

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-Wasserstoffsulfoxid 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 Sulfatlösung 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-Wasserstoffsulfoxid 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 Sulfid 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-Wasserstoffsulfoxid versetzt, nicht filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert + 1,475 g NaOH . . . . .	4,708 4,705
mit Bariumchlorid-Formaldehyd versetzt, nicht filtriert und mit Essigsäure-Phenolphthalein titriert . .	4,900 4,885
mit Bariumchlorid-Wasserstoffsulfoxid 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 Ferriammonsulfat in essigsaurer Lösung und gründlicher saurer oder alkalischer Waschung nach Vorschrift. 3. Die Menge freies Ätznatron 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 5stündigen, 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].