

Versuche zum Nachweis und zur Bestimmung von freier Schwefelsäure in Wolltuch

Autor(en): **Philippe, E. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **8 (1917)**

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984300>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

	Eigene Versuche	Tabelle Esbach
Zwetschgen	Spuren	—
Apfel	»	Spuren
Erbsen, getrocknet	nicht nachweisbar	zweifelhaft
Maismehl	»	—
Reis	»	—
Kastanien	»	—
In 1 L Teeaufguss	0,044	—
In 1 L Kaffeeaufguss	0,02	—

Versuche zum Nachweis und zur Bestimmung von freier Schwefelsäure in Wolltuch.

Von E. PHILIPPE.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer).

Die Beantwortung der im Zusammenhange mit einem Streitfalle vom schweizerischen Militärdepartement gestellten Frage, ob für Bekleidungs-zwecke bestimmte Wolltuche infolge von offenbar unzulässiger Behandlung freie Schwefelsäure enthalten und in welchen Mengen, ist weniger einfach, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Es liegt nahe, in einem solchen Falle ein genau abgewogenes oder abgemessenes Stück Tuch mit der Schere zu zerkleinern, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auszuziehen und in den vereinigten und eingeengten Auszügen titrimetrisch oder gravimetrisch die Schwefelsäure zu bestimmen. Verfährt man hierbei massanalytisch, so hat man, abgesehen von verschiedenen anderen Möglichkeiten, zu bedenken, dass neben Schwefelsäure auch andere freie Säuren anwesend sein können. So z. B. Ameisensäure, die allem Anscheine nach in der Textilindustrie gleichfalls zuweilen verwendet wird und bei der Titration der wässerigen Tuchauszüge eine Fehlerquelle im Sinne zu hoher Werte für Schwefelsäure mit sich bringen müsste. Hiervon ganz abgesehen liegt aber die Hauptschwierigkeit, in der genannten Weise zuverlässige Resultate zu erhalten, darin, dass bei solchem Vorgehen die Schwefelsäure gar nicht quantitativ ausgezogen werden kann. Es ist bekannt und hat auch diesmal durch den Versuch bestätigt werden können, dass Wollgewebe, das mit Schwefelsäure behandelt worden ist, diese sehr hartnäckig festhält, so dass sie sich auf dem für die Praxis einfachsten Wege, durch Auswaschen mit Wasser, nicht mehr vollständig entfernen lässt. Bei zwei in dieser Richtung angestellten Versuchen wurde je ein Stück Tuch von 100 cm² Grösse in kleine Teile zerschnitten und 10 mal nacheinander mit je 50 cm³ Wasser in der Wärme extrahiert. In den ohne Nachwaschen durch das

gleiche Filter gegossenen, vereinigten und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeeengten Auszügen wurde die Schwefelsäure nach der Bariumsulfat-Methode bestimmt. Hierbei reagierte auch der letzte Auszug noch deutlich sauer und ergab bei der qualitativen Prüfung eine deutliche Schwefelsäure-Reaktion. Aus der Gesamtmenge der Auszüge wurden im ersten Falle 0,2022 g, im zweiten 0,2080 g BaSO_4 gewonnen, was einer Menge von 8,32 bzw. 8,56 g SO_4 -Ion pro m^2 Tuch entspricht, während auf dem nachher zu beschreibenden Wege durch Extrahieren mit Ammoniakflüssigkeit aus 100 cm^2 Tuch jeweils rund 0,45 g BaSO_4 , entsprechend rund 18,5 g SO_4 -Ion pro m^2 Tuch erhalten werden konnten. Hieraus ergibt sich, dass durch 10-maliges Extrahieren mit je 50 cm^3 Wasser aus 100 m^2 Tuch noch nicht einmal die Hälfte der tatsächlich vorhandenen freien Schwefelsäure ausgewaschen werden konnte.

Eine weitere Schwierigkeit, die nicht übersehen werden darf, wenn es sich darum handelt, freie Schwefelsäure nachzuweisen und zu bestimmen, liegt zunächst einmal in der Möglichkeit des Vorhandenseins präformierter Sulfate, die, wenn sie wasserlöslich sind, beim Ausziehen des Tuches mit Wasser von letzterem aufgenommen werden und bei der Fällung mit Chlorbarium ebenfalls falsche Vorstellungen zu erwecken geeignet sind. Diese Schwierigkeit ist natürlich dadurch nicht zu überwinden, dass man das zur Untersuchung gelangende Tuchstück verascht und in der Asche die Schwefelsäure bestimmt, was ohnehin nur nach Zusatz einer zur Bindung der vorhandenen freien Schwefelsäure in Form eines hitzebeständigen Sulfates geeigneten Base geschehen darf, da sonst die freie Schwefelsäure beim Veraschen entweicht. Ueberdies droht hier noch eine weitere Gefahr, indem beim Verbrennen des Tuches der in der Wolle enthaltene, organisch gebundene Schwefel oxydiert wird und mit dem zur Neutralisation der freien Schwefelsäure nicht verbrauchten Rest der zugesetzten Base eine unerwünschte Menge von Sulfat bilden kann. Mögen somit präformierte Sulfate im Tuche vorhanden sein oder nicht, in jedem Falle werden, wenn bei an sich gewiss richtiger Ueberlegung erst nach Zusatz eines bestimmten Alkali-Ueberschusses verascht worden ist, unrichtige, d. h. zu hohe Werte für Schwefelsäure aus der gravimetrischen Bestimmung des in der Asche enthaltenen Sulfat-Ions ermittelt, wofür dem aus der Wolle stammenden Schwefel die Schuld beizumessen ist. Wurden in 2 Versuchen je 100 cm^2 des in Frage stehenden Tuches zerkleinert, in einer Platinschale mit 25 cm^3 N-Natronlauge versetzt und nach Eindampfen der zugegebenen Flüssigkeitsmenge verascht, so ergab die Bestimmung des Sulfat-Ions in der Asche 0,6888 und 0,7054 g BaSO_4 , was einer Menge von 28,3 und 29,0 g Schwefelsäure (als SO_4 -Ion berechnet) pro m^2 Tuch entspricht. Da das Untersuchungsmaterial, wie man nach später zu beschreibenden Versuchen annehmen durfte, präformierte Sulfate höchstens in einer nicht in Betracht fallenden Menge enthielt und auf die freie Schwefelsäure, wie wir vorausnehmend bereits festgestellt haben, nur rund 18,5 g SO_4 -Ion pro m^2 entfielen, so mussten rund

10 g SO_4 -Ion aus dem Schwefel der Wolle sich gebildet haben. Man würde sich somit in falschen Bahnen bewegen, wollte man in der nach Alkalizusatz erhaltenen Asche des Tuches das Sulfat-Ion bestimmen und hierin einen Massstab für die im Tuche vorhandene freie Schwefelsäure erblicken.

Zur Durchführung der im folgenden beschriebenen Versuche wurden, wie bereits bemerkt worden ist, jeweils 100 cm^2 Tuch verwendet, die mit Hilfe von — sulfatfreier — Schneiderkreide, Lineal und Schere durch Aufzeichnen und Ausschneiden quadratischer Stücke von 10 cm Seitenlänge erhalten worden waren, so genau sich dies auf solche Weise machen liess. Da es von Interesse erschien, auch das Gewicht dieser quadratischen Tuchstücke zu kennen, indem sich hierdurch die Möglichkeit bot, die auf die Flächeneinheit von 1 m^2 bezogenen Resultate der Bestimmungen des Sulfat-Ions auch auf eine Gewichtseinheit zu berechnen, was der Genauigkeit der Ergebnisse zu statten kommen musste, so wurden die ausgeschnittenen Tuchstücke jeweils auch gewogen. Vollkommene Uebereinstimmung der Resultate von Doppelbestimmungen wird man bei einem Material wie Tuch ohnehin kaum erwarten dürfen, da mancherlei Einflüsse einen tatsächlich vorhandenen Gehalt an freier Schwefelsäure an verschiedenen Stellen eines grösseren Musters verändert haben können, selbst wenn der Beweis zu erbringen wäre, dass ursprünglich eine ganz gleichmässige Durchtränkung des Musters mit Säure stattgefunden hatte. Nachstehende Zahlen orientieren über die Gewichte der zu 8 Doppelversuchen benützten Tuchstücke und lassen erkennen, dass hierbei als maximale Gewichts-differenz der Betrag von 0,2914 g sich ergeben hat, oder, in anderer Form ausgedrückt, eine Abweichung vom berechneten Mittelwerte von 5,5294 g um $0,1392 \text{ g} = 2,51\%$ nach oben und $0,1522 \text{ g} = 2,75\%$ nach unten:

I.	1.	5,6686 g	V.	9.	5,4570 g
	2.	5,6518 »		10.	5,5630 »
II.	3.	5,5940 »	VI.	11.	5,4790 »
	4.	5,5474 »		12.	5,4620 »
III.	5.	5,3774 »	VII.	13.	5,6650 »
	6.	5,3798 »		14.	5,5460 »
IV.	7.	5,4918 »	VIII.	15.	5,5790 »
	8.	5,3820 »		16.	5,6280 »

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung handelte es sich nun vorerst einmal darum, festzustellen, ob das Wolltuch präformierte lösliche Sulfate enthielt oder nicht. Diese Frage liess sich zum mindesten mit grosser Wahrscheinlichkeit dadurch verneinen, dass 2 Tuchstücke ohne jeden Zusatz vorsichtig verascht und die Aschen auf Sulfat-Ion verarbeitet wurden. Aus 5,6686 und 5,6518 g Tuch wurden 0,034 und 0,034 g Asche erhalten und hieraus 0,0104 und 0,0102 g BaSO_4 , entsprechend 0,0043 und 0,0042 g oder 0,075 und 0,074% SO_4 -Ion, also eine Menge, die ohne weiteres vernachlässigt werden durfte, und deren Anwesenheit sich vielleicht zu einem zur Färbung des Tuches benützten Farbstoffe (Chromalaun?) in Beziehung bringen liess.

Zur Vermeidung aller dieser Schwierigkeiten musste also ein Weg gefunden werden, der es erlaubte, nur diejenige Menge Sulfat-Ion der Bestimmung zuzuführen, die auf Rechnung anwesender freier Schwefelsäure zu setzen war. Die zuverlässigste Handhabe hierzu würde wahrscheinlich in der Anwendung physikalisch-chemischer Arbeitsweisen gegeben sein; es dürfte aber keineswegs leicht sein, in Anpassung an die besondere Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials eine zum Ziele führende Methodik auszudenken, ganz abgesehen davon, dass nicht alle Untersuchungslaboratorien in der Bestimmung von Wasserstoffionen-Konzentrationen geübt sind. Im vorliegenden Falle wurde versucht, mit den gewöhnlichen analytischen Methoden auszukommen, und da bei mehrfacher Wiederholung der Operation übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden konnten, so darf angenommen werden, dass der begangene Weg sich als brauchbar erwiesen hat. Je 100 cm² Tuch wurden in kleine Stücke zerschnitten und in einem Erlenmeyerkölbchen nach Zusatz eines reichlichen Ueberschusses von Ammoniakflüssigkeit unter häufigem Umschwenken kurze Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde durch ein kleines Filter gegossen und mit kleinen Mengen Wasser bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion nachgewaschen. In den vereinigten Filtraten wurde durch Ausfällen mit Chlorbarium in salzsaurer Lösung das Sulfat-Ion bestimmt. Bei diesem Vorgehen erreicht man, dass die in freiem Zustande mit Wasser aus dem Tuche nicht vollständig ausziehbare Schwefelsäure in Ammoniumsulfat übergeführt wird, in welcher Form sie mit Wasser leicht quantitativ extrahierbar ist. Die Wolle selbst erleidet hierbei keine Veränderung solcher Art, dass eine Einbeziehung von ihr angehörendem Schwefel in die sich abspielenden chemischen Vorgänge zu befürchten ist. Wohl aber werden natürlich etwa vorhandene präformierte und wasserlösliche Sulfate bei diesem Verfahren mitbestimmt werden, weshalb es nötig war, sich über deren Abwesenheit zuvor zu vergewissern. In 4 Versuchen wurden auf diese Weise erhalten aus:

5,5940 g Tuch 0,4508 g BaSO₄ = 18,5 g SO₄-Ion pro m² oder 3,31 Gew. %

5,5474 » » 0,4588 » » = 18,8 » » » » » 3,40 »

5,4570 » » 0,4534 » » = 18,6 » » » » » 3,42 »

5,5630 » » 0,4544 » » = 18,7 » » » » » 3,35 »

Man durfte annehmen, dass an Stelle des Ammoniaks auch Sodalösung dem gleichen Zwecke dienstbar gemacht werden kann. Zwei hiermit angestellte Versuche, deren Wiederholung aus Mangel an Untersuchungsmaterial nicht möglich war, befriedigten jedoch in mehrfacher Hinsicht, nicht zuletzt auch in den erhaltenen Resultaten, weit weniger als bei Verwendung von Ammoniak.

Das letzte zur Verfügung stehende Material wurde dazu benützt, um zu prüfen, ob sich nicht eine Vereinfachung der Bestimmung der freien Schwefelsäure dadurch erreichen liess, dass das zerkleinerte Tuchstück von 100 cm² Grösse mit einer genau abgemessenen Menge Ammoniak von be-

kanter Konzentration (zugesetzt wurden 25 cm³ N-Ammoniak, welche zur Bindung von 1,20 g SO₄-Ion genügt hätten) behandelt, nach Abfiltrieren sowie genügendem Auswaschen in den vereinigten Filtraten der Ueberschuss an Ammoniak zurücktitriert und hieraus der Gehalt des Tuches an freier Schwefelsäure berechnet wurde. Die vier Versuche, in denen auf diese Weise die gestellte Frage beantwortet werden sollte, lieferten aber nicht die erwarteten Ergebnisse. Nachträglich wurde dann bei den beiden letzten dieser vier Versuche in den (mit Salzsäure) austitrierten Filtraten das Sulfat-Ion bestimmt, wobei sich Mengen von 18,0 und 17,8 g pro m² oder 3,22 und 3,17 Gew. % ergaben, also Werte, die mit den durch Ausziehen mit Ammoniak vorher erhaltenen recht gut übereinstimmten.

Alcool et Extrait dans la Bière.

Tables de réduction des valeurs g dans 100 cm³ (% p. v.) en valeurs g dans 100 g (% p. p.)¹⁾.

Par Dr P. BALAVOINE, Chimiste au Laboratoire cantonal de Genève.

Les présentes tables de réduction sont destinées à obtenir rapidement les valeurs correspondantes, pour une bière de densité connue, de l'alcool et de l'extrait exprimées en g dans 100 g (p. p.) en partant des valeurs connues exprimées en g dans 100 cm³ (p. v.) et vice-versa.

Ces calculs de réduction, soit division par la densité, toujours fastidieux, voire même une cause d'erreur, sont rendus nécessaires par le mode opératoire du Manuel suisse des denrées alimentaires, 3^{me} édition. En effet, la détermination de l'alcool et de l'extrait se fait sur des quantités mesurées en volume. Les résultats obtenus en g dans 100 cm³ (% p. v.) doivent être alors exprimés en g dans 100 g (% p. p.) par division par la densité. C'est ce calcul que ces tables permettent d'éviter.

<i>Exemple:</i>	Densité	1,0123
	Alcool	% p. v. 2,39
	Extrait	% p. v. 3,72

Il résulte de la lecture dans la colonne densité 1,0120 qu'il suffit de soustraire à l'alcool 0,03 et à l'extrait 0,05 pour obtenir les valeurs:

	Alcool	% p. p. 2,36
	Extrait	% p. p. 3,65

Vu la récente décision du Conseil fédéral, réduisant la limite inférieure de l'extrait primitif à 8%, il a été nécessaire d'étendre ces tables à des valeurs anormalement faibles. Eventuellement la table «alcool» peut servir pour des cas d'extraits encore plus faibles, et réciproquement.

¹⁾ p. p. = poids poids; p. v. = poids volume.