

alkohol aufwies, zeigte das morsche 0,16%, das vermoderte 0,4%. Die Gesamtergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Methylalkohol und Essigsäure sind

Tabelle 2.

## Zusammensetzung von Kiefernholzern.

Kiefernholz	Cellulose	Lignin	Durch 1%iges Alkali aus- gezogene Stoffe	Wasser wasser- löslich	Wasser unlöslich	Asche	Flüchtige Säuren	(sand- haltig)	Methyl- alkohol
	%	%	%						
gesund . . . . .	58	23	4,4	0,7	9,4	0,2	2,6	0,01	
morsch . . . . .	47	20	10,3	5,6	10	2	3,7	0,17	
halbvermodert . .	23,3	23,6	12,5	12,1	10,6	2,5	5,9	0,4	
völlig vermodert*)	6	20,1	—	—	—	7,5	—	—	

\*) Von dieser Probe stand nur wenig zur Verfügung.

neben Glucuron- oder Galacturonsäure und Zuckerstoffen charakteristische Bestandteile der Pectine. So liefert z. B. nach den grundlegenden Untersuchungen von Ehrlich<sup>3)</sup> und seinen Schülern die Pectinsäure der Rübe bei der Hydrolyse von 100 Teilen:

Galacturonsäure	64,8 %
Methylalkohol	6,7 %
Essigsäure	12,8 %
Arabinose	11,7 %
Galactose	13,1 %

Ehrlich spricht die Rübenpectinsäure als Ester-säure an, in deren Komplex von den vier Molekülen der vorhandenen Galacturonsäure zwei Carboxylgruppen mit zwei Molekülen Methylalkohol verestert sind, während die andern beiden Carboxylgruppen sich frei als solche befinden. Die Essigsäure liegt als Triacetylverbindung vor.

Bei der Hydrolyse der Pectinsäure des Flachs (100 Teile) wurden von Ehrlich erhalten:

Galacturon- und Glucuronsäure	61,15 %
Methylalkohol	4,13 %
Essigsäure	8,62 %
Arabinose	10,9 %
Xylose	10,9 %
Galactose	13,6 %

Der stete Methylalkoholgehalt der Pectinstoffe kann zu erheblichen Täuschungen führen, wenn der Ligningehalt morscher Hölzer lediglich nach dem Zeisel-Fantoschen Verfahren beurteilt wird. Aus dem Befund von 0,4% Methylalkohol in dem hier untersuchten halbvermoderten Holz errechnet sich eine Methoxylzahl von 4. Nun haben Rose und Lisse im frischen Holz nach Zeisel-Fanto die Methoxylzahl 3,94, im vermoderten den Wert 7,8 gefunden. Aus der Zunahme um etwa 4 Einheiten ist auf starke Anreicherung des methoxylhaltigen Lignins geschlossen. Der Irrtum wäre zutage getreten, wenn nicht nur nach Zeisel-Fanto mit Jodwasserstoff der Gesamtgehalt an Methoxylgruppen, sondern außerdem nach v. Feilberg der in Esterform vorliegende, schon mit verdünntem Alkali abspaltbare Methylalkohol bestimmt und in Abzug gebracht wäre.

Auf ein Anwachsen des Ligningehalts beim Vermodern des Holzes kann weder aus den vorliegenden Methoxylzahlen noch aus dem Verhalten der Hölzer beim Willstätter-Krullschen Verfahren (siehe oben) geschlossen werden. Damit ist die Grundlage der Lignintheorie erschüttert. Zur Kohlenbildung haben Lignin und Cellulose beigetragen. Die Cellulose geht während des Vermoderungsprozesses durch Hydrolyse und Oxydation

in Oxycellulose über, außerdem entstehen Pectinstoffe. Die Glucuronsäurekomponente der Oxycellulose wandelt sich sehr leicht, schon beim Eindampfen mit Wasser, in Huminsäuren um, aus denen weiterhin die Kohle entsteht. Oxycellulose findet sich noch im nächsten Umwandlungsprodukt des Holzes, dem Torf, in beträchtlichen Mengen, wie schon im vorigen Jahre nachgewiesen wurde<sup>4)</sup>. [A. 111.]

## Bemerkungen über die präparative Darstellung von Phenylcyanat aus Benzacid.

Von H. WIELAND, München.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Ein bedauernswerter Unfall, der sich vor kurzem bei der Ausführung dieser Reaktion im Freiburger Laboratorium zugetragen hat, veranlaßt mich — zur Verhütung weiteren Mißgeschicks — folgende Bemerkungen zu der in der letzten Auflage von „Gattermanns Praxis“ (S. 136) gegebenen Vorschrift zu machen:

Die Zersetzung des Benzacids wird durch Erwärmen seiner Lösung in Benzol nach Schroeter (Ber. 42, 2339) vorgenommen. Nachdem die Stickstoffentwicklung zu Ende gekommen ist, wird die Apparatur zur Vakuumdestillation umgestellt, nun aber das Benzol bei Atmosphärendruck abdestilliert, damit mit aller Sicherheit etwaige Reste des Acids vollends zersetzt werden. Bei allen Operationen muß stets im Wasserbad, darf niemals mit freier Flamme erhitzt werden. Das Tragen einer Schutzbrille ist bei der Vakuumdestillation, wie auch in dem Abschnitt „Zur Verhütung von Unfällen“ (S. 74) allgemein vorgeschrieben, unerlässlich.

Nach vielfacher Erfahrung kommt es nie zu einer stürmischen Zersetzung oder gar Explosion, wenn man sich genau an die im „Gattermann“ gegebene und oben erläuterte Vorschrift hält. Zweifellos war bei dem Unfall in Freiburg noch unzersetztes Acid vorhanden, als mit der Vakuumdestillation begonnen wurde; bei rascher Steigerung der Temperatur hat sich dieses dann explosionsartig zersetzt.

Die Reaktion wird im hiesigen Institut in allen Teilen nochmals genau durchgeprüft. Bis zum Abschluß dieser Prüfung möchte ich raten, das Präparat nur unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln darstellen zu lassen.

[A. 179.]

## Zur technischen Analyse von Indanthren-Farbküpen.

Von Ing. GUSTAV DURST und Dr. HANS ROTH, Konstanz.

(Eingeg. 16. Mai 1926.)

Die Küpenfärberei gehört heute noch zu den schwierigsten Problemen, die dem Färber gestellt werden. Bei den meisten andern Farbstoffen hat das eigentliche Ansetzen des Farbbades mit chemischen Vorgängen nichts zu tun, einzig der Dispersitätsgrad wird durch Temperaturänderungen, Salzzusätze usw. dem Färbeverfahren angepaßt, und es ist bei vielen Färbungen auch ein leichtes, die erzeugte Färbung wieder abzuziehen und dadurch Verbesserungen von vorgekommenen Fehlfärbungen zu bewirken. Nur bei den Küpen- und vor allem den Indanthrenfarben geht dem eigentlichen Färbeverfahren das Verküpen, das heißt Auflösen in alkalischen Reduktionsmitteln voraus; anders sind die Indanthrene überhaupt nicht in Lösung zu bringen. Als Alkali dient gewöhnliches Ätznatron, als Reduktionsmittel Hydrosulfit. Die Indanthrenküpen sind kolloidale Lösungen von küpensaurem Natron, und die diesen Salzen zugrundeliegenden

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. 168, 263 und 169, 13 [1926].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 38, 339 [1925].

Säuren gehören wohl zu den schwächsten Säuren, die es überhaupt gibt. Es ist daher ein ziemlicher Überschuss von freiem Atznatron nötig, um diese Salze in Lösung zu halten. Ebenso gehören sie zu den stärksten Reduktionsmitteln, die durch den Luftsauerstoff schnell oxydiert werden und geben nur bei Gegenwart eines ausreichenden Hydrosulfüberschusses genug beständige Lösungen. Man erkennt aus diesen beiden Tatsachen, daß es von ziemlichem Interesse ist, Hydrosulfit und Alkalgehalt der praktisch verwendeten Farbbäder zu bestimmen. Ebenso kann es in vielen Fällen von Interesse sein, den Farbstoffgehalt in Küpen auf analytischem Wege zu bestimmen, da die sonst technisch übliche Bestimmungsmethode durch Versuchsfärbung bei wechselndem Gehalt an Lauge und Hydrosulfit schwankende Resultate gibt.

Zur Hydrosulfitbestimmung als solcher gab es bisher eine größere Anzahl Methoden. Die meisten dieser Methoden arbeiten in einem Strom indifferenter Gase und sind für die oft einfachen Verhältnisse in Färbereilaboratorien ziemlich kompliziert. Wir haben daher zunächst das einfachste dieser technischen Analysenverfahren, die Titration mit Methylenblau-Titantrichlorid ohne Gasstrom ausgeführt, wobei wir Resultate erhalten, die um nicht mehr als 2% von denjenigen abweichen, die im Gasstrom erzielt wurden<sup>1)</sup>. Dr. H. Roth hat hierauf ein Titrationsverfahren unter Verwendung von Ferriammoniumsulfat<sup>2)</sup> ausgearbeitet, das wesentlich schneller und einfacher ausführbar ist. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens sind die Verwendung einer dauernd haltbaren Titerlösung von Ferriammoniumsulfat, zu der in manchen Fällen eine schnell herzustellende Hydrosulfitlösung tritt. Der Endpunkt der Titration ist viel schärfer festzustellen, als bei der Methylenblau-Titantrichloridmethode.

Versucht man in einer Farbküpe, die z. B. folgende Zusammensetzung hat:

Auf 1 l Flotte:

0,55 g Indanthrenblau RSN,  
12 ccm Natronlauge 40° Be  
2 ccm Türkischrotöl,  
3,75 g Hydrosulfit

bei 60° verküpft, den Hydrosulfitgehalt nach einem der obigen Verfahren zu ermitteln, so bestimmt man nicht das Hydrosulfit allein, sondern den Hydrosulfitgehalt plus dem Reduktionswert des Küpenfarbstoffes. Der Beweis hierfür wird am leichtesten durch die beiden folgenden Kurven erbracht:

In beiden Kurven ist eine derartige Farbküpe 60 Minuten lang bei 60° an der Luft gestanden, und der Hydrosulfitgehalt alle 10 Minuten bestimmt worden. Bei Kurve II wurde in die Küpe  $\frac{1}{20}$  des Flottengewichtes Baumwollgarn eingetragen. Es entspricht dies dem üblichen Flottenverhältnis in der Garnfärberei. Das Garn wurde in 3 cm lange Flocken zerschnitten, so daß ein Umrühren ohne Herausbringen aus der Flotte möglich war. Man sieht deutlich den starken Abfall der Kurve in Fig. 2, der nur durch das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser und dadurch verursachtes Verschwinden von Reduktionswerten erklärt werden kann. Der Abfall der Kurve entspricht ziemlich den Vorstellungen, die man sich von dem Aufziehen dieses Farbstoffes auf Baumwolle gemacht hat. Es ist daher nicht möglich, durch einfache Titration mit leicht oxydierend wirkenden Sub-

stanzen, wie Methylenblau oder Ferriammoniumsulfat, den Hydrosulfüberschuß in der Küpe zu bestimmen, sondern nur den Gesamtreduktionswert von Hydrosulfit plus Küpenfarbstoff. Will man den vorhandenen Hydrosulfitüberschuß bestimmen, so muß das in Lösung vorhandene

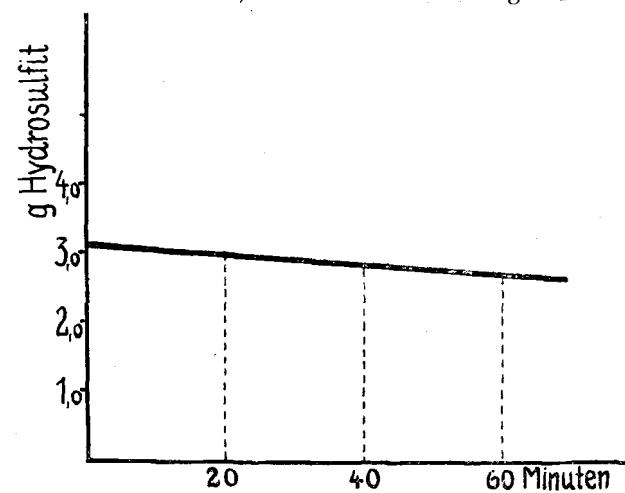


Fig. 1.

kügensäure Natron ausgefällt werden. Gleichzeitig sollte das Hydrosulfit vor Oxydation geschützt werden, da sonst auch bei raschestem Arbeiten Hydrosulfitverluste zu befürchten sind. Wir wählten als Stabilisierungsmittel Formaldehyd, da Formaldehydsulfoxylat erst bei höherer Temperatur stark reduzierend wirkt und unbeständig ist. Die Titration von Hydrosulfitformaldehyd ist nach den Angaben von Dr. H. Roth<sup>3)</sup> etwas weniger genau, doch wird dies durch die Stabilisierung des Hydrosulfits reichlich wettgemacht. Wir fanden nun, daß dieser Formal-

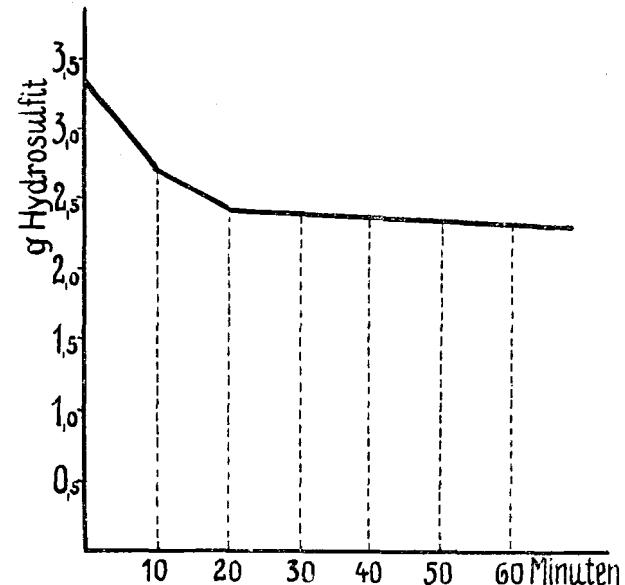


Fig. 2.

dehydzusatz nicht nur stabilisierend wirkt, sondern auch die gewünschte Ausfällung der Küpensäuren bewirkt. Die Erklärung hierfür sehen wir in einer schwachen Säurewirkung des Formaldehyds<sup>4)</sup>, die jedenfalls genügt, den erforderlichen Überschuß an Hydroxylionen soweit zu verringern, daß Ausfällung eintritt; Küpensäuren werden ja auch durch die schwache Kohlensäure schon leicht quantitativ ausgefällt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Dr. H. Roth, Z. ang. Ch. 39, 645 [1926].

<sup>2)</sup> Dr. A. Lauterbach, Mellands Textilberichte 1924, S. 752, 817; ferner G. Durst und H. Roth, Mellands Textilberichte 1925, S. 837.

<sup>3)</sup> Dr. H. Roth, Z. ang. Ch. 39, 645 [1926].

<sup>4)</sup> H. u. A. Euler, B. 38, 2551 [1905]; 39, 38 645 [1906]; Auerbach, B. 38, 2833 [1905].

<sup>5)</sup> K. Brass, Z. ang. Ch. 38, 853 [1925].

<sup>2)</sup> Dr. H. Roth, Z. ang. Ch. 39, 645 [1926].

Die Filtration dieser alkalischen Lösung macht jedoch beträchtliche Schwierigkeiten, so daß wir die Filtrierbarkeit noch durch Zusatz von Essigsäure verbesserten. Die Titration wird nun folgendermaßen ausgeführt:

Man läßt 50 ccm Küpe in 30 ccm neutralisierten Formaldehyd einfließen, setzt dann 2 ccm Eisessig zu, filtriert durch ein gewöhnliches Papierfilter die Küpensäuren ab und wäscht gut aus. Das Filtrat wird mit 10 ccm Natriumacetatlösung (250 g Natriumacetat auf 500 ccm Wasser) der etwa 0,1 g Salicylsäure zugefügt wurde, versetzt und auf 60—70° erwärmt. Die heiße Lösung wird dann mit  $\frac{1}{10}$  n-Ferriammoniumsulfatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Der Farbumschlag ist auf 1 bis 2 Tropfen Eisenlösung empfindlich, die Titration also sehr genau. Die Eisenlösung wird hergestellt durch Auflösen von 48,221 g reinstem Ferriammoniumsulfat in 1 l Wasser.

1 Mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  braucht zur Oxydation 2 Mole Ferriammoniumsulfat, folglich entsprechen 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Eisenlösung = 8,706 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

Es wurden verschiedene Beleganalysen ausgeführt, die zeigten, daß es nahezu gleichgültig ist, ob man die alkalische Hydrosulfatlösung mit Eisenüberschüß versetzt und mit eingestellter Hydrosulfatlösung zurücktitriert oder zuerst mit Formaldehyd versetzt und dann bei höherer Temperatur direkt mit der Eisenlösung titriert. Die Differenzen betragen  $\frac{1}{2}$ , bis höchstens 1%. 10 ccm einer alkalischen Hydrosulfatlösung ergaben mit Ferriüberschüß titriert 0,1241 g Hydrosulfit, mit Formaldehyd versetzt und direkt mit Ferrisalz titriert 0,1237 g. Ferner zeigten Haltbarkeitsprüfungen von Hydrosulfit-Formaldehydlösungen erst nach mehrständigem Stehen mit Essigsäure eine geringe Abnahme an Hydrosulfit; es wurden z. B. in einer essigsauren Lösung von Hydrosulfit-Formaldehyd, die in 10 ccm 0,0712 g Hydrosulfit enthielt, nach einständigem offenem Stehen 0,07097 g Hydrosulfit gefunden, ein Fehler, der die Genauigkeit des Verfahrens nicht beeinflußt.

#### Bestimmung des Farbstoffgehaltes.

Die Indanthrenfarben, die chemisch so wenig reaktionsfähig sind, verlocken förmlich zur direkten gewichtsanalytischen Bestimmung, um so mehr, da die Ausfällung durch Ansäuern, Oxydieren usw. leicht vorgenommen werden kann. In der Praxis aber waren ziemliche Schwierigkeiten zu überwinden, die hauptsächlich in der schweren Filtrierbarkeit der sehr feinen Fällungen zu suchen sind. Papierfilter kommen kaum in Betracht, da man entweder die alkalische Lösung filtrieren, oder den sauer ausgefällten Niederschlag mit Lauge auswaschen muß, gegen welche das gewöhnliche Filterpapier sehr empfindlich ist. Farbflotten enthalten, wie aus der oben angegebenen Zusammensetzung hervorgeht, meist Türkischrotöl, das durch Säure mit ausgefällt wird, sich dagegen mit Alkalien auswaschen läßt. Wir erhielten die leichteste Filtrierbarkeit und die genauesten Resultate bei folgendem Verfahren:

Man läßt 100 ccm Küpe in eine Mischung von 30 ccm Ferriammoniumsulfat  $\frac{1}{10}$  n (Herstellung siehe oben), 10 ccm Natriumacetatlösung (250 g Natriumacetat kristallisiert gelöst in 500 ccm Wasser) und 3 ccm Eisessig einlaufen. Nach fünf Minuten ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird auf 70° erhitzt und heiß durch einen Jenenser Glasfiltertiegel<sup>6)</sup> filtriert, wobei die Filtration rasch erfolgen muß. Dann wird fünfmal mit je 30 ccm heißer zweifach normaler Salzsäure, darauf fünfmal mit heißem destilliertem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat muß absolut eisenfrei sein. Dann wird zweimal mit je 30 ccm heißem 8%igem Ammoniak und zweimal mit je 30 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge ausgewaschen. Darauf wird der größte Teil des anhaftenden Ätznatrons mit heißem Wasser entfernt, mit zweifach normaler Salzsäure zweimal nachgespült und zuletzt mit Wassersäurefrei gewaschen. Die Genauigkeit des Verfahrens beruht auf diesem langwierig erscheinenden Waschprozeß, der im Glastiegel jedoch sehr rasch zu beenden ist. Die größten Schwie-

rigkeiten bereitet es, Küpenfarbstoffe in ätzalkalischer Lösung zu filtrieren oder zu waschen, besonders wenn noch Türkischrotöl vorhanden ist. Der Farbstoff wird dadurch leicht kolloidal und läuft durch. Es muß daher zuerst mit Ammoniak gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr schäumt. Bei ungenügendem Auswaschen fallen die Resultate leicht 8—10% zu hoch aus.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde Indanthrenblau RSN durch Auskochen mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser und darauf folgendes Schlämmen gereinigt. Dieser gereinigte Farbstoff wurde darauf quantitativ verküpft und in der Küpe der Farbstoffgehalt bestimmt. Wir erhielten einen Fehler von etwa 2%, der bei solchen Untersuchungen wohl als zulässig bezeichnet werden darf. 100 ccm Küpe, die 100 mg Farbstoff enthalten sollten, ergaben 102,2 mg.

Die Filtration und Bestimmung konnte so bei 100 mg Farbstoff in etwa 2 Stunden vorgenommen werden und gestaltete sich bei geringeren Farbstoffmengen, wie sie am Ende von Färbungen in der Flotte vorhanden sind, noch wesentlich rascher.

Von Hause aus hätten wir einer andern Fällung, die kein Schwermetallsalz hereinbringt, den Vorzug gegeben, doch waren Fällungen in alkalischen Lösungen zu schlecht zu filtrieren und mit andern Fällungsmitteln mußte sehr vorsichtig gearbeitet werden, da die Aussäufung von Schwefel zu befürchten war, die weitere Ungenauigkeiten in das Verfahren gebracht hätte. Mit anderen Fällungsmethoden hatten wir Fehler von 10—14%.

Wir haben noch versucht, den Farbstoffgehalt titrimetrisch zu bestimmen, indem wir 1. den Gesamtreduktionswert der Küpe und 2. den Reduktionswert des Hydrosulfitüberschusses bestimmten; die Differenz ergab den Reduktionswert des vorhandenen Küpenfarbstoffes, aus dem empirisch oder unter Benutzung der Formel des Farbstoffes seine Menge errechnet werden kann. Leider ist das Molekül der Farbstoffe im Verhältnis zum Reduktionswert ein sehr großes, so daß sich die nicht zu vermeidenden Fehler im Resultat multiplizieren und keine allzu-große Genauigkeit des Verfahrens sichern.

#### Bestimmung des vorhandenen freien Ätznatrons.

Störend bei der Titration wirkt das Hydrosulfit, das sich andauernd oxydiert und hierbei unter anderm schweflige Säure bildet, die Alkali binden kann. Man hat daher das gesamte Hydrosulfit mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und mußte hierauf die gebildete Säure in Rechnung stellen. Hierzu wurde das Hydrosulfit für sich bestimmt und so gerechnet, daß 1 Mol Hydrosulfit 2 Mole Natronlauge bindet, also 2 NaOH mehr vorhanden sind, als bei der direkten Titration gefunden wurden. Nach dieser Oxydation etwa noch vorhandenes Sulfit oder Carbonat wurde durch Bariumchlorid entfernt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat titriert.

Die Vorschrift lautet:

Man läßt die Küpe in einen Meßkolben fließen, der mit Bariumchloridlösung und hinreichend Wasserstoffsuperoxyd beschickt wurde, füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates das Ätznatron durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indicator<sup>7)</sup>.

Wir haben eine Kontrolle dieses Verfahrens unter Verwendung von Methylorange und Phenolphthalein als Indicator vorgenommen.

12 ccm Natronlauge 40° Be. wurden zu 1 l Wasser gelöst und davon der NaOH-Gehalt bestimmt. Zur Titration wurden 50 ccm verbraucht. In dem Rest der Lauge von 950 ccm wurden

<sup>6)</sup> Zur Verwendung kamen „Jenenser Glasfiltertiegel“  
3/ < 7

<sup>7)</sup> Dr. A. Lauterbach, Mellands Textilberichte 1924,  
S. 817.

3,8 g Hydrosulfit trocken eingestreut. In dieser hydrosulfithaltigen Lauge wurde der Hydrosulfitgehalt zu 3,22 g pro Liter bestimmt (Ferrimethode). Der Laugengehalt berechnete sich nach Fällung mit Bariumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd wie folgt:

	Methylorange	Phenolphthalein
I. Gramme NaOH pro Ltr. ohne Hydrosulfitzusatz . . . . .	5,11	4,96
II. Gramme NaOH pro Ltr. mit Hydrosulfitzusatz wie oben angegeben titriert . . . . .	2,69	2,60
3,22 g Hydrosulfit = g NaOH . . . . .	1,48	1,48
III. Summe . . . . .	4,17	4,08
Differenz von I. gegen III. . . . .	0,94	0,88

Der Hauptfehler des Verfahrens liegt in der Bildung von Bariumcarbonat in der alkalischen Bariumlösung, wie aus der folgenden Kontrollbestimmung hervorgeht:

20 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge wurden mit 10 ccm einer 3%igen neutralen Sulfitlösung und 10 ccm Bariumchloridlösung versetzt, filtriert und das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$  n HCl und Phenolphthalein zurücktitriert. Es wurden nur 15,90 statt 20,05 ccm Salzsäure verbraucht.

Ein anderer Fehler, der die Kontrolle des ganzen Verfahrens sehr erschwert, liegt darin, daß das handelsübliche Hydrosulfit selbst nur 87% reines Hydrosulfit enthält und in den 13% Rest möglicherweise Bisulfit, das Alkali bindet, vorhanden ist. Außerdem zersetzt sich sofort ein Teil des Hydrosulfits beim Auflösen, der gleichfalls Alkali bindet und selbstverständlich nicht mehr als Hydrosulfit titriert werden kann. Es wird daher die Menge Natronlauge, die durch das Hydrosulfit gebunden wird, zu niedrig bestimmt. Das ganze Verfahren wird weiter kompliziert durch die nötige Bestimmung des Hydrosulfitüberschusses, die weitere Fehlerquellen in das Resultat hineinbringt.

Will man trotzdem das Verfahren benutzen und genauere Resultate erzielen, so empfiehlt es sich, nach dem Zusatz von Bariumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd ohne Filtration direkt zu titrieren (siehe die nachstehende Tab.).

Es ist bekannt, daß Formaldehydhydrosulfit durch schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, in der Kälte nicht zersetzt wird, und wir konnten feststellen, daß die Titration von freiem Alkali mit  $\frac{1}{10}$  normaler Essigsäure durch seine Gegenwart nicht gestört wird. Es ist daher möglich, die Titration des freien Alkalis direkt vorzunehmen, ohne auf den Hydrosulfitgehalt Rücksicht nehmen zu müssen, wenn es gelingt Sulfit zu entfernen, da Natriumsulfit mit Formaldehyd bekanntlich Alkali abspaltet, und daher die Resultate zu hoch ausfallen würden. Zu diesem Zwecke versetzten wir die Küpe mit Bariumchlorid, wodurch in alkalischer Lösung schweflige Säure wie auch Kohlensäure ausfallen, setzten hierauf neutralisierten Formaldehyd in ausreichender Menge zu, um das Hydrosulfit in Sulfoxylat überzuführen und titrierten, ohne zu filtrieren, mit  $\frac{1}{10}$  normaler Essigsäure.

Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt:

20 ccm Küpe werden mit 10 ccm 10%iger Bariumchloridlösung versetzt, 20 ccm Formaldehyd, der mit Lauge und Phenolphthalein genau neutralisiert ist, zugegeben und sofort mit  $\frac{1}{10}$  n-Essigsäure und Phenolphthalein titriert. Der Farbumschlag ist bei nicht zu großen Farbstoffmengen gut zu sehen und erfolgt auf 2–3 Tropfen genau. Bei größeren Farbstoffmengen empfiehlt es sich, die Küpe zu verdünnen und eventuell mit  $\frac{1}{10}$  n-Essigsäure zu titrieren.

Zum Beweis dafür, daß die schweflige Säure vollständig ausgefällt wird, haben wir bei Kontrollanalysen 5 g Natriumsulfit im Liter zugegeben. Die Menge an NaOH wurde dennoch genau gleich gefunden. (Siehe nachstehende Tabelle.)

### Tabelle.

12 ccm Natronlauge 40° Bé, 1 l Wasser.	gefunden g NaOH:
mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und Phenolphthalein titriert . . . . .	4,95
mit $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure und Phenolphthalein titriert . . . . .	5,01
mit Bariumchlorid versetzt, nicht filtriert und mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und Phenolphthalein titriert . . . . .	4,95
mit Bariumchlorid versetzt, nicht filtriert und mit $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure und Phenolphthalein titriert . . . . .	5,01
mit Bariumchlorid und Formaldehyd versetzt, nicht filtriert und mit $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure-Phenolphthalein titriert . . . . .	5,00
mit 5 g neutralem Natriumsulfit, Bariumchlorid und Formaldehyd versetzt, nicht filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert . . . . .	5,01
12 ccm Natronlauge mit Hydrosulfit versetzt (3,22 g Hydrosulfit = 1,475 g NaOH).	
mit Bariumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd versetzt, nicht filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert + 1,475 g NaOH . . . . .	4,703 4,705
mit Bariumchlorid-Formaldehyd versetzt, nicht filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert . . . . .	4,900 4,885
mit Bariumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd versetzt, filtriert und mit Salzsäure-Phenolphthalein titriert + 1,475 g NaOH . . . . .	4,10
mit Bariumchlorid-Formaldehyd versetzt, filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert . . . . .	3,00

### Zusammenfassung.

In Indanthrenküpen wird bestimmt: 1. Die Menge freien Hydrosulfits durch Ausfällung des Farbstoffes mit Formaldehydessigsäure und Titration des Filtrates nach der Ferrimethode. 2. Die Menge des vorhandenen Indanthrenfarbstoffes gewichtsanalytisch durch Ausfällung mit Ferriammoniumsulfat in essigsaurer Lösung und gründlicher saurer oder alkalischer Waschung nach Vorschrift. 3. Die Menge freies Ätnatron durch Ausfällung mit neutralem Bariumchlorid und neutralem Formaldehyd und Titration ohne vorheriges Filtrieren mit Essigsäure und Phenolphthalein als Indicator. [A. 112.]

### Bemerkung zum Aufsatz von F. Henrich: „Über die Methoden der Mikrochemie“.

Von LUDWIG MOSER, Wien.

(Eingeg. 4. Mai 1926)

Im letzten Absatz der Veröffentlichung von F. Henrich<sup>1)</sup> wird behauptet, daß „die mikroanalytischen Methoden noch nicht in die Lehrpläne der Hochschulen aufgenommen worden seien“. Diese Behauptung ist irrig, zum mindesten was die Wiener Technische Hochschule anbelangt, deren Institut für analytische Chemie bereits seit dem Jahre 1919 eine vollständige Einrichtung für das mikrochemische Arbeiten besitzt. Seit dem Jahre 1920 wird regelmäßig von einem Dozenten eine zweistündige, einsemestrige Vorlesung in Verbindung mit einem 5 stündigen, zweisemestrigen Praktikum abgehalten. Diese Vorlesung und die Übungen sind im Vorlesungsverzeichnis der Technischen Hochschule angeführt und erfreuen sich nicht nur eines regen Zuspruches von Seite der Studierenden, sondern sie werden auch sehr gerne von in der Praxis stehenden Chemikern des In- und Auslandes besucht. Für die letzteren wurden bereits einige Male Sonderkurse abgehalten, die dann den besonderen Bedürfnissen angepaßt wurden. Das Interesse der Studentenschaft für diesen Gegenstand zeigt sich auch dadurch, daß bereits einige Dissertationen auf mikroanalytischem Gebiete ausgeführt wurden. Ebenso wird meines Wissens noch an den beiden Grazer Hochschulen fleißig mikroanalytisch gearbeitet, und auch dort sind die entsprechenden Vorlesungen und Übungen in den Studienplänen enthalten. [A. 96.]

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39. 447 [1926].