel XII in der Rubrik b zu finden sind. Ähnlich, wenn auch nicht so stark, wirkt lange fortgesetztes Auswaschen mit kaltem Wasser, das die schleimbildenden, dextrinartigen Körper ebenfalls zum Teil entfernt (Tafel XII c).

Auffallend ist der Widerspruch zwischen den hier genannten Befunden für die hohe Wasseraufnahmefähigkeit der zermürbten (s. Tafel X, b und d) Zellstoffe, die doch nichts anderes sind, als Hydrocellulosen, und der geringen Hygroskopizität der Hydrocellulose aus Baumwolle nach Girard in wasserdampfgesättigter Luft. Eine nach Girard hergestellte Hydrocellulose hat nach

unserer Bestimmung eine Hygroskopizität im wasserdampfgesättigten Raum von 11%. Q v i s t<sup>1)</sup> hat eine Reihe Hydrocellulosen, die nach Girard aus Sulfitzellstoffen hergestellt waren, untersucht und Werte von 9,2 bis 11,9% erhalten. Allerdings ist dabei zu bemerken, daß die nach D. R. P. Nr. 303 498 zermürbten Zellstoffe nicht ausgewaschen sind, dagegen Q v i s t zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung auswascht. Er hat deshalb auch nur Kupferzahlen von 4,3—5,1 gefunden<sup>2)</sup>.

Das Hauptergebnis der Untersuchungen nach physikalischer Richtung hin ist, daß der Stoff durch anhaltende mechanische Bearbeitung die Fähigkeit erhält, Wasser in großer Menge in wasserdampfgesättigter Luft aufzunehmen, und daß durch Trocknen bei 120° diese Fähigkeit aufgehoben wird, indem die kolloidartigen Bestandteile des Schleimes irreversibel werden.

Zum Schluß muß betont werden, daß vorstehende Untersuchungen sich auf ungebleichte Zellstoffe beziehen. Bei den gebleichten Zellstoffen scheinen die Verhältnisse noch etwas verwickelter zu liegen, da die Wirkung der Bleiche hinzukommt. Untersuchungen über Schleime aus oxydierten Zellstoffen sind in Aussicht genommen.

Bei den drei Untersuchungen: „Zur Kenntnis der Zellstoffschleime,“ wurden wir bei der Ausführung der Analysen in dankenswerter Weise von den Damen Baermann und Bornefeld im Sommer, Richter und Schoenwald im Winter, unterstützt.

[A. 206.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XII<sup>1)</sup>.

### XV. Bestimmung der Schwefelsäure.

(Zweite Abhandlung.)

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20/11. 1919.)

Die Untersuchungen, die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat<sup>2)</sup> betreffend, wurden fortgesetzt und unter anderem nochmals geprüft, wie sich das Ergebnis mit dem Säuregrad der zu fällenden Lösung ändert. Die Analysen wurden unter Leitung des Verfassers durch Herrn Cand. phil. E. Schulek ausgeführt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen diente als Ausgangslösung annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure<sup>3)</sup>, deren Stärke durch Einstellen auf reinstes trockenes Kaliumbicarbonat<sup>4)</sup> zu 0,09897 normal gefunden wurde. Von dieser Lösung gelangten Anteile von 25 ccm zur Abmessung, die mit  $\text{KHCO}_3$ , mit  $\text{NH}_3$  oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  genau gesättigt wurden (Endanzeiger Methylorange). Die Salzlösungen wurden teils ohne, teils nach dem Zusatz gemessener Mengen n-Salzsäure auf 100 ccm verdünnt. Das Fällen wurde mit 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung (10,0 g  $\text{BaCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst auf 100 ccm) vorgenommen, indem das Fällungsmittel tropfenweise zu der in ruhigem Kochen befindlichen Untersuchungslösung hinzugefügt wurde; nach dem Fällen wurde die Flüssigkeit noch 5' lang im Sieden erhalten. Das Sammeln des Niederschlages im „Kelchtrichter“ auf einem Wattebausch erfolgte nach 24 Stunden;

<sup>1)</sup> Q v i s t, Papierfabrikant 17, 818 [1919].

<sup>2)</sup> Bei den Hydrocellulosen ist für gewöhnliche Luftfeuchtigkeit häufig ein Wert gefunden worden, der unter dem für Baumwolle liegt. Die Hygroskopizitätsbestimmungen bei gewöhnlicher Luftfeuchtigkeit sind aber wenig zuverlässig, weil genaue Luftfeuchtigkeitsmessungen nicht ausgeführt werden. Eine Erörterung der einschlägigen Verhältnisse würde hier zu weit führen.

<sup>3)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 und 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 und 214 [1918]; 32, I, 24, 99 und 122 [1919].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 30, I, 251 und 259 [1917].

<sup>5)</sup> Aus konz. Schwefelsäure bereitet, die durch Überdampfen gereinigt wurde.

<sup>6)</sup> Vgl. Angew. Chem. 28, I, 264 [1915]. — Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, daß man das Kaliumbicarbonat besser, nicht, wie früher angegeben, über Calciumchlorid, sondern über gelüftetem Glaubersalz in dem mit Kohlendioxyd gefüllten Trockengefäß (Exsiccator) trocknet, da bei längerem Stehen über Calciumchlorid in das Salz Spuren von Chlor gelangen.

Zahlentafel XII.

Schleim aus	Korrig. Kupferzahl %	a) unveränderter Schleim Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft		b) 24 Stunden mit Wasser gedämpfter Schleim		c) ausgewaschener Schleim Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft	
		a) bei gew. Temp. getrocknet	b) bei 120° ge- trocknet	Korrig. Kupferzahl %	Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft %	Korrig. Kupferzahl %	Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft %
zermürbtem Natronzellstoff	11,35	37,85	25,16	3,94	16,64	8,59	26,45
zermürbtem Sulfitzellstoff	8,59	32,65	22,95	1,03	15,11	1,69	22,65

zum Auswaschen des Niederschlags wurden 25 ccm kaltes und ebensoviel heißes Wasser benutzt.

Es wurde sowohl die Menge des bei  $130^{\circ}$  getrockneten, als auch die des gegläuteten Niederschlags bestimmt. Die auf Grundlage der maßanalytischen Bestimmung berechnete Menge  $\text{BaSO}_4$  beträgt 288,8 mg. Die Ergebnisse enthalten folgende Zahlenreihen; die einzelnen Zahlen sind Mittelwerte aus 3—6 Bestimmungen:

#### Versuche mit Kaliumsulfatlösung.

Säuregrad d. L.	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
Neutral	290,4 mg	288,4 mg
0,00225 norm.	289,1 ..	287,2 ..
0,01 ..	288,1 ..	286,4 ..
0,05 ..	286,9 ..	285,2 ..
0,10 ..	287,1 ..	285,5 ..
0,25 ..	288,8 ..	287,8 ..
0,50 ..	288,9 ..	288,1 ..

Die Verhältnisse lassen sich besser überblicken, wenn man die berechnete Menge  $\text{BaSO}_4 = 100$  setzt; die Zahlen der letzten Zeile sind aus den Versuchsergebnissen der ersten Abhandlung berechnet:

Säuregrad d. L.	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.	Glühverlust
Neutral	100,56	99,86	0,70
0,00225 norm.	100,10	99,44	0,66
0,01 ..	99,76	99,17	0,59
0,05 ..	99,34	98,75	0,59
0,10 ..	99,41	98,86	0,55
0,25 ..	100,00	99,66	0,34
0,50 ..	100,03	99,76	0,27
1,00 ..	99,10	98,80	0,30

Die durch Zunahme des Säuregrades bedingte Gewichtsänderung der Niederschläge zwischen den Grenzen 0,0 und 1,0 norm. entspricht also dem Verlauf einer Wellenlinie. Der Glühverlust der getrockneten Niederschläge dagegen ist um so geringer, aus je saurer Lösung der Niederschlag gefällt wurde.

Wurden die 25 ccm betragenden Anteile der Schwefelsäure mit Ammoniak gesättigt, und die Versuche genau so, wie die mit Kaliumsulfatlösung ausgeführt, so war das Ergebnis:

#### Versuche mit Ammoniumsulfatlösung.

Säuregrad d. L.	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
Neutral	290,5 mg	287,7 mg
0,00225 norm.	290,2 ..	287,5 ..
0,01 ..	288,2 ..	286,5 ..
0,05 ..	287,3 ..	286,0 ..

Es zeigt sich also, daß es fast auf eins herauskommt, ob man mit Kalium- oder Ammoniumsulfatlösung arbeitet.

Wurden dagegen die Schwefelsäureproben mit Natriumcarbonat gesättigt, so konnten geringe Unregelmäßigkeiten beobachtet werden, wie folgende Zahlen zeigen:

#### Versuche mit Natriumsulfatlösung.

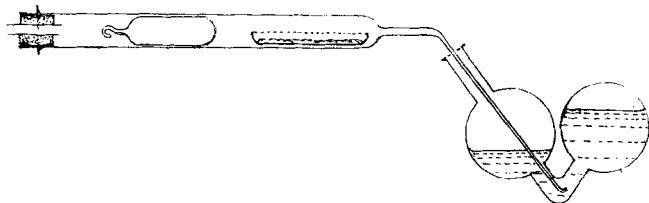
Säuregrad d. L.	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
Neutral	291,5 mg	289,4 mg
0,00225 norm.	288,9 ..	287,1 ..
0,01 ..	289,5 ..	288,1 ..
0,05 ..	288,4 ..	287,5 ..

Wird beim Fällen die Bariumchloridlösung im großen Überschuß (50 ccm) genommen, so vergrößert sich kaum das Ergebnis (etwa um 1 mg), wenn man das Fällungsmittel tropfenweise zur kochendheißen Lösung hinzufügt. Natürlich ändern sich die Verhältnisse wesentlich, wenn man die Bariumchloridlösung in großem Überschuß in einem Guß zur Lösung gibt, wobei ansehnliche Mengen Bariumchlorid mitgerissen werden.

Wartet man nicht bis zum anderen Tage, sondern nimmt das Seihen schon nach 2 Stunden vor, so ist das Gewicht des Niederschlags um ein geringes kleiner (etwa 0,5 mg), besonders wenn die Lösung stärker sauer war; auch schwanken die Werte der Einzelbestimmungen etwas mehr.

Es wurden auch einige Versuche unternommen, um zu erfahren, wie groß die Menge der Schwefelsäure ist, die beim Glühen aus dem aus schwach saurer Lö-

sung gefällt und getrockneten Niederschlag entweicht. Der Niederschlag selbst wurde aus kochendheißen Kalium-, Ammonium- oder Natriumsulfatlösung gefällt, welche Lösungen durch Salzsäurezusatz auf den Säuregrad 0,05 n. gebracht wurden. — Die Versuchsanordnung zeigt nachstehende Zeichnung:



Die gut ausgewaschene und vorher bei  $130^{\circ}$  getrocknete Niederschlagsprobe von etwa 1 g befand sich in einem Platinschiffchen; die etwa 200 ccm fassende Auffangvorrichtung war mit reinstem destilliertem Wasser beschickt. Durch die Kaliröhre wurde in langsamem Strom trockene Luft geleitet und gleichzeitig der vordere Teil der Röhre, wo sich das Schiffchen befand, anfangs gelinde, dann bis zur Rotglut erhitzt. Es konnte mit dem Auge das Entweichen von Schwefelsäuredämpfen beobachtet werden, nämlich der bauchige Teil der Auffangvorrichtung füllte sich mit einem schweren Nebel, der durch das Wasser nur allmählich gelöst wurde. Um die in dem verjüngten Teil der Kaliröhre allenfalls niedergeschlagene Schwefelsäure nicht zu verlieren, wurde nach Beenden des Versuches das Wasser bis zu dem wogerechten Teil des engen Rohres aufgesaugt, dann wieder ausgetrieben.

Das in der Auffangvorrichtung befindliche, sauer gewordene Wasser wurde in einer Platinschale eingetrocknet, der Rückstand in 20 ccm Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit 1 ccm Bariumchloridlösung heiß gefällt. Am anderen Tage wurde der Niederschlag in einem ganz kleinen „Kehlrichter“ auf Watte gesammelt, mit 20 ccm Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die der Reihe nach aus der Kalium-, Ammonium- und Natriumsulfatlösung erhaltenen und zu den Versuchen benutzten Niederschlagsproben sind mit a, die aus dem schwefelsäurehaltigen Wasser gewonnenen Bariumsulfatmengen mit b bezeichnet:

a	b
1,1342 g	5,4 mg
1,2312 „	3,8 „
1,1348 „	3,2 „

Die auf maßanalytischem und gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, mit verschiedenartigen Versuchsfehlern behafteten Werte sind eigentlich unvergleichbar: es dürfen streng genommen die mit Kalium-, Ammonium- und Natriumsulfatlösungen erhaltenen Werte nur untereinander verglichen werden. Eben deshalb wurden, um die in der ersten Abhandlung erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, wieder einige Versuche mit einer solchen Kaliumsulfatlösung ausgeführt, die aus allerreichstem, sehr scharf getrocknetem Kaliumsulfat<sup>5)</sup> bereitstellt wurde. Von dem Salze wurden 4,4559 g in Wasser auf 1000 ccm gelöst und von dieser Lösung Anteile von 50 ccm zu den Versuchen genommen, die auf 100 ccm verdünnt und mit 1,0 ccm norm. Salzsäure angesäuert wurden; die berechnete Menge  $\text{BaSO}_4$  beträgt 298,45 mg. Im übrigen wurde so verfahren, wie bei den weiter oben beschriebenen Versuchen, mit dem Unterschied, daß das Trocknen des Niederschlags anfänglich bei  $100^{\circ}$ , später bei  $130^{\circ}$  vorgenommen wurde. Das Gewicht der Niederschlagsproben betrug der Reihe nach im Mittel aus je 6 Versuchen 297,10 und 297,10, gegläut 295,50 mg.

Es zeigt sich also, daß das Ergebnis dasselbe ist, wenn man das Trocknen bei  $100$  oder bei  $130^{\circ}$  vornimmt. Der höhere Wärmegrad ist vorteilhafter. Trocknet man nämlich bei  $100^{\circ}$ , so sind 3—4 Stunden nötig, trocknet man bei  $130^{\circ}$ , so genügen 2 Stunden bis zum unveränderlichen Gewichte. Aus den Versuchen ergibt sich ferner, daß, wenn man mit einer Kaliumsulfatlösung von dem Säuregrade 0,01 norm. arbeitet, man den etwa 0,3 g schweren getrockneten Niederschlag mit 1,0045, den gegläuteten mit 1,0099 zu multiplizieren hat, damit das Ergebnis richtig sei; früher wurden die Zahlen 1,0046 und 1,0086 gefunden. — Die Versuche werden fortgesetzt. [A. 187.]

<sup>5)</sup> Um zu einem wirklich wasserfreien Salze zu gelangen, genügt es durchaus nicht, das Kaliumsulfat einfach im Trockenschrank zu trocknen. Man muß vielmehr das Salz im Achtmörser zu feinstem Pulver zerreiben und dieses in einer Platinschale unter fortwährendem Umrühren über der Gasflamme so lange erhitzen, bis es nicht mehr knistert, und der Boden der Schale eben zu glühen beginnt.