

Es wurde von jedem Mitläufer ein Längsstreifen (der Breite nach) geschnitten, dann mit lauem Wasser ohne Reiben gespült (zur Beseitigung der löslichen Salze und nicht fixierten Farbstoffmengen) dann in die laue (60° C) Lösung des Fumasols DB eingelegt und 30 Minuten lang darin liegen gelassen; gespült und getrocknet. Die Abwägung der Gewebe erfolgte unter Beobachtung gleicher Temperaturverhältnisse.

Durch die Beseitigung der Druckfarbverdickungen waren die Mitläufer vollständig weich geworden — und durch das nachträgliche Auskochen auch reiner.

[A. 13.]

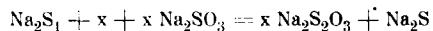
Titrimetrische Bestimmung von Polysulfidschwefel.

Von Dr. A. WÖBER.¹⁾

(Eing. 11.1. 1921.)

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß sich Polysulfidschwefel neben Monosulfid- und Thiosulfatschwefel titrimetrisch bestimmen läßt, wenn man die Schwefelverbindungen in alkalischer Lösung von bestimmtem Gehalt mit Wasserstoffsuperoxyd zu Sulfaten oxydiert und den Überschuß an Lauge hernach titriert. Dazu läßt man ein abgemessenes Volumen der Polysulfidlösung zufließen zu einem gemessenen Volumen Normalnatronlauge, welche mit säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) vermischt wurde. Man erhitzt vorsichtig bis zur reichlichen Sauerstoffentwicklung mit kleiner Flamme, steigert langsam die Temperatur und kocht schließlich bis zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. Nach dem Abkühlen wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit der Überschuß an Lauge titrimetrisch bestimmt.

Sehr bequem läßt sich auch die Umsetzung zwischen Polysulfid und neutralem Alkalisulfid zu Thiosulfat und Monosulfid zur titrimetrischen Bestimmung des Polysulfidschwefels ausnützen. Die Reaktionsgleichung zwischen Natriumpolysulfid zum Beispiel und Natriumsulfit ist folgende:



Diese Reaktion, wobei x die Anzahl Polysulfidschwefelatome bezeichnet, verläuft quantitativ, in der Kälte verhältnismäßig langsam, bedeutend schneller beim Erwärmen. Es wurden z. B. 10 cm³ verdünnte Alkalipolysulfidlösung zufließen gelassen zu 10 cm³ Natriumsulfatlösung (enthaltend 0,276 g Na₂SO₃) und die Mischung auf 200 cm³ aufgefüllt. In entsprechenden Zeitintervallen wurde in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit der Sulfitgehalt ermittelt; folgende Tabelle zeigt den Reaktionsverlauf quantitativ an.

Gehalt der 200 cm³ Flüssigkeit an Na₂SO₃:

I. 2 Min. nach der Vermischung:	0,148 g
II. 5 " " "	0,103 g
III. 10 " " "	0,059 g
IV. 15 " " "	0,044 g
V. 20 " " "	0,022 g
VI. 30 " " "	0,015 g
VII. 1 Std. " " "	—

Nach 1 Stunde wurde also das Sulfit aus der Lösung zur Bildung von Thiosulfat verbraucht, aus der Menge Sulfit (0,276 g Na₂SO₃) berechnet sich der zur Umsetzung verwendete Polysulfidschwefel zu 0,0701 g S. Durch quantitative Ermittlung des in der Flüssigkeit gebildeten Natriumthiosulfats nach Verlauf der Reaktion, also nach 1 Stunde (= 0,1403 g) wurde der Polysulfidschwefelgehalt berechnet zu 0,0701 g S.

Bedeutend schneller, wie erwähnt, verläuft die Reaktion zwischen Polysulfid und Sulfit zu Thiosulfat und Sulfid beim Erwärmen auf etwa 40—50° C; schon nach 10 Min. ist die Umsetzung quantitativ vollendet.

Die Analyse gestaltet sich folgendermaßen: eine gemessene Menge der entsprechend mit ausgekochtem, destilliertem Wasser verdünnten Polysulfidlösung läßt man einfließen in überschüssige Natriumsulfatlösung (enthaltend etwa 10% Na₂SO₃ · 7H₂O). Man erwärmt ohne weitere Verdünnung unter Schütteln auf 40—50° C bis zur völligen Entfärbung der Mischung, läßt diese 15 Min. stehen, kühl dann ab und füllt hernach mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf. Man schüttelt gut durch und bestimmt in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit den Thiosulfatgehalt, entstanden durch Umsetzung zwischen Polysulfid und Sulfit. Die Ermittlung des Polysulfidschwefelgehaltes aus der Abnahme des Sulfitgehaltes der zugesetzten Natriumsulfatlösung ist wegen der leichten Oxydationsfähigkeit schwer möglich, außerdem scheidet sich bei einem etwaigen Gehalt der Polysulfidlösung an Kalk schwer lösliches Calciumsulfat aus, welches sich der Bestimmung entziehen würde.

Zur quantitativen Ermittlung von Thiosulfat neben Sulfid und Sulfat eignen sich die Methoden von Bodnár³⁾ und Feld-Sandner.⁴⁾

Bei der Ermittlung des Polysulfidschwefels nach vorliegender Methode muß aber darauf Rücksicht genommen werden, daß Polysul-

fidlösungen immer von vorn herein Thiosulfat enthalten. Es muß also vorerst der Thiosulfatschwefelgehalt der Polysulfidlösung selbst ermittelt werden, wozu sich die Methode Bodnár sehr gut eignet. Bezeichnet man den Thiosulfatschwefelgehalt der ursprünglichen Polysulfidlösung mit x, den Thiosulfatschwefelgehalt der Flüssigkeit nach Umsetzung des Polysulfids mit dem Sulfit mit y, so berechnet sich der Polysulfidschwefelgehalt aus $\frac{y-x}{2}$, das heißt die Hälfte des Zuwachses an Thiosulfatschwefel gibt den Polysulfidschwefelgehalt an.

Enthält die Polysulfidlösung Alkalikarbonate, so bestimmt man den ursprünglichen Thiosulfatgehalt der Lösung dadurch, daß man das Karbonat und den Sulfidschwefel mit Cadmiumacetat oder Zinksulfat fällt und im Filtrat das Thiosulfat mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung titriert. Um den Thiosulfatzuwachs in diesem Fall nach der Umsetzung zwischen Polysulfid und Sulfit zu finden, fällt man ebenfalls mit Cadmiumacetat oder Zinksulfat das Karbonat und Sulfid aus und bestimmt im Filtrat das Thiosulfat neben dem unverbrauchten Sulfit nach Bodnár oder Sander.

Die Methode wurde unter anderen z. B. an der im Pflanzenschutz vielfach verwendeten Schwefelkalkbrühe (eine Lösung von Polysulfiden des Calciums) erprobt. Zur Untersuchung wurde die Originalbrühe (20° Bé) mit ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt, und zwar 10 cm³ auf 200 cm³.

Die Bestimmung des ursprünglichen Thiosulfatschwefelgehaltes der Polysulfidlösung wurde nach der Methode Bodnár ausgeführt. 100 cm³ Originalbrühe enthielten 3,93 g Thiosulfatschwefel (= x).

Zur Bestimmung des Thiosulfatschwefelgehaltes betreffs Ermittlung des Polysulfidschwefels wurden 25 cm³ verdünnte Brühe einfließen gelassen in 20 cm³ 10%ige Natriumsulfatlösung, hernach bis zur Entfärbung auf etwa 40—50° C erwärmt, 15 Min. stehen gelassen und nach dem Abkühlen auf 250 cm³ mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt. Infolge des Kalkgehaltes der ursprünglichen Lösung scheidet sich schwer lösliches Calciumsulfat und Calciumsulfid ab. Man läßt absetzen und bestimmt in einem aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit das Thiosulfat nach Bodnár. 100 cm³ Originalbrühe enthielten 18,18 g Thiosulfatschwefel (= y).

Der Polysulfidschwefelgehalt in 100 cm³ Originalbrühe beträgt daher berechnet aus der halben Thiosulfatschwefelzunahme $\frac{y-x}{2} = 7,12$ g.

Nach der Oxydationsmethode⁵⁾ wurden in 100 cm³ Originalbrühe 7,11 g Polysulfidschwefel gefunden, die gravimetrische Bestimmung des Polysulfidschwefels aus dem Gesamtgeschwefel (13,32 g) minus Thiosulfatschwefel (3,93 g), Monosulfidschwefel (2,01 g) und Sulfatschwefel (0,12 g) ergab 7,26 g.

[A. 7.]

Vor- und Nachteile feinporiger Filterpapiere.

Von Dr. J. GROSSFELD, Osnabrück.

(Eing. 9.2. 1921.)

Es gibt eine Anzahl feiner Niederschläge, deren Filtration durch gewöhnliches Filterpapier ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. So ist die Filtration von Bariumsulfat, Calciumoxalat, Tierkohle, Ton und Boden auf gewöhnliche Weise als schwierig und unangenehm bekannt.

Diese Mängel zu überwinden sind besonders dicht gefügte Filterpapiere von verschiedenen Firmen im Handel, die aber, so weit sie nur aus Papierfasern bestehen, alle ohne Ausnahme an dem großen Fehler leiden, daß sie viel zu langsam filtrieren, sich leicht verstopfen und daher erhebliche Opfer an Arbeitszeit und Geduld erfordern, und zwar um so mehr, je feiner gefügt, also je dichter sie sind. Dieser Mangel solcher reiner Papierfilter kann nur durch Lockern der Schichtung, also auf Kosten der Feinporigkeit behoben werden.

Vor einigen Jahren habe ich nun in dieser Zeitschrift¹⁾ auf ein neuartiges feinporiges Filterpapier, das auf meine Veranlassung hin von Macherey, Nagel & Co. in Düren hergestellt wird, hingewiesen, das sich inzwischen in allen Laboratorien von einiger Bedeutung eingeführt hat. Dieses Papier besitzt die Eigenart, daß es in den Poren zwischen den Papierfasern Kieselgurteilchen enthält, die ihrerseits die Rolle der Filtration übernehmen und dann als äußerst feinporiges, aber doch noch ziemlich rasch filtrierendes Filter wirken. Die Scheidefähigkeit des Papiers war so erheblich, daß es mir zum Beispiel gelang, unter ungünstigsten Bedingungen in der Kälte gefälltes Calciumoxalat glatt zurückzuhalten und auf diese Eigenschaft ein Verfahren zur Bestimmung des Calciums²⁾ aufzubauen, das an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung einerseits und an Genauigkeit der Resultate andererseits von keinem andern übertroffen wird. Es hat sich besonders für Massenanalysen hervorragend bewährt und läßt sich in zweckmäßiger Abänderung besonders auch in der Wasseranalyse, wie ich an anderer Stelle dargelegt habe,³⁾ vorzüglich verwerten.

¹⁾ Mitteilung aus der Staatsanstalt für Pflanzenschutz in Wien.

²⁾ Chem. Ztg. Cöthen 1917, Nr. 83/84, S. 569.

³⁾ Cöth. Chem. Ztg. 1915 S. 716.

⁴⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie VII. Aufl. 1917 II. Bd. S. 504.

⁵⁾ Cöth. Chem. Ztg. 1917, Nr. 83/84 S. 569.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1916, I, S. 364.

²⁾ Siehe Chemiker-Zeitung 1917, 41, S. 842.

³⁾ Siehe Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. 1916, 34, S. 325.