

Titration hebt man die Klammer durch einfaches Auseinanderziehen vom Kolben K ab, spült den unteren Teil des Rohres mit Wasser (oder auch Alkohol) ab und kann sofort die Titration im nächsten Kolben beginnen.

Als «Vergleichslösung» verwendet man am einfachsten eine austitrierte Lösung der gleichen Titrationsart. Für Säure-Laugentitrationsen kann man auch eine passende, nach Art einer Urtiterlösung definierte «Pufferlösung» verwenden. Will man Halogene titrieren, so müssen die Elektroden galvanisch versilbert werden, und es muss bei der Herstellung der Diaphragmen natürlich statt des Kaliumchlorids z. B. chlorfreies Kaliumnitrat verwendet werden.

Die praktische Brauchbarkeit der oben beschriebenen gesetzlich geschützten Anordnung wurde von mir zusammen mit anderen Herren des hiesigen Institutes an einer grossen Zahl von Handelsmustern bei der Bestimmung des Säuregehaltes mittels Chinhydrone erprobt. Die Ergebnisse, insbesondere bei der Untersuchung des Weines und der weinsäurehaltigen Rohprodukte werden in einer besonderen Arbeit mitgeteilt werden.

Der Apparat, dessen Handhabung in Wirklichkeit viel einfacher ist, als die hier gegebene Schilderung erkennen lässt, ist bei der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien, 5, Wehrgasse 18, erhältlich.

Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel.

Von

E. Grünsteidl.

Aus dem Laboratorium des technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel, Wien.

[Eingegangen am 28. Januar 1929.]

Zum Nachweis kleinster Mengen von Schwefel oder dessen Verbindungen sind bis jetzt namentlich folgende Methoden vorgeschlagen worden: Die Bestimmung der Krystallform durch Lösen von Substanz in Schwefelkohlenstoff und Abdunsten eines Tropfens auf dem Objektträger¹⁾, Nachweis mit der «Bleiseide», Fällung als Calciumsulfat oder als Cäsiumalaun, nachdem man die Sulfide, Sulfite oder Thiosulfate durch Schmelzen mit Soda-Salpeter oder mittels rauchender Salpetersäure in

¹⁾ Nach J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie (9. Band des Handbuchs der mikroskopischen Technik) Stuttgart 1913.

Sulfate übergeführt hat¹⁾ oder nach F. Emich²⁾ durch Oxydation mit Salpetersäure zu Schwefelsäure in der Capillare und Fällung von Bariumsulfat unter dem Mikroskop, wohl der empfindlichste Schwefelnachweis.

Im folgenden sei eine vorläufige Mitteilung über eine Farbreaktion auf Schwefel gemacht. Sie beruht auf der Überführung des Schwefels durch Kochen mit Alkalilauge in Sulfid, Eindampfen desselben mit Cyankaliumlösung und Nachweis des gebildeten Thiocyanates mit Ferrichlorid. Es gelingt mit dieser Methode nicht nur, elementaren Schwefel, sondern auch gebundenen zu erkennen. So kann man den Schwefel in verschiedenen Sulfiden, in Hornsubstanz, in Eidotter und in Eierteigwaren nachweisen. Es ist z. B. möglich in einem Horngegenstand ohne äusserlich sichtbare Verletzung durch Einhalten in die Reagenzien bei den einzelnen Operationen den Schwefel und somit die Echtheit der Ware nachzuweisen.

Inwieweit anorganisch und organisch gebundener Schwefel nachgewiesen werden kann, ist ebenso wie die Prüfung der Anwendbarkeit der Methode auf die Untersuchung von Eierteigwaren und die Unterscheidung von Viscoseseide von den anderen Kunstseidearten Gegenstand weiterer Versuche.

Der Nachweis wird in folgender Weise vorgenommen:

Man gibt von der zu untersuchenden Substanz einige *mg* auf einen Objektträger aus Opalglas oder in einen kleinen Porzellantiegel und setzt einige Tropfen Natronlauge zu. Es wird dann über einer kleinen Flamme (Mikrobrenner) vorsichtig eingedampft und die Operation nach Zusatz einiger Tropfen 0,1 %iger Cyankaliumlösung wiederholt. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz einer stark verdünnten Ferrichloridlösung ist die Anwesenheit von Schwefel an einer deutlichen Rotfärbung zu erkennen. Zum Ansäuern darf man keine Salzsäure verwenden, da eine zu starke Konzentration derselben die Dissoziation der Ferrichloridmoleküle zurückdrängt und die intensiv gelbe Färbung der undissoziierten FeCl_3 -Moleküle die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend herabsetzt. Als untere Empfindlichkeitsgrenze wurde in einer Versuchsreihe 0,005 *mg* bestimmt.

¹⁾ Nach J. Donau. Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie (9. Band des Handbuchs der mikroskopischen Technik) Stuttgart 1913.

²⁾ Diese Ztschrift. 56, 10 (1917).